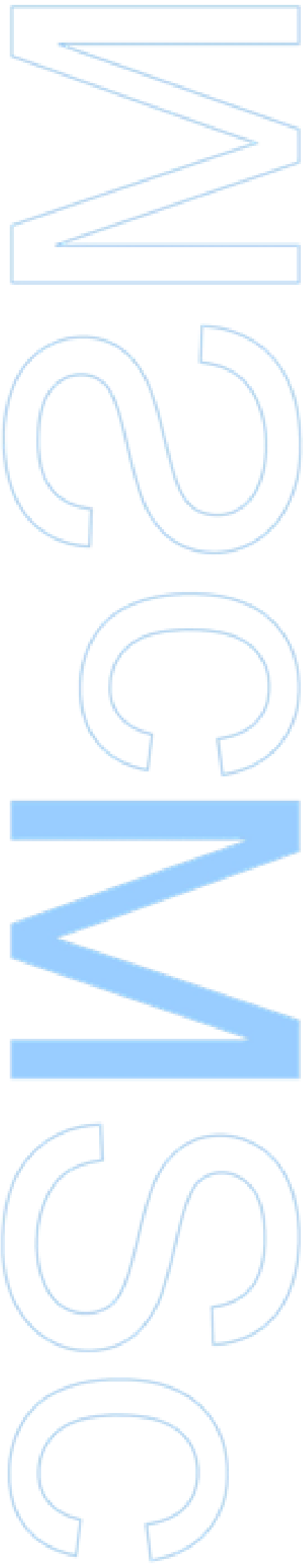
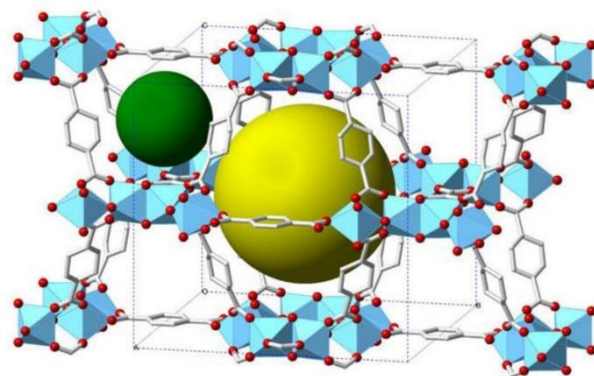


Materiais baseados em redes metalo-orgânicas para processos catalíticos sustentáveis

Alexandre Manuel Rodrigues Viana
Dissertação de Mestrado apresentada à
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em
Química
2019





Materiais baseados em redes metal-orgânicas para processos catalíticos sustentáveis

Alexandre Manuel Rodrigues Viana

Mestrado em Química

Departamento, de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

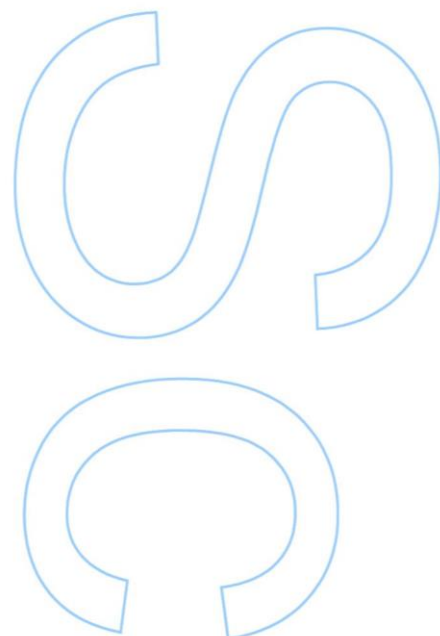
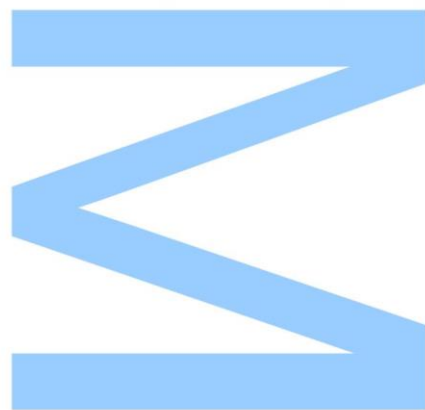
2019

Orientador

Luís Miguel Ribeiro, Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Luís Cunha Silva, Investigador Auxiliar, REQUIMTE/LAQV

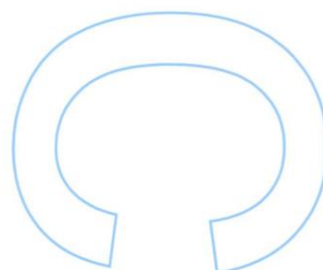
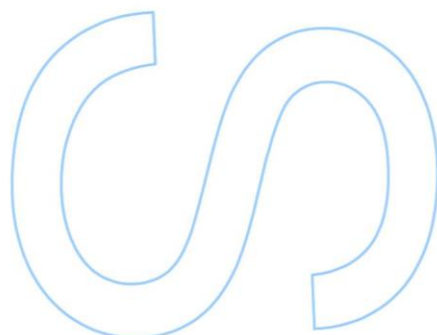
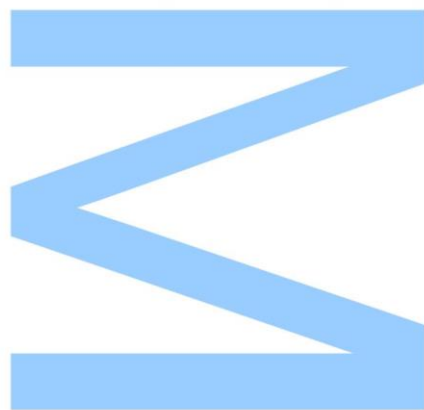




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís Miguel Ribeiro, meu orientador, pela oportunidade e disponibilidade;

Ao Doutor Luís Cunha Silva, meu coorientador, pela dedicação, acompanhamento e confiança;

À Doutora Salete Balula, à Doutora Fátima Mirante e ao Doutor Carlos Granadeiro, pela disponibilidade e apoio;

A todas e todos os meus colegas de laboratório, pela companhia e boa disposição;

Aos meus familiares e amigos, pelo resto.

O trabalho experimental que levou à preparação desta dissertação foi suportado pela Unidade de investigação REQUIMTE / LAQV, (Ref. UID/QUI/50006/2013) e pelo projeto de investigação GlyGold (Ref. PTDC/CTM-CTM/31983/2017) financiados por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia / Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior e cofinanciado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional) no âmbito do programa PT2020.



Resumo

A dessulfurização oxidativa (ODS) é um dos métodos mais sustentáveis e promissores para a dessulfurização de combustíveis, indo ao encontro da necessidade de diminuição das emissões de enxofre que resultam da sua combustão. Naturalmente, a utilização de catalisadores adequados é vital para a viabilização das reações de ODS.

Os polioxometalatos (POMs) são polioxoaniões metálicos, reconhecidos pelo seu elevado potencial para a catálise de várias reações de oxidação, entre as quais as reações de ODS. A sua heterogeneização, conseguida através da sua imobilização em materiais de suporte adequados, é uma estratégia que permite ultrapassar as desvantagens enquanto catalisadores homogêneos. As redes metalo-orgânicas (MOFs) são materiais formados por centros metálicos coordenados por ligandos orgânicos, reconhecidos pela enorme variedade estrutural, interessantes propriedades e vasto leque de aplicações, de entre elas a catálise heterogênea. Para além da atividade catalítica intrínseca que possam oferecer, os MOFs podem ser aplicados como estruturas hospedeiras da espécie realmente ativa em catálise.

Nesse sentido, estudou-se a incorporação de vários compostos derivados do POM $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (PMo_{12}), nomeadamente o $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Na}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{bmIm}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ e $\text{bPy}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ (bmIm = 1-butil-3-metilimidazol e bPy = 1-butilpiridínio) em MOFs porosos: $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_6]$, ZIF-8 $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2]$ e ZIF-67 $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2]$. Recorreu-se a diferentes métodos e estratégias de preparação e garantiu-se a síntese de diferentes famílias de materiais compósitos ($\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$) que foram caracterizados por vários métodos de análise estrutural, incluindo PXRD, FTIR-ATR, SEM/EDS, TGA e ICP-OES.

Avaliou-se o desempenho dos materiais como catalisadores heterogêneos em processos de ODS de um combustível modelo, constituído por um grupo de compostos de enxofre de difícil remoção e representativos da composição de um combustível real (benzotiofeno e derivados do dibenzotiofeno). Os compósitos do tipo $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ destacaram-se pela sua atividade catalítica promissora e elevado potencial de reciclabilidade. Estes asseguraram desempenhos médios de dessulfurização do combustível modelo acima dos 90 %. O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ manteve a sua atividade catalítica por dez ciclos catalíticos subsequentes e garantiu um desempenho relevante para a dessulfurização de uma amostra de combustível real.

Por último, efetuaram-se estudos e tentativas preliminares para a preparação de catalisadores baseados no aumento da complexidade deste tipo de materiais, pela

conjugação de diferentes MOFs e pela combinação dos compósitos descritos com materiais mesoporosos.

Palavras-chave:

polioxometalatos, redes metalo-orgânicas, dessulfurização oxidativa, catálise heterogénea.

Abstract

Oxidative desulfurization (ODS) is a promising sustainable and cost-effective method for the deep desulfurization of fuels, according to the urgency of the reduction of sulfur emissions resulting from fuel combustion. Obviously, the use of adequate catalysts is of crucial importance for the viability and potential applicability of ODS process.

Polyoxometalates (POMs) are metallic polyoxoanions known for their great potential as catalysts in many oxidation reactions, including ODS reactions. The heterogenization of POMs, by their immobilization on adequate support materials, is an effective strategy to overcome potential disadvantages associated with homogeneous catalysts. Metal-organic frameworks (MOFs) are crystalline materials built upon metal centres coordinated with organic ligands, and recognized by their structural diversity, interesting properties and potential application in many areas, namely heterogeneous catalysis. Besides the intrinsic catalytic activity MOF can present, they can be further applied as support materials for other active species.

In this research work, the incorporation of POM $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$ (PMo_{12}), namely $\text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{Na}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$, $\text{bmIm}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ and $\text{bPy}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ (bmIm = 1-butyl-3-methylimidazolium and bPy = 1-butylpyridinium) on selected MOFs - $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)_6]$, ZIF-8 $[\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2]$ and ZIF-67 $[\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2]$ - was studied. Different synthesis strategies and methods were investigated to prepare distinct composite materials families ($\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$ and $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$), which were characterized by a myriad of structural analysis methods, including PXRD, FTIR-ATR, SEM/EDS, TGA and ICP-OES.

The performance of the prepared materials as heterogeneous catalysts in ODS processes was assessed on over a model fuel, composed by a group of refractory sulfur containing compounds and representative of the real fuel composition (benzothiophene and dibenzothiophene derivatives). $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ composites stood out for their promising catalytic activity and potential for recyclability. Notably, this type of materials achieved total desulfurization higher than 90 %. In particular, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ was applied for ten subsequent catalytic cycles without losing catalytic activity and also revealed relevant desulfurization capability on a real fuel sample.

Preliminary attempts for the preparation of catalysts based on increased structural complexity were taken through the combination of different MOFs and the conjugation of the described composites with mesoporous materials.

Keywords: polyoxometalates, metal-organic frameworks, oxidative desulfurization, heterogeneous catalysis.

Índice geral

Agradecimentos	II
Resumo.....	IV
Abstract.....	VI
Índice geral	VIII
Índice de figuras.....	XII
Índice de tabelas	XVIII
Lista de abreviaturas.....	XIX
1. Contextualização Científica	1
1.1. Nota Introdutória.....	3
1.2. A catálise heterogénea.....	5
1.3. Polímeros de coordenação.....	8
1.4. Redes metalo-orgânicas.....	11
1.4.1. Síntese e modificação de MOFs	13
1.4.2. Potencial dos MOFs em catálise	17
1.5. Objetivos do trabalho.....	19
1.6. Referências Bibliográficas	20
2. Dessulfurização oxidativa: obtenção de combustíveis sustentáveis	25
Resumo.....	26
2.1. Breve contextualização	27
2.2. Polioxometalatos: espécies ativas em catálise de ODS.....	29
2.3. PMo_{12} na catálise de ODS.....	31
2.4. Apreciação dos resultados obtidos e ponto de partida.....	35
2.5. Referências Bibliográficas	36
3. Catalisadores baseados em NH_2-MIL-125	39
Resumo.....	40
3.1. Breve contextualização	41
3.2. Síntese e caracterização do NH_2 -MIL-125.....	43
3.3. Síntese e caracterização das amostras $\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2$ -MIL-125	47

H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125.....	47
Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125.....	52
3.4. Desempenho catalítico do NH ₂ -MIL-125 e dos compósitos derivados	55
NH ₂ -MIL-125	55
Materiais compósitos derivados.....	57
3.5. Apreciação dos resultados obtidos.....	58
3.6. Referências Bibliográficas	59
4. Catalisadores baseados em ZIFs.....	61
Resumo.....	62
4.1. Breve contextualização	63
4.2. Materiais derivados do ZIF-67	66
4.2.1. Síntese e caracterização do ZIF-67	66
4.2.2. Síntese e caracterização dos compósitos PMo ₁₂ @ZIF-67	69
4.2.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-67 e PMo ₁₂ @ZIF-67	72
4.3. Materiais derivados do ZIF-8.....	75
4.3.1. Síntese e caracterização do ZIF-8	75
4.3.2. Síntese e caracterização dos compósitos PMo ₁₂ @ZIF-8	80
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8	80
Na ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8	86
bmlm ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8 e bPy ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8.....	88
4.3.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-8 e PMo ₁₂ @ZIF-8	91
Testes de aperfeiçoamento dos catalisadores.....	95
4.4. Apreciação dos resultados obtidos.....	102
4.5. Referências Bibliográficas	104
5. Outras estratégias de preparação de catalisadores heterogéneos.....	107
Resumo	108
5.1. Breve contextualização	109
5.2. Materiais compósitos por combinação de POM@ZIFs e NH ₂ -MIL-125.....	109
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8@NH ₂ -MIL-125.....	109

H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-67@NH ₂ MIL-125	113
5.3. Materiais compósitos derivados de POM@ZIFs e SBA-15	116
5.4. Apreciação dos resultados obtidos	119
5.5. Referências Bibliográficas	120
6. Considerações finais e perspectivas de futuro	121
7. Secção experimental	125
7.1. Materiais, reagentes e solventes	128
7.2. Procedimentos experimentais de síntese	128
7.2.1. Preparação de derivados do PMo ₁₂	128
bPy ₃ PMo ₁₂ e bmlm ₃ PMo ₁₂	128
7.2.2. Preparação do NH ₂ -MIL-125 e materiais seus derivados	129
NH ₂ -MIL-125	129
H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(is)	129
H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(A) e (B)	129
Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(A) a (C)	129
7.2.3. Preparação do ZIF-67 e seus materiais derivados	130
ZIF-67	130
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-67(A) a (C)	130
7.2.4. Preparação do ZIF-8 e materiais seus derivados	130
ZIF-8	130
ZIF-8-MW	131
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8(A) a (H)	131
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8-MW	131
Na ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8(A) a (C)	132
Bpy ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8 e bmlm ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8	132
7.2.5. Preparação de outros materiais	132
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8@NH ₂ -MIL-125(A) a (C)	132
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-6@NH ₂ -MIL-125(A) e (B)	132
SBA-15	132

H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8@SBA-15(A).....	133
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8@SBA-15(B).....	133
7.3. Processo de dessulfurização oxidativa.....	134
7.4. Técnicas de caracterização e instrumentação	134
Difração de raio-X de pós (PXRD).....	134
Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)	135
Microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS).....	135
Análise termogravimétrica (TGA)	136
Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	136
Ressonância magnética nuclear (RMN)	136
Cromatografia gasosa (GC)	136
Espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-X (EDXFS) ...	137
7.5. Referências bibliográficas	138
Anexos.....	139
A1. Síntese e caracterização de derivados de PMo ₁₂	139
A2. Perfis cinéticos de reações catalíticas.....	140
A3. Síntese e caracterização do SBA-15.....	141
A4. Referências Bibliográficas.....	144

Índice de figuras

Figura 1.1. Ilustração da influência do catalisador na diminuição da energia de ativação de uma determinada reação.	3
Figura 1.2. Exemplo da estrutura e do sistema microporoso de quatro zeólitos (por ordem descendente: faujasite, ZSM-12, ZSM-5, ZSM-22).	6
Figura. 1.3. Representação esquemática da dimensionalidade dos PCs construídos a partir de centros metálicos e ligandos orgânicos.	8
Figura 1.4. Representação da estrutura de rede (direita) e da unidade de construção (centro) de diferentes MOFs conseguidos a partir da combinação de diferentes metais e ligandos orgânicos (esquerda).	12
Figura 1.5. Exemplo da influência da seleção de um determinado conjunto de unidades de construção na estrutura do MOF.	13
Figura 1.6. Diferentes métodos de síntese para a obtenção de MOFs (esquerda) e a frequência com que são relatados na literatura (direita).	14
Figura 1.7. Exemplo da variedade de ligandos orgânicos elegíveis para a construção de diferentes MOFs.	15
Figura 1.8. Representação de diferentes estratégias de PSM: funcionalização covalente dos ligandos (acima), modificação dos centros metálicos (centro) e desproteção dos ligandos (abaixo). [62]	17
Figura 2.1. Representação esquemática de um processo de ODS no qual derivados de benzotiofenos são convertidos nos correspondentes sulfóxidos e sulfonas por oxidação. ...	28
Figura 2.2. Representação de um isopolianião (Linqvist) e de um heteropolianião (Keggin).	29
Figura 2.3. Representação do arranjo atômico (esquerda) e poliédrico (direita) de um POM de Keggin.	30
Figura 2.4. Conjunto das espécies utilizadas na preparação do OM: (a) 1-BT, (b) DBT, (c) 4-MDBT e (d) 4,6-DMDBT.	31
Figura 2.5. Perfil cinético dos ensaios de extração (acima) para os sistemas OM/MeCN (preto) e OM/bmlmPF ₆ (vermelho) e correspondente evolução da concentração das espécies no OM (à direita e à esquerda, respetivamente).	32
Figura 2.6. Evolução das reações catalíticas de ODS no intervalo de três horas, conduzidas com H ₃ PMo ₁₂ (acima à esquerda), Na ₃ PMo ₁₂ (acima à direita), bmlm ₃ PMo ₁₂ (abaixo à esquerda) e bPy ₃ PMo ₁₂ (abaixo à direita), utilizando como solvente de extração o MeCN (preto) ou o bmlmPF ₆ (vermelho).	33
Figura 2.7. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo H ₃ PMo ₁₂ com recurso a MeCN (esquerda) ou bmlmPF ₆ (direita) como solventes de extração.	34
Figura 2.8. Sistematização dos resultados obtidos nas reações catalisadas pelos derivados de PMo ₁₂	35
Figura 3.1. Ilustração da estrutura dos MOFs MIL-125 e NH ₂ -MIL-125.	41
Figura 3.2. Ilustrações de alta resolução das diferentes morfologias possíveis de obter para o NH ₂ -MIL-125, a partir da exploração dos seus parâmetros de síntese.	42
Figura 3.3. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de NH ₂ -MIL-125, acompanhado do espectro correspondente ao ligando NH ₂ -BDC, no intervalo de 400 a 1800 cm ⁻¹	43
Figura 3.4. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para a amostra NH ₂ -MIL-125, no intervalo entre 5 e 30 °, acompanhado da atribuição dos índices de Miller aos correspondentes picos de difração.	44

Figura 3.5. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para o NH ₂ -MIL-125.	46
Figura 3.6. Imagens de alta resolução captadas para o NH ₂ -MIL-125 por SEM, a par da representação gráfica da respetiva análise de EDS.	46
Figura 3.7. Representação do espectro vibracional do H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(is) (vermelho) no intervalo de 400 a 1800 cm ⁻¹ , acompanhado do espectro vibracional do NH ₂ -MIL-125 (preto).	48
Figura 3.8. Resultados da análise de PXRD para a amostra H ₃ PMo ₁₂ NH ₂ -MIL-125(is), acompanhados do perfil de difração do NH ₂ -MIL-125, representados no intervalo de 5 a 30 °.	48
Figura 3.9. Imagens de alta resolução captadas por SEM para o H ₃ PMo ₁₂ -NH ₂ -MIL-125(is), acompanhadas dos respetivos espectros de EDS.	49
Figura 3.10. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos para as amostras H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(A) (vermelho) e H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(B) (azul), acompanhados dos espectros correspondentes ao NH ₂ -MIL-125 (preto) e H ₃ PMo ₁₂ (verde), obtidos por FTIR-ATR e apresentados no intervalo de 400 a 1800 cm ⁻¹	49
Figura 3.11. Perfis de difração das amostras H ₃ PMo ₁₂ -NH ₂ -MIL-125(A) (vermelho) e H ₃ PMo ₁₂ -NH ₂ -MIL-125(B) (azul) comparados com o obtido para o NH ₂ -MIL-125 (preto).	51
Figura 3.12. Imagens de alta resolução captadas para as amostras H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125 (A) (esquerda) e H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125 (B) (direita) através de análises de SEM.	51
Figura 3.13. Espectros vibracionais recolhidos para as amostras Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125 (A) (vermelho), Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(B) (azul escuro), Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(C) (verde), acompanhadas dos espectros do NH ₂ -MIL-125 (preto) e do Na ₃ PMo ₁₂ (azul claro), obtidos por FTIR-ATR e representados no intervalo ente 400 a 1800 cm ⁻¹	52
Figura 3.14. Difrátogramas obtidos por PXRD para as amostras Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(A) (vermelho), Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(B) (azul escuro) e Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(C) (verde), acompanhados dos difratogramas do NH ₂ -MIL-125 (preto) e Na ₃ PMo ₁₂ (azul claro), no intervalo de 5 a 30 °.	53
Figura 3.15. Micrografias obtidas por SEM para as amostras Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(A) (esquerda) e Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(B) (direita), acompanhadas dos respetivos espectros de EDS.	54
Figura 3.16. Evolução da reação de ODS catalisada pelo NH ₂ -MIL-125 (esquerda) e da concentração de cada espécie (direita) ao longo de 4 h.	55
Figura 3.17. Representação do difratograma obtido por PXRD para o NH ₂ -MIL-125-AC (vermelho) acompanhado do correspondente ao NH ₂ -MIL-125 (preto), no intervalo de 5 a 30 °.	56
Figura 3.18. Micrografia obtida por SEM para o NH ₂ -MIL-125-AC, acompanhada da correspondente ao material original e dos respetivos espectros de EDS.	56
Figura 3.19. Resultados do ensaio catalítico efetuado com a amostra Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125(B).	57
Figura 4.1. Representação da estrutura do ZIF-8 (esquerda) e ZIF-67 (direita)..	64
Figura 4.2. Representação gráfica do espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para o ZIF-67, acompanhado do espectro do 2-mlm, no intervalo de 400 a 1800 cm ⁻¹	66
Figura 4.3. Difrátograma obtido por PXRD para a amostra ZIF-67, representado no intervalo de 5 a 30 °.	67
Figura 4.4. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de ZIF-67, acompanhadas do correspondente espectro de EDS.	68
Figura 4.5. Perfil termogravimétrico obtido por análise de TGA para o ZIF-67 isolado, no intervalo de temperaturas de 20 a 800 °C.	68

Figura 4.6. Representação dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(A)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(B)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao ZIF-67 (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .	70
Figura 4.7. Representação gráfica dos difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(A)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(B)}$ (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ (verde), e do difratograma correspondente ao ZIF-67 (preto), no intervalo de 5 a 30 °.	70
Figura 4.8. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(A)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ (direita), e correspondentes resultados das análises de EDS.	71
Figura 4.9. Imagem de alta resolução captada por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$, acompanhada dos espectros de EDS obtidos para as diferentes partículas observadas.	72
Figura 4.10. Resultados da catálise de reações de ODS pelo ZIF-67 e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$, no final de 4 h de reação.	72
Figura 4.11. Difratogramas obtidos por PXRD para as amostras ZIF-67-AC (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)-AC}$ (verde), e para os materiais originais, no intervalo de 5 a 30 °.	74
Figura 4.12. Micrografias captadas por SEM para a amostra ZIF-67-AC (direita), acompanhada da micrografia correspondente ao material original (esquerda) e correspondentes espectros de EDS.	74
Figura 4.13. Representação gráfica do espectro vibracional obtido por FTIR-ATR para o ZIF-8 (preto), acompanhado do espectro vibracional do 2-mlm (vermelho), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .	75
Figura 4.14. Representação do difratograma obtido por PXRD para o ZIF-8, e respetiva correspondência entre os picos de difração registados e os correspondentes índices de Miller.	76
Figura 4.15. Perfil termogravimétrico obtido da análise de TGA para a amostra ZIF-8 isolada, no intervalo de temperatura entre 20 e 800 °C.	77
Figura 4.16. Imagens de alta resolução captadas por SEM para o ZIF-8 (20000x, à esquerda, e 200000x, à direita), acompanhadas do correspondente espectro de EDS.	78
Figura 4.17. Representação gráfica do espectro vibracional obtido por FTIR-ATR para a amostra ZIF-8-MW, e do espectro correspondente ao ZIF-8, no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .	79
Figura 4.18. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para a amostra ZIF-8-MW, acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8, no intervalo entre 5 e 30 °.	79
Figura 4.19. Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8-MW (à direita e ao centro) e respetivo espectro de EDS e por uma micrografia obtida para o ZIF-8 (esquerda).	80
Figura 4.20. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} .	81
Figura. 4.21. Difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), em conjunto com o difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo de 5 a 30 °.	82
Figura 4.22. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e respetivos espectros de EDS.	82
Figura 4.23. Espectros vibracionais obtidos por FTIR-ATR para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8-MW}$, e espectro correspondente ao ZIF-8-MW, representados no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .	84

- Figura 4.24. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8-MW}$ (vermelho), acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8-MW (preto), no intervalo entre 5 e 30 °. 85
- Figura 4.25. Micrografias obtidas por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8-MW}$ (à direita e ao centro), em conjunto com o respetivo espectro de EDS e a micrografia correspondente ao ZIF-8-MW (esquerda). 85
- Figura 4.26. Representação gráfica dos espectros vibracionais do $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul escuro) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e ao $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} 87
- Figura 4.27. Representação gráfica dos perfis de difração das amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), acompanhados do difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo de 5 a 30 °. 87
- Figura 4.28. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (esquerda) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (centro), em conjunto com a micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS. 88
- Figura 4.29. Representação gráfica dos espectros vibracionais das amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (vermelho) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (azul escuro), em conjunto com os espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto), $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ (verde) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} 89
- Figura 4.30. Representação gráfica dos perfis de difração obtidos por PXRD das amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (vermelho) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (azul), acompanhadas do perfil correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo entre 5 e 30 °. 89
- Figura 4.31. Micrografias captadas por SEM para as amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (esquerda) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS. 90
- Figura 4.32. Resultados obtidos nos testes catalíticos conduzidos com ZIF-8, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$, $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, ao final de 4 h de reação. 91
- Figura 4.33. Comparação entre os perfis de difração do ZIF-8 (preto) e do ZIF-8-AC (vermelho), obtidos por PXRD e representados no intervalo de 5 a 30 °. 92
- Figura 4.34. Resultados registados para os dez ciclos catalíticos consecutivos realizados com o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ 93
- Figura 4.35. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)-AC}$ (vermelho), acompanhado dos espectros do material de partida (preto) e do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (verde), no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} 93
- Figura 4.36. Difratograma obtido por PXRD para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)-AC}$ (vermelho), em conjunto com os correspondentes ao material de partida (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul), no intervalo de 5 a 50 °. 94
- Figura 4.37. Imagens de alta resolução obtidas por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)-AC}$, acompanhadas de uma micrografia correspondente ao material de partida (direita) e correspondentes espectros de EDS. 95
- Figura 4.38. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(D)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(E)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)}$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} 96
- Figura 4.39. Representação gráfica dos perfis de difração obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(D)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(E)}$ (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)}$ (verde) e do difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), na região de 5 a 30 °. 96

Figura 4.40. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(D)$ (esquerda) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(F)$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS.	97
Figura 4.41. Desempenho catalítico do $H_3PMo_{12}@ZIF-8(F)$ no final de 4 h de reação e em dois ciclos catalíticos subsequentes.	98
Figura 4.42. Representação do difratograma obtido por PXRD para o $H_3PMo_{12}@ZIF-8(F)-AC$ (vermelho), em conjunto com os correspondentes ao material de partida (preto) e ao $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)-AC$ (azul), no intervalo de 5 a 50 °.	99
Figura 4.43. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (azul escuro), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (vermelho) e H_3PMo_{12} (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1}	100
Figura 4.44. Representação gráfica dos difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (azul) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (verde), acompanhados dos difratogramas correspondentes ao XIF-8 (preto) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 °.	100
Figura 4.45. Imagens de alta resolução captadas por SEM para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (esquerda) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (centro), e da micrografia de ampliação correspondente do $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (direita) e dos respetivos espectros de EDS.	100
Figura 4.46. Desempenho catalítico das amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$, no final de 4 h de reação.	101
Figura 5.1. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(A)$ (azul escuro), $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(B)$ (verde) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(C)$ (azul claro), acompanhados dos espectros correspondentes ao $NH_2-MIL-125$ (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(B)$ (vermelho) e H_3PMo_{12} (magenta), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1}	110
Figura 5.2. Difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(A)$ (azul escuro), $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(B)$ (verde) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(C)$ (azul claro), em conjunto com os espectros correspondentes ao $NH_2-MIL-125$ (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(B)$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 °.	111
Figura 5.3. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(A)$ (esquerda) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(B)$ (direita), acompanhadas dos correspondentes espectros de EDS.	112
Figura 5.4. Resultados da análise de SEM/EDS efetuada para a amostra $H_3PMo_{12}@ZIF-8@NH_2-MIL-125(C)$	112
Figura 5.5. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(A)$ (azul escuro) e $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(B)$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao $NH_2-MIL-125$ (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-67(C)$ (vermelho) e H_3PMo_{12} (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} . .	114
Figura 5.6. Difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(A)$ (azul escuro) e $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(B)$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao $NH_2-MIL-125$ (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-67(C)$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 °.	115
Figura 5.7. Imagens de alta resolução obtidas por SEM para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(A)$ (esquerda, em baixo) e $H_3PMo_{12}@ZIF-67@NH_2-MIL-125(B)$ (acima e à direita), acompanhadas dos correspondentes espectros de EDS.	115
Figura 5.8. Ilustração da estrutura mesoporosa do SBA-15, adaptada a partir de [7].	117
Figura 5.9. Micrografias obtidas por SEM para a amostra $H_3PMo_{12}@ZIF-8@SBA-15(A)$ e respetivos resultados das análises de EDS.	117
Figura 5.10. Micrografia obtida por SEM para a amostra $H_3PMo_{12}@ZIF-8@SBA-15(B)$. .	118

Figura A1.1. Representação gráfica dos espectros vibracionais do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (preto), $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ (vermelho) e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (azul), obtidos por FTIR-ATR e apresentados no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}	139
Figura A1.2. Representação gráfica dos espectros de ^{31}P RMN do $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ (direita) e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (esquerda).	140
Figura A2.1. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ com utilizando MeCN (esquerda) ou bmlmPF_6 (direita) como solventes de extração.....	140
Figura A2.2. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ usando a MeCN (esquerda) ou bmlmPF_6 (direita) como solventes de extração.....	140
Figura A2.3. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ com recurso a MeCN (esquerda) ou bmlmPF_6 (direita) como solventes de extração.....	141
Figura A3.1. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra SBA-15, apresentado no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1}	142
Figura A3.2. Perfil de difração obtido por PXRD para a mostra SBA-15, no intervalo de 0,3 a 5 °.	142
Figura A3.3. Micrografias obtidas por SEM para a amostra SBA-15, acompanhadas do resultado da respetiva análise de EDS.	143

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Resultados obtidos nos diferentes ensaios catalíticos realizados com os derivados de PMo_{12}	33
Tabela 3.1. Bandas características do espectro de infravermelho do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e sua correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa correspondentes.....	44
Tabela 3.2. Correspondência entre os picos de difração registados para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e os respetivos índices de Miller.	45
Tabela 4.1. Bandas características do espectro de infravermelho do ZIF-67, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.....	67
Tabela 4.2.: Correspondência entre os picos de difração registados para o ZIF-67 e os respetivos índices de Miller.....	67
Tabela 4.3.: Bandas características do espectro de infravermelho do ZIF-8, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.....	76
Tabela 4.4.: Correspondência entre os picos de difração registados para o ZIF-8 e os respetivos índices de Miller.....	77
Tabela A3.1.: Bandas características do espectro de infravermelho do SBA-15, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.....	142
Tabela A3.2.: Correspondência entre os picos de difração registados para o ZIF-67 e os respetivos índices de Miller.....	143

Lista de abreviaturas

1D: unidimensional

2D: bidimensional

2-mIm : 2-metilimidazol

3D: tridimensional

BDC: ácido benzeno-1,4-dicarboxílico

bmImPF₆: hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol

bmImBF₄: tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol

bPy: 1-butilpiridínio

DMF: dimetilformamida

EDS: espectroscopia de energia dispersiva de raio-X

EDXFS: espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-X

EtOH: etanol

FTIR-ATR: espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada

GC: cromatografia gasosa

GR: gásóleo real

HDS: hidrodessulfurização

ICP-OES: espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

Im: imidazolato

MeCN: acetonitrilo

MeOH: metanol

MOF: rede metalo-orgânica, *metal-organic framework*

OM: óleo modelo

ODS: dessulfurização oxidativa, *oxidative desulfurization*

PC: polímero de coordenação,

POM: polioxometalato

PSM: modificação pós-síntese, *post synthetic modification*

PXRD: difração de raio-X de pós

RMN: ressonância magnética nuclear

SBU: unidade de construção secundária, *secondary building unit*

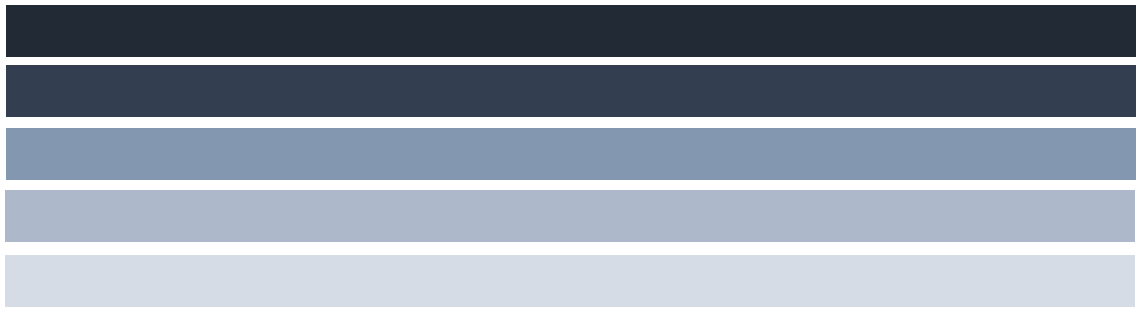
SEM: microscopia eletrônica de varrimento

TEOS: ortosilicato de tetraetilo

TGA: análise termogravimétrica

ULSD: diesel de baixíssimo conteúdo de enxofre, *ultra low sulfur diesel*

ZIF: redes imidazolato-zeolíticas, *zeolitic imidazolate framework*



1. Contextualização Científica

Índice

1. Contextualização Científica	1
1.1. Nota Introdutória.....	3
1.2. A catálise heterogênea.....	5
1.3. Polímeros de coordenação.....	8
1.4. Redes metalo-orgânicas.....	11
1.4.1. Síntese e modificação de MOFs	13
1.4.2. Potencial dos MOFs em catálise	17
1.5. Objetivos do trabalho.....	19
1.6. Referências Bibliográficas	20

1.1. Nota Introdutória

Um catalisador é uma espécie interveniente numa dada reação química que, não fazendo parte do conjunto de reagentes ou produtos, é responsável por tornar possível uma trajetória alternativa ao percurso normal da reação não catalisada. Se nessa trajetória, ou seja, se nesse mecanismo de reação se refletir uma diminuição da energia de ativação da reação, o catalisador é responsável por aumentar a sua velocidade específica, para a mesma temperatura e igual concentração de reagentes (Figura 1.1.). Por outras palavras, o catalisador é responsável por acelerar a reação. Normalmente, o catalisador reage para formar uma espécie intermediária que atua de forma reversível e cíclica, não sendo por isso consumido. Este princípio atribui à catálise uma enorme importância num alargado conjunto de áreas tecnológicas e industriais, tornando-a uma ferramenta de relevância considerável para a eficiência de processos químicos. Mais ainda, a catálise pode orientar a reação no sentido de limitar a formação de determinados produtos considerados indesejados, sendo este aspeto de grande interesse em diversas áreas, desde a química fina ou farmacêutica, até à petroquímica e ao tratamento de poluentes, associando-se também a garantias de maior sustentabilidade.[1]

Embora o termo tenha surgido no século XIX, momento a partir do qual começou a ser entendida e estudada enquanto tal, a catálise é uma prática muito mais antiga e relacionada, por exemplo, com a produção de álcool a partir de açúcar por fermentação.[2] Os primeiros materiais estudados e compreendidos enquanto catalisadores foram metais e óxidos metálicos, utilizados na decomposição de substâncias simples como álcoois, amoníaco ou peróxido de hidrogénio, mas são-lhes anteriores alguns processos catalíticos de oxidação que eram já práticas estabelecidas

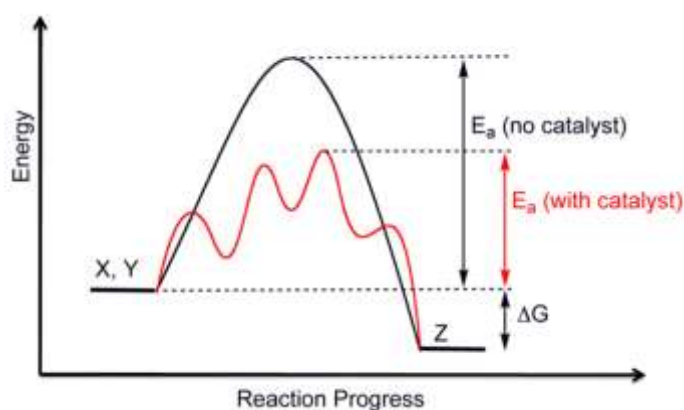


Figura 1.1. Ilustração da influência do catalisador na diminuição da energia de ativação de uma determinada reação.

em determinados processos industriais, ainda que a sua fundamentação científica não se conhecesse.[3] Daí, o estudo da catálise refletiu-se várias vezes em mudanças de paradigma para a sociedade, através da viabilização de processos industriais como os associados ao carvão, petróleo ou gás natural, afirmando a sua importância para o processamento de energia e para a própria indústria química. Hoje, a remediação de processos e a valorização de resíduos é a nova força motriz para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, no sentido de responder ao imperativo da necessidade de maior sustentabilidade ambiental.[4]

O impacto e o alcance deste campo do conhecimento conferem-lhe uma importância social evidente, o que implica e justifica os esforços constantes aplicados na investigação pelo seu progresso. É oportuno sublinhar que seria impossível compreender os grandes avanços observados na área da catálise sem considerar igualmente a enorme evolução associada à preparação de catalisadores, a que se associam as restantes disciplinas da química, em particular a química e engenharia de materiais, que permitiram e permitem dar resposta à constante necessidade de conceitualizar e fabricar novos e melhores catalisadores.

Dedicou-se este trabalho ao estudo de catalisadores e da sua aplicação e, por isso, acaba ele por traduzir-se num pequeno exercício do paralelo entre essas duas áreas da química aplicada: a catálise e a química de materiais.

1.2. A catálise heterogénea

De acordo com a natureza do catalisador e com a sua forma de atuar, a catálise pode classificar-se como homogénea ou heterogénea. Quando o catalisador atua na mesma fase em que a reação ocorre, a catálise é homogénea, enquanto que nos casos em que se observa que o catalisador e a reação catalítica se identificam em fases diferentes, a catálise é heterogénea.

A superior atividade e a elevada seletividade são as principais vantagens dos catalisadores homogéneos. Para além disso, a sua compreensão ou modificação de acordo com uma aplicação específica é mais acessível quando comparada com a dos seus pares heterogéneos. Destacam-se, de um modo geral, espécies inorgânicas baseadas em metais de transição e compostos organometálicos enquanto catalisadores homogéneos de grande utilidade e versatilidade.[5, 6] No entanto, a possível decomposição de um catalisador homogéneo e a sua difícil recuperação após a reação catalítica complicam a sua reutilização e podem promover contaminações, pondo em causa a sua aplicabilidade prática.

Pelo contrário, os catalisadores heterogéneos estão associados a uma maior estabilidade e facilidade de recuperação, o que promove a sua reutilização ou reciclagem. Em catálise heterogénea, os reagentes alcançam os centros ativos distribuídos pela superfície do catalisador por difusão e são aí adsorvidos. Os centros ativos são as regiões onde a reação acontece efetivamente e podem identificar-se, caso a caso, como átomos específicos ou agregados de átomos concentrados em diferentes locais da estrutura.[7] A composição e organização do material e da sua superfície são decisivas para definir a natureza dos centros ativos, o que determina a seletividade e a eficiência do catalisador. A adsorção nos centros ativos pode ser de natureza maioritariamente física ou química, estando a diferença relacionada com o tipo de interações que se estabelecem entre a superfície do material e as espécies adsorvidas. O processo de adsorção ativa os reagentes ao quebrar ou enfraquecer as suas ligações e, após a reação, os produtos libertam-se novamente por difusão, ficando o centro ativo disponível para novas reações. A disponibilidade dos centros ativos é um fator determinante em catálise heterogénea, uma vez que dela depende a extensão da atividade do catalisador. Por isso, a área superficial e as propriedades associadas à porosidade do catalisador são parâmetros de elevada relevância ao avaliar o potencial de um dado material para a catálise de uma determinada reação.[8, 9]

O interesse pelos clássicos catalisadores metálicos tem-se conservado ao longo de décadas, mas o preço da sua polivalência reflete-se frequentemente na sua insuficiente seletividade. Os materiais inorgânicos cristalinos e porosos constituem uma

alternativa interessante nesse aspeto, segundo o princípio de que através de um sistema de poros bem definido, associado a uma adequada estabilidade química, mecânica e térmica, um material é capaz de limitar estereoquimicamente as moléculas em si encapsuladas, o que está na origem da seletividade que se lhes atribui.[10] Estes materiais podem apresentar uma grande variedade de topologias e dimensões de poro identificando-se, de acordo com essas dimensões, como materiais microporosos e mesoporosos. Os materiais microporosos incluem aqueles cuja dimensão de poro varia entre 0,2 e 2 nm, enquanto que os materiais mesoporosos se caracterizam por poros no intervalo de 2 a 50 nm. Entre estes materiais, reconhecidos pela sua aptidão para a catálise heterogénea, podem destacar-se os zeólitos.[11] São materiais cristalinos e porosos baseados em unidades tetraédricas $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ interligadas covalentemente por átomos de oxigénio, reconhecidos pela sua diversidade estrutural (Fig. 1.2.), elevada área superficial e estabilidade térmica. A estrutura porosa uniforme que os caracteriza, maioritariamente microporosa e por vezes hierárquica, que lhes permite comportar-se como redes seletivas, as suas propriedades ácidas ajustáveis à catálise de reações específicas, e a eventual possibilidade de funcionalização tornaram-nos bastante populares como catalisadores heterogéneos num alargado leque de processos industriais de oxidação, isomerização, alquilação, esterificação e de craqueamento.[12] No entanto, ainda que se tenham registado grandes avanços científicos na preparação de zeólitos e de outros materiais inorgânicos cristalinos, o controlo da dimensão e do ambiente químico dos seus poros e a manipulação das propriedades dos seus centros ativos é ainda algo limitada.

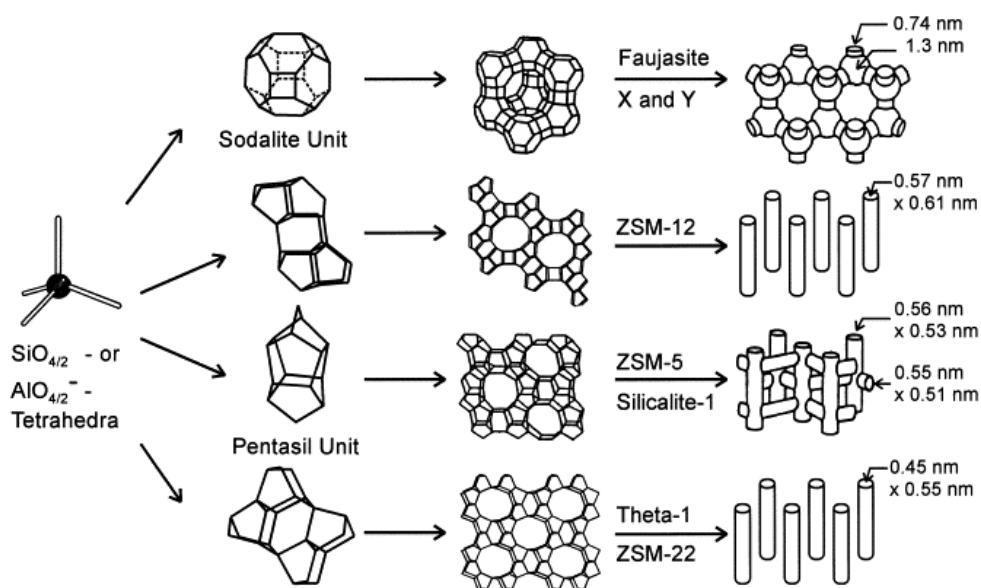


Figura 1.2. Exemplo da estrutura e do sistema microporoso de quatro zeólitos (por ordem descendente: faujasite, ZSM-12, ZSM-5, ZSM-22).[11]

No sentido de ultrapassar estas limitações dos materiais inorgânicos cristalinos, tem-se desenvolvido diferentes estratégias de heterogeneização dos catalisadores homogêneos, ou seja, da sua conjugação com outros materiais através da sua imobilização, via ligação covalente, interações eletrostáticas, encapsulação ou adsorção, no sentido de promover maior estabilidade e potencial para a reutilização.[13] A seleção dos materiais de suporte adequados diversificou a natureza do catalisador heterogêneo, recorrendo-se não só a materiais inorgânicos e cristalinos como os zeólitos, mas também materiais amorfos como alguns derivados do carbono, entre outros como a sílica ou a alumina.[14-18] O conjunto dos materiais de carbono, que oferece um leque diferenciado de materiais com diferentes graus de ordenação, tem no carvão ativado um dos candidatos mais promissores para essa função.[19] Dependendo da sua matéria percursora, estes materiais são formados por estruturas desorganizadas constituídas por folhas e faixas de natureza aromática com baixa quantidade de heteroátomos ligados covalentemente, sendo caracterizados por uma elevada área superficial relacionada com uma alargada distribuição de dimensões de poro que compreende macro, meso e microporosidade e que garante um elevado grau de dispersão da espécie ativa em catálise. No entanto, os óxidos metálicos formam o grupo mais predominante de espécies ativas imobilizadas em materiais derivados de carbono, em detrimento de catalisadores propriamente homogêneos. As sílicas são uma família de materiais mesoporosos baseados em dióxido de silício (SiO_2) que apresenta uma alargada variedade estrutural, incluindo estruturas cristalinas e amorfas. Este é já um conjunto de materiais bastante popular para a preparação de catalisadores heterogêneos baseados na incorporação de uma maior variedade de espécies ativas nas suas estruturas.[18]

Embora os materiais já mencionados representem ainda hoje o conjunto de estruturas mais comuns a partir das quais são preparados os catalisadores heterogêneos utilizados em contexto industrial, colocam-se ainda vários problemas relacionados com a preparação de catalisadores nelas baseados, principalmente o reduzido grau de controlo sobre o ambiente químico das suas estruturas, o que dificulta a concetualização dos catalisadores e, em grande parte, impede a racionalização da sua preparação de acordo com necessidades específicas a cada sistema catalítico que se pretende conceber. Assim, continua a ser necessário encontrar materiais que constituam uma alternativa aos materiais inorgânicos cristalinos de natureza covalente e aos materiais derivados do carbono. Os polímeros de coordenação são uma das famílias de materiais mais promissoras a considerar nesse sentido.

1.3. Polímeros de coordenação

Acompanhando as evoluções no campo da preparação de materiais, surgiu e desenvolveu-se o interesse sobre os polímeros de coordenação (PCs). Os PCs são materiais híbridos e multidimensionais (unidimensionais, 1D; bidimensionais, 2D ou tridimensionais, 3D) formados por uma extensa rede de iões ou agregados de iões metálicos coordenados com ligandos orgânicos multidentados com um ou mais átomos doadores (Fig. 1.3.). Esta definição abrange um vasto leque de materiais com características diferenciadas, incluindo materiais cristalinos, amorfos, porosos e não porosos, e englobando uma alargada variedade estrutural.[20]

Para além da natureza das componentes metálica e orgânica, o número e a geometria de coordenação por elas estabelecida são as características que propriamente definem estas estruturas.[21] Dependendo do metal e do seu estado de oxidação, e de acordo com a organização da componente construída a partir dele, é possível observar, para diferentes PCs, diferentes números de coordenação num intervalo de 2 a 14. Na base da diversidade topológica que se associa com estes materiais está a grande variedade de ligandos orgânicos elegíveis para a construção dos PCs. A diversidade estrutural associada aos PCs compreende-se também ao considerar que a mesma combinação de componentes pode dar origem a arranjos estruturais distintos, mesmo quando a partir da mesma estequiometria, dado o alargado conjunto de parâmetros de que a formação da estrutura final está dependente. É ainda possível construir PCs com duas ou mais espécies de ligandos orgânicos, da mesma forma que a componente metálica pode ser formada por misturas de grupos catiónicos diferentes.[22, 23] Para além das ligações de coordenação metal-ligando, pode

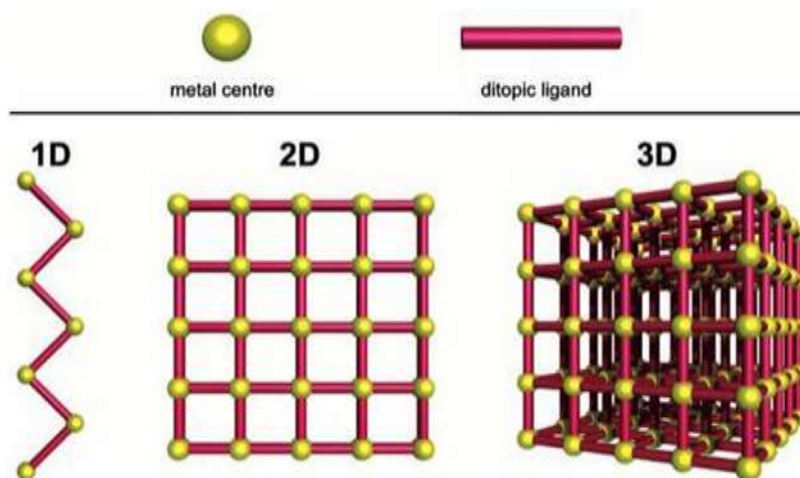


Figura. 1.3. Representação esquemática da dimensionalidade dos PCs construídos a partir de centros metálicos e ligandos orgânicos.[24]

observar-se a contribuição de ligações de natureza mais fraca na estabilização da rede polimérica. As estruturas 1D e 2D são suportadas, na maior parte dos casos, por pontes de hidrogénio ou empilhamento π - π que lhes conferem estabilidade. Noutras situações, a rede é estabilizada pela presença de moléculas alheias à estrutura que ocupam espaços vagos na rede de coordenação e que interatuam com ela através de interações fracas da mesma natureza.[25] Todos estes fatores contribuem para a criação de materiais com propriedades físicas e químicas diversas, desde estruturas rígidas a redes flexíveis, carregadas e não carregadas. Por isso, a arquitetura de um determinado material define as suas valências e funcionalidades.

A caracterização das estruturas porosas observáveis nos PCs é análoga aquela que se faz em relação a outros materiais porosos. Assim, podem verificar-se cavidades pontuais (adimensionais) que não permitem mobilidade de moléculas entre si, canais (1D), camadas (2D) e interseções de canais (3D). Em particular, os PCs podem ser categorizados como materiais de primeira, segunda e terceira geração, de acordo com a natureza da sua porosidade.[26] A porosidade dos materiais de primeira geração é suportada por moléculas alheias à estrutura nos poros da rede (moléculas hóspede) e a sua estrutura colapsa irreversivelmente quando estas moléculas a abandonam. Os materiais de segunda geração caracterizam-se por uma estrutura resiliente que resiste à saída das moléculas hóspede e, por isso, lhes atribui porosidade permanente. Os materiais que fazem parte da terceira geração, denominados como PCs de porosidade dinâmica, possuem um sistema flexível que se adapta reversivelmente à presença de moléculas hóspede ou à influência de estímulos externos, como a incidência de luz, variações de temperatura ou a aplicação de um campo elétrico – são por isso apelidados de *breathing materials*. [27] Quando a formação de cavidades, canais ou aberturas conferem à rede polimérica uma maior amplitude, podem verificar-se fenómenos de interpenetração entre cadeias poliméricas que vão ocupar esses espaços vazios. [28] Estes fenómenos devem ser evitados quando se deseja construir um material poroso, através de planeamento de interações fracas entre esferas de coordenação, ou garantindo a inserção reversível de moléculas hóspede. No entanto, a interpenetração é capaz de conferir ao material uma estabilidade acrescida, o que pode considerar-se como vantagem para determinadas aplicações.

Tendo em consideração as características estruturais que definem os PCs pode prever-se o potencial que estes materiais representam enquanto catalisadores heterogéneos seletivos. Nesse sentido, diversos materiais já provaram ser ativos e seletivos num alargado número de reações, registando-se desempenhos catalíticos apreciáveis.[29, 30] No entanto, são limitados em determinados aspetos quando

comparados com zeólitos e outros materiais inorgânicos cristalinos, em particular pela sua inferior estabilidade térmica, mecânica e química, relacionada com a menor força das ligações de coordenação quando comparadas com as ligações de natureza covalente desses materiais. Na categoria dos PCs, e com provas dadas na sua aplicação em catálise heterogénea, estão incluídos os materiais que se identificam como redes metalo-orgânicas (MOFs, abreviatura da designação *metal-organic frameworks*).

1.4. Redes metalo-orgânicas

Os MOFs são materiais periódicos, cristalinos e porosos, maioritariamente 3D, que se classificam em PCs de segunda ou terceira geração. O seu elevado interesse científico e tecnológico justifica-se pela natureza das fortes interações metal-ligando, mas, também, pelo elevado grau de cristalinidade e porosidade que lhes é característico, conferindo-lhes dimensões de poro e áreas superficiais de grande extensão, associados a um alargado conjunto de topologias (Fig. 1.4.).[31] Este conjunto de características serviu de base a esforços consideráveis na investigação do comportamento dos MOFs na separação, purificação e armazenamento de gases, em particular de H_2 , CH_4 e CO_2 . [32] De entre um alargado leque de potenciais aplicações dos MOFs, têm-se também revelado materiais muito promissores nas áreas dos sistemas de distribuição de fármacos,[33] semicondutores,[34], luminescência,[35] e sensores.[36] Naturalmente, a catálise heterogénea também domina o paradigma de investigação que envolve estes materiais.[37]

Para categorizar e descrever um determinado MOF, e para classificar a estrutura quanto à sua topologia, recorre-se ao conceito de unidade de construção secundária (SBU) que se identifica com os agregados moleculares que constroem a componente metálica. A organização relativa das SBUs, permitida pelas pontes que os ligandos orgânicos formam entre elas, vai possibilitar ao material associar-se com uma determinada topologia estrutural.[38] Para definir cada estrutura topológica recorre-se a um sistema de identificação baseado em códigos de três letras que funcionam como uma forma de nomenclatura. Todas as topologias conhecidas estão compendiadas em bases de dados públicas.[39]

A principal particularidade dos MOFs que lhes permite formar uma categoria destacada dos restantes PCs prende-se com a natureza das suas SBUs. As SBUs de um MOF são geralmente poliatómicas e, por isso, podem associar-se a um maior número de coordenação. De facto, estes agregados inorgânicos, potencialmente mais estáveis que a componente orgânica, permitem a constituição de estruturas de maior estabilidade, com um maior grau de cristalinidade e porosidade quando comparadas com as estruturas amorfas e não porosas que também se identificam como PCs. A estabilidade associada à relação de coordenação entre as componentes orgânica e inorgânica que suportam a estrutura do MOF está intimamente relacionada com a estabilidade térmica e mecânica do material e é essencial para lhe conferir porosidade permanente.[40]

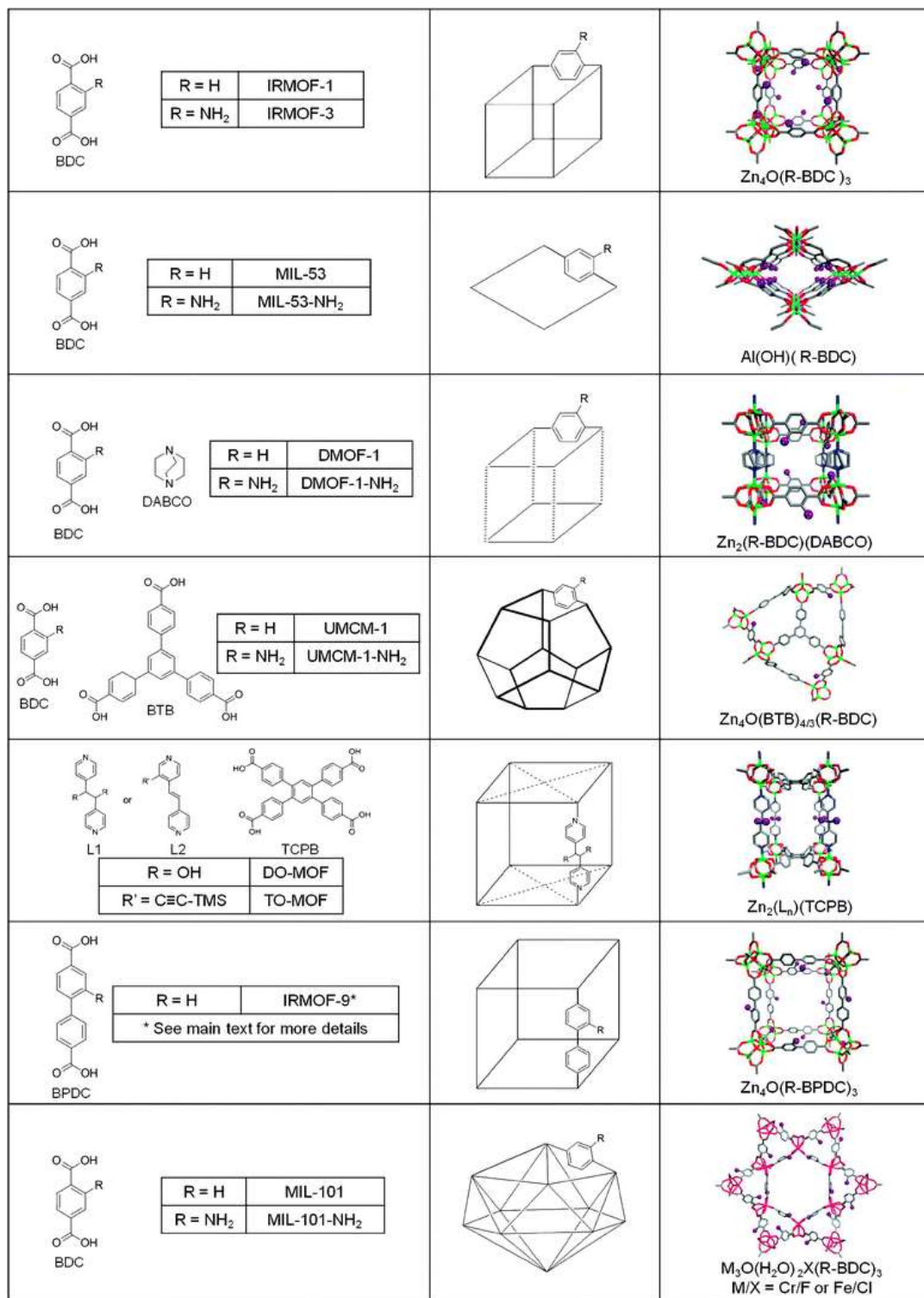


Figura 1.4. Representação da estrutura de rede (direita) e da unidade de construção (centro) de diferentes MOFs conseguidos a partir da combinação de diferentes metais e ligandos orgânicos (esquerda). [41]

Um aspeto que realça o potencial destes materiais é a possibilidade de controlar a dimensão, forma e ambiente químico dos seus poros, através do planeamento da síntese, das estratégias de modificação e de seleção do par de componentes metálica e orgânica envolvido na estrutura (Fig. 1.5.). A maior parte dos MOFs são materiais microporosos, mas a dimensão do poro pode ser ajustada desde alguns angströms (Å) até vários nanómetros (nm). É de grande utilidade considerar aqui a geometria e as propriedades químicas das SBUs que, em conjunto com os ligandos orgânicos, vão determinar a topologia do material e, consequentemente, a sua porosidade. Este controlo sobre a rede do material permite otimizar a sua seletividade, na medida em que se adaptam os poros à mobilidade das moléculas que se pretende selecionar.



Figura 1.5. Exemplo da influência da seleção de um determinado conjunto de unidades de construção na estrutura do MOF. [42].

1.4.1. Síntese e modificação de MOFs

As sínteses dos MOFs são, na sua maior parte, conseguidas em fase líquida usando um solvente puro ou uma mistura de solventes adequada, e com recurso a ajustes de pH quando necessário. A rede cristalina é formada por mecanismos de automontagem segundo os quais a cadeia de ligações de coordenação metalo-orgânicas se estabelece.[43] De um modo geral, os métodos de síntese consistem na mistura de duas soluções: uma que contém a componente inorgânica e outra que contém a componente orgânica (Fig. 1.6.). Tradicionalmente, a síntese de MOFs é conseguida em ambiente hidro/solvotérmico, sob elevadas condições de temperatura e pressão, o que permite controlar a morfologia e a distribuição de tamanhos das partículas que se pretendem sintetizar. A síntese assistida por micro-ondas representa um método de preparação alternativo e bastante promissor por ser capaz de garantir altos rendimentos para tempos relativamente curtos de reação, associando-se ao mesmo tempo um menor consumo de energia.[44] Os métodos mecanoquímicos são uma via de síntese alternativa através dos quais os materiais são obtidos por moagem direta dos reagentes sólidos, evitando-se o uso de solventes.[45] Outras alternativas aos métodos

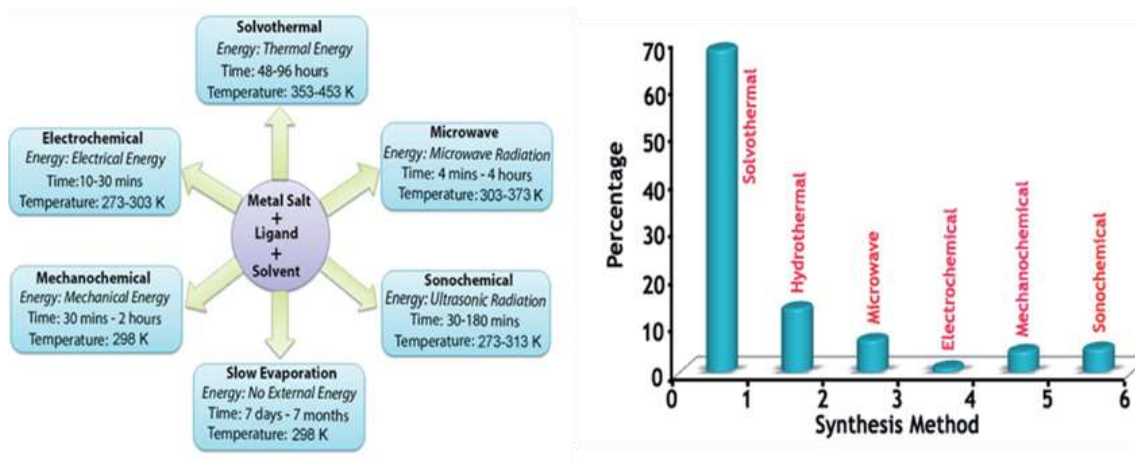


Figura 1.6. Diferentes métodos de síntese para a obtenção de MOFs (esquerda) e a frequência com que são relatados na literatura (direita).[46]

solvotérmicos convencionais são as metodologias de síntese que recorrem a metodologias sonoquímicas e eletroquímicas, que podem oferecer vantagens particulares na preparação de determinados materiais.[47, 48]

É possível selecionar moléculas orgânicas para a construção de MOFs de entre um vastíssimo número de candidatas.[49] O comprimento do ligando, os ângulos de ligação e a quiralidade são fatores que influenciam a estrutura dos MOFs. Na sua preparação, preferem-se componentes orgânicas constituídas por moléculas rígidas, com sistemas conjugados ou anéis aromáticos, em detrimento de moléculas flexíveis que tendem a originar estruturas com porosidade limitada. Geralmente, as moléculas mais rígidas garantem redes cristalinas mais estáveis, assim como a permanência da sua integridade na ausência de moléculas hóspede que contribuam para a estabilidade da estrutura.[50] Os ligandos que garantam maior distância entre agregados metálicos são selecionados para construir MOFs com poros de maior dimensão, com o risco associado de ocorrer interpenetração de cadeias.[51] Os ácidos policarboxílicos aromáticos são ligandos comuns na construção de MOFs. O ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (BDC), ou ácido tereftálico, é configurado por um ângulo de 180 ° entre os dois grupos carboxílicos e permite formar pontes curtas entre SBUs a partir dos grupos carboxílicos, coordenando quatro catiões metálicos, ou pontes mais longas a partir do anel benzénico, coordenando dois catiões metálicos, permitindo construir uma grande variedade de estruturas (Fig. 1.7.).[52] Outros exemplares de ácidos policarboxílicos comuns e versáteis são o ácido benzeno-1,3-dicarboxílico, ou ácido isoftálico, ou o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, ou ácido trimésico. Para o caso de ligandos neutros, a carga positiva associada aos centros metálicos é geralmente compensada por aniões provenientes dos sais metálicos utilizados na preparação do MOF. Alguns exemplos

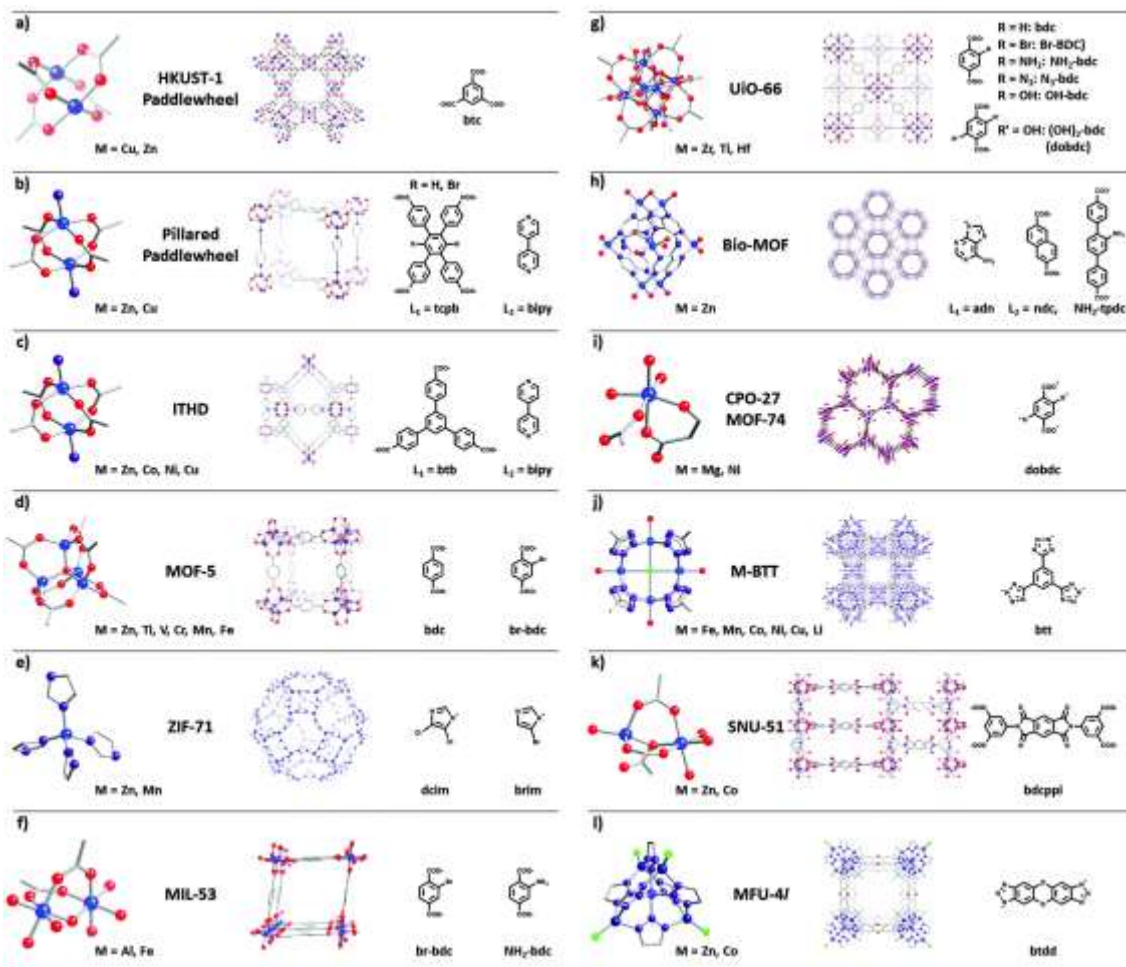


Figura 1.7. Exemplo da variedade de ligandos orgânicos elegíveis para a construção de diferentes MOFs.[53]

comuns destes ligandos são compostos heterocíclicos azotados como os derivados de piridina ou pirazina. Os MOFs também podem ser formados por mais do que uma espécie de ligando orgânico.[54] Para a componente metálica, pode usar-se uma grande variedade de elementos metálicos em diferentes estados de oxidação, desde os mais comuns metais de transição do bloco d, metais do bloco p ou lantanídeos, por forma a alcançar diferentes geometrias de coordenação cuja influência na estrutura do MOF é naturalmente assinalável.[55-57]

A formação da estrutura cristalina do MOF não está só dependente da natureza do metal e dos ligandos orgânicos, mas também de parâmetros de composição do meio reacional como rácios molares dos reagentes de partida, pH e solventes selecionados, ou parâmetros como a temperatura, pressão e tempo reacional. O meio reacional, no que refere à sua polaridade e a solubilidade que associa aos reagentes, pode ter um impacto muito grande no resultado da síntese.[58] A utilização de líquidos iónicos ou solventes eutéticos também é possível e refere-se como síntese ionotérmica, mas estas estratégias podem resultar na limitação de porosidade do material.[59]

Uma ferramenta útil no condicionamento da formação da rede cristalina do material consiste na utilização de agentes de modulação responsáveis por auxiliar ou obstruir os mecanismos de automontagem. A utilização de surfactantes, ligandos unidentados ou quelantes, cátions metálicos ou moléculas simples, como água ou ácido clorídrico, podem condicionar a formação das ligações de coordenação por forma a influenciar a cristalinidade do material, as dimensões de poro ou o tamanho e morfologia das partículas.[58, 60] A racionalização deste tipo de estratégias permite a preparação de MOFs com centros metálicos insaturados, ou seja, defeitos onde a esfera de coordenação não está completamente bloqueada pelos ligandos. A introdução de ligandos lábeis na estrutura torna possível a sua remoção antes da sua utilização em catálise, aquando do passo de ativação do material.[61] Estes ligandos destacáveis podem, muitas vezes, ser moléculas do solvente que ocupam uma posição na esfera de coordenação do metal. Em grande parte destes casos, a ativação do material envolve apenas tratamento térmico. Esta abordagem cria lacunas na esfera de coordenação da componente metálica que facilitam a interação direta entre o catião metálico e um substrato e aumentam a disponibilidade do agregado metálico para a adsorção química. Esta prática é utilizada na otimização dos materiais no sentido da sua aplicação em adsorção e armazenamento de gases ou em catálise.

Como o sucesso dos mecanismos de automontagem que permitem a formação do MOF estão perfeitamente dependentes das condições impostas durante a sua síntese, a concetualização da estrutura destes materiais com vista a uma aplicação específica pode ver-se limitada à partida, não sendo sempre possível garantir o êxito da preparação de um MOF com as funcionalidades desejadas. Para o contrariar, uma forma interessante de explorar a diversificação das propriedades dos MOFs é através da sua modificação pós-síntese (PSM), que constitui uma ferramenta de grande utilidade na manipulação da estabilidade química ou da reatividade dos MOFs por permitir a obtenção de estruturas estáveis e topologicamente idênticas, mas funcionalmente diversas (Fig. 1.8.). A modificação dos materiais pode ser conduzida por diferentes abordagens e o seu sucesso pode ter implicações muito significativas no desempenho do material. A PSM é uma ferramenta ótima para modificar o ambiente físico e químico dos poros e cavidades de um material, o que permite adaptar a seletividade da rede a moléculas específicas. Pode ser conseguida por modificação covalente ou desproteção dos ligandos orgânicos, por inserção de moléculas orgânicas que contenham heteroátomos com pares de eletrões não compartilhados na esfera de coordenação do catião metálico, ou por substituição integral dos ligandos.[62-65]

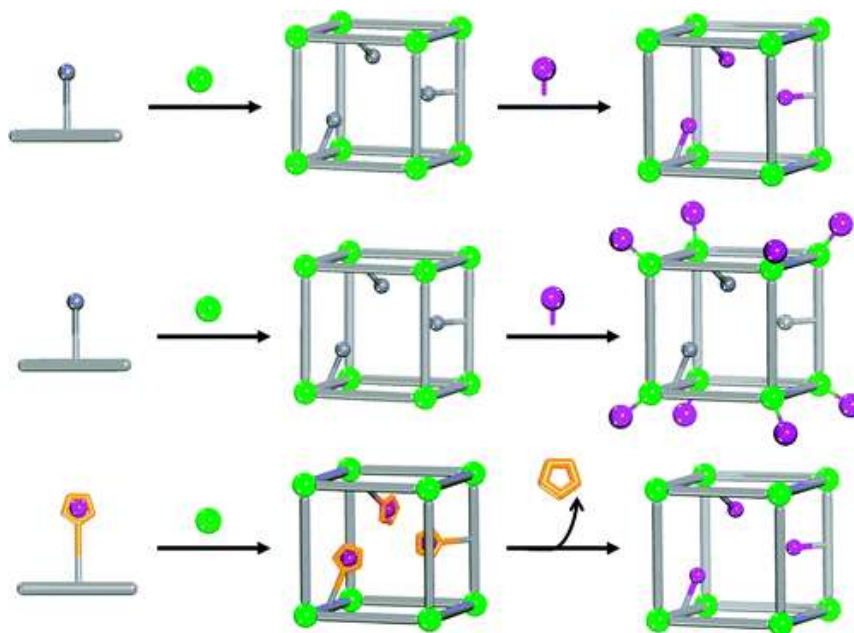


Figura 1.8. Representação de diferentes estratégias de PSM: funcionalização covalente dos ligandos (acima), modificação dos centros metálicos (centro) e desproteção dos ligandos (abaixo).[62]

Aumentando o grau de complexidade da modificação, é possível manipular covalentemente os ligandos de um MOF para permitir a introdução de metais na rede via coordenação, acrescentando componentes inorgânicas à estrutura e aumentando a distribuição de metais na rede.[66] A modificação das SBUs é possível pela substituição completa ou parcial dos cátions metálicos do MOF o que, garantindo a conservação da estrutura, representa uma estratégia adequada à exploração da reatividade dos MOFs.[67, 68]

As desvantagens que os MOFs podem oferecer no contexto de determinadas aplicações podem ser mitigadas pela sua combinação com diferentes materiais funcionais na preparação de materiais compósitos, por forma a compensar e otimizar as suas propriedades e aumentar a sua funcionalidade. Através de diferentes metodologias de preparação, é possível obter compósitos derivados de MOFs pela sua combinação com nanopartículas metálicas, *quantum dots*, óxidos metálicos, polímeros, sílicas, grafeno e nanotubos de carbono, biomoléculas, entre outros.[69]

1.4.2. Potencial dos MOFs em catálise

Os MOFs podem distinguir-se entre três tipos de catalisadores diferentes, de acordo com a relação entre as suas componentes e a atividade do material: catalisadores com centros ativos metálicos, se a atividade catalítica está diretamente relacionada com a componente metálica; catalisadores com grupos funcionais ativos, quando a atividade se relaciona com os ligandos orgânicos; ou redes hospedeiras e cavidades de reação

nanométricas, quando o sistema de poros é responsável pelo seu desempenho em catálise.[70-72]

Para a generalidade dos casos, o centro ativo atua simultaneamente como unidade estrutural. No primeiro caso, em que a componente metálica define o comportamento do material na catálise, em materiais em que se observe a presença de mais do que uma espécie de catião metálico, um deles pode ser responsável pela atuação em catálise, enquanto que o outro se reserva ao papel estrutural.[66] No segundo caso, em que a atividade catalítica do MOF está associada aos ligandos, as moléculas orgânicas apresentam frequentemente dois tipos de grupo funcional distintos, na medida em que um deles é responsável pela coordenação, contribuindo para o arranjo estrutural, e o outro é responsável pelas suas propriedades catalíticas. No terceiro caso, nenhuma destas componentes está na origem da catálise, sendo a própria estrutura do material a encapsular reagentes ou a garantir cavidades onde a reação ocorre. Para determinados casos, observa-se complementaridade entre o centro ativo e o condicionamento estereoquímico proporcionado pela rede, resultando em materiais com particular seletividade.[73] De entre todas as possibilidades, os MOFs encontraram utilidade numa ampla variedade de reações de catálise, enquanto catalisadores ácidos de Lewis ou Brønsted, bases de Lewis ou catalisadores enantioseletivos, provando o seu potencial nesta área.[37] Para além disso, podem ser usados como materiais de suporte à espécie realmente ativa em catálise, do mesmo modo já mencionado para os restantes materiais.[69]

Não é expectável que materiais como os MOFs apresentem uma grande capacidade para catalisar reações que ocorram a temperaturas superiores a 300 °C, associadas, por exemplo, a processos petroquímicos, para os quais os materiais de natureza mais robusta, como os já mencionados zeólitos, serão sempre mais vantajosos. A estabilidade química e térmica dos MOFs em particular, e dos PCs em geral, são os principais fatores limitantes na aplicação destes materiais em catálise, sendo parâmetros fundamentais ao avaliar o potencial do material na catálise de uma determinada reação. No entanto, dada a diversidade desta família de materiais, é razoável esperar que se encontre MOFs com centros ativos capazes de catalisar reações a temperaturas mais baixas. A estabilidade destes materiais também pode ser afetada pela sua exposição prolongada a certos solventes. O facto de que, em diversas estruturas desta natureza, o acesso de substratos aos centros ativos é dificultado estereoquimicamente pelas moléculas orgânicas que bloqueiam a esfera de coordenação da componente inorgânica pode também constituir uma desvantagem. Mesmo quando não é o caso, os centros ativos podem ficar bloqueados por moléculas

convertidas ou mesmo moléculas do solvente e é, por isso, importante ter também em conta a possibilidade da sua reativação, por forma a garantir a sua reciclagem. Quando se verifica a perda de atividade do material após um curto número de ciclos catalíticos, é útil determinar a sua causa no sentido da definição de estratégias de regeneração da atividade do material.

À partida, estes materiais podem perfeitamente ser usados como catalisadores de reações efetuadas em ambientes polares e apolares e a temperaturas mais baixas, como reações de síntese orgânica ou síntese fina. Desde que se garanta a estabilidade estrutural após a sua ativação e durante a reação, a gama alargada de dimensões e topologias de poro, bem como a elevada densidade de centros ativos, particularmente quando estes centros se identificam com os agregados de catiões metálicos, são sempre fortes argumentos para a sua aplicação em catálise heterogénea.

1.5. Objetivos do trabalho

Este projeto de investigação teve como propósito a preparação de MOFs e materiais seus derivados com vista à sua aplicação em catálise de processos de dessulfurização oxidativa. Assim, o trabalho pode ser reduzido a três objetivos fundamentais:

- (i) a preparação de MOFs e materiais compósitos derivados de MOFs através de metodologias de síntese tradicionais e alternativas;
- (ii) a caracterização física e química dos materiais preparados, com recurso a diferentes métodos avançados de análise estrutural;
- (iii) a avaliação do desempenho dos materiais sintetizados enquanto catalisadores heterogéneos ativos na catálise de reações de dessulfurização oxidativa de óleos modelo e gasóleos reais.

1.6. Referências Bibliográficas

1. Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A., Chapter 1 - Introduction to Catalysis. In *Interface Science and Technology*, Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A., Eds. Elsevier: 2019; Vol. 27, pp 1-21.
2. Wisniak, J., The History of Catalysis. From the Beginning to Nobel Prizes. *Educación Química* 2010, 21, (1), 60-69.
3. Chapter 1 History of catalysis. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; van Santen, R. A., Eds. Elsevier: 1993; Vol. 79, pp 3-21.
4. Green Chemistry: Catalysis and Waste Minimization. In *Methods and Reagents for Green Chemistry*, pp 189-199.
5. Herrmann, W. A., N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* 2002, 41, (8), 1290-1309.
6. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M., Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coordination Chemistry Reviews* 1995, 143, 407-455.
7. Védrine, J. C., Revisiting active sites in heterogeneous catalysis: Their structure and their dynamic behaviour. *Applied Catalysis A: General* 2014, 474, 40-50.
8. Hoffmeister, M.; Hesse, D., The influence of the pore structure of the support on the properties of supported liquid-phase catalysts. *Chemical Engineering Science* 1990, 45, (8), 2575-2580.
9. Sulman, E. M.; Matveeva, V. G.; Sulman, M. G.; Demidenko, G. N.; Valetsky, P. M.; Stein, B.; Mates, T.; Bronstein, L. M., Influence of heterogenization on catalytic behavior of mono- and bimetallic nanoparticles formed in poly(styrene)-block-poly(4-vinylpyridine) micelles. *Journal of Catalysis* 2009, 262, (1), 150-158.
10. Sayari, A., Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves. *Chemistry of Materials* 1996, 8, (8), 1840-1852.
11. Weitkamp, J., Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* 2000, 131, (1), 175-188.
12. Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C., Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chemical Society Reviews* 2008, 37, (11), 2530-2542.
13. McMorn, P.; Hutchings, G. J., Heterogeneous enantioselective catalysts: strategies for the immobilisation of homogeneous catalysts. *Chemical Society Reviews* 2004, 33, (2), 108-122.
14. Maurya, M. R.; Kumar, A.; Costa Pessoa, J., Vanadium complexes immobilized on solid supports and their use as catalysts for oxidation and functionalization of alkanes and alkenes. *Coordination Chemistry Reviews* 2011, 255, (19), 2315-2344.
15. Yang, Y.; Chiang, K.; Burke, N., Porous carbon-supported catalysts for energy and environmental applications: A short review. *Catalysis Today* 2011, 178, (1), 197-205.
16. Zhao, X. S.; Bao, X. Y.; Guo, W.; Lee, F. Y., Immobilizing catalysts on porous materials. *Materials Today* 2006, 9, (3), 32-39.
17. Trueba, M.; Trasatti, S. P., γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005, 2005, (17), 3393-3403.
18. Trong On, D.; Desplantier-Giscard, D.; Danumah, C.; Kaliaguine, S., Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials. *Applied Catalysis A: General* 2003, 253, (2), 545-602.
19. Rodríguez-reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 1998, 36, (3), 159-175.
20. Batten Stuart, R.; Champness Neil, R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J., Terminology of metal-organic

- frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). In *Pure and Applied Chemistry*, 2013; Vol. 85, p 1715.
21. Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S.-i., Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition* 2004, 43, (18), 2334-2375.
 22. Ellsworth, J. M.; zur Loye, H.-C., Metal and mixed-metal coordination polymers synthesized with pyrazine-2-carboxylate. *Dalton Transactions* 2008, (43), 5823-5835.
 23. Du, M.; Li, C.-P.; Liu, C.-S.; Fang, S.-M., Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy. *Coordination Chemistry Reviews* 2013, 257, (7), 1282-1305.
 24. Henke, S. Metal-Organic Frameworks with Additional Flexible Substituents – Modulating Responsiveness, Gas Sorption Selectivity & Network Topologies. 2011.
 25. Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S., Soft porous crystals. *Nature Chemistry* 2009, 1, 695.
 26. Kitagawa, S.; Kondo, M., Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1998, 71, (8), 1739-1753.
 27. Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; Fischer, R. A., Flexible metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, (16), 6062-6096.
 28. Batten, S. R.; Robson, R., Interpenetrating Nets: Ordered, Periodic Entanglement. *Angewandte Chemie International Edition* 1998, 37, (11), 1460-1494.
 29. Fushun, T.; John, C. G. Z.; Banglin, C., Porous Coordination Polymers for Heterogeneous Catalysis. *Current Organic Chemistry* 2018, 22, (18), 1773-1791.
 30. Loukopoulos, E.; Kostakis, G. E., Review: Recent advances of one-dimensional coordination polymers as catalysts. *Journal of Coordination Chemistry* 2018, 71, (3), 371-410.
 31. Biradha, K.; Ramanan, A.; Vittal, J. J., Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks. *Crystal Growth & Design* 2009, 9, (7), 2969-2970.
 32. Li, J.-R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H.-C., Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 2009, 38, (5), 1477-1504.
 33. Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R., Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging. *Nature Materials* 2009, 9, 172.
 34. Usman, M.; Mendiratta, S.; Lu, K.-L., Semiconductor Metal-Organic Frameworks: Future Low-Bandgap Materials. *Advanced Materials* 2017, 29, (6), 1605071.
 35. Cui, Y.; Yue, Y.; Qian, G.; Chen, B., Luminescent Functional Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews* 2012, 112, (2), 1126-1162.
 36. Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T., Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chemical Reviews* 2012, 112, (2), 1105-1125.
 37. Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C., Metal-Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition* 2009, 48, (41), 7502-7513.
 38. Yaghi, O. M.; O'Keeffe, M.; Ockwig, N. W.; Chae, H. K.; Eddaoudi, M.; Kim, J., Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 2003, 423, (6941), 705-714.
 39. O'Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M., The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Accounts of Chemical Research* 2008, 41, (12), 1782-1789.

40. Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for the Design of Highly Porous and Robust Metal–Organic Carboxylate Frameworks. *Accounts of Chemical Research* 2001, 34, (4), 319-330.
41. Tanabe, K. K.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal–organic frameworks—a progress report. *Chemical Society Reviews* 2011, 40, (2), 498-519.
42. Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C., Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, (16), 5561-5593.
43. Cubillas, P.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P., Crystal Growth Mechanisms and Morphological Control of the Prototypical Metal–Organic Framework MOF-5 Revealed by Atomic Force Microscopy. *Chemistry – A European Journal* 2012, 18, (48), 15406-15415.
44. Klinowski, J.; Almeida Paz, F. A.; Silva, P.; Rocha, J., Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions* 2011, 40, (2), 321-330.
45. Klimakow, M.; Klobes, P.; Thünemann, A. F.; Rademann, K.; Emmerling, F., Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. *Chemistry of Materials* 2010, 22, (18), 5216-5221.
46. Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R., Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B* 2014, 70, (1), 3-10.
47. Li, Z.-Q.; Qiu, L.-G.; Xu, T.; Wu, Y.; Wang, W.; Wu, Z.-Y.; Jiang, X., Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. *Materials Letters* 2009, 63, (1), 78-80.
48. Mueller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Puetter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J., Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. *Journal of Materials Chemistry* 2006, 16, (7), 626-636.
49. Almeida Paz, F. A.; Klinowski, J.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Cavaleiro, J. A. S.; Rocha, J., Ligand design for functional metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 2012, 41, (3), 1088-1110.
50. Hawxwell, S. M.; Espallargas, G. M.; Bradshaw, D.; Rosseinsky, M. J.; Prior, T. J.; Florence, A. J.; van de Streek, J.; Brammer, L., Ligand flexibility and framework rearrangement in a new family of porous metal–organic frameworks. *Chemical Communications* 2007, (15), 1532-1534.
51. Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C., Tuning the Topology and Functionality of Metal–Organic Frameworks by Ligand Design. *Accounts of Chemical Research* 2011, 44, (2), 123-133.
52. Cano, J.; De Munno, G.; Luis Sanz, J.; Ruiz, R.; Faus, J.; Lloret, F.; Julve, M.; Caneschi, A., Ability of terephthalate (ta) to mediate exchange coupling in ta-bridged copper(II), nickel(II), cobalt(II) and manganese(II) dinuclear complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1997, (11), 1915-1924.
53. Deria, P.; Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Bury, W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K., Beyond post-synthesis modification: evolution of metal–organic frameworks via building block replacement. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, (16), 5896-5912.
54. Park, H. J.; Suh, M. P., Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks with Large Pores: Gas Sorption Properties and Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation on Guest Exchange. *Chemistry – A European Journal* 2008, 14, (29), 8812-8821.
55. Samokhvalov, A., Aluminum metal–organic frameworks for sorption in solution: A review. *Coordination Chemistry Reviews* 2018, 374, 236-253.

56. Ren, J.; Langmi, H. W.; North, B. C.; Mathe, M.; Bessarabov, D., Modulated synthesis of zirconium-metal organic framework (Zr-MOF) for hydrogen storage applications. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39, (2), 890-895.
57. Chen, Y.; Ma, S., Microporous lanthanide metal-organic frameworks. 2012; Vol. 32, p 81.
58. Stock, N.; Biswas, S., Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews* 2012, 112, (2), 933-969.
59. Vaid, T. P.; Kelley, S. P.; Rogers, R. D., Structure-directing effects of ionic liquids in the ionothermal synthesis of metal-organic frameworks. *IUCrJ* 2017, 4, (4), 380-392.
60. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chemistry – A European Journal* 2011, 17, (24), 6643-6651.
61. Prestipino, C.; Regli, L.; Vitillo, J. G.; Bonino, F.; Damin, A.; Lamberti, C.; Zecchina, A.; Solari, P. L.; Kongshaug, K. O.; Bordiga, S., Local Structure of Framework Cu(II) in HKUST-1 Metallorganic Framework: Spectroscopic Characterization upon Activation and Interaction with Adsorbates. *Chemistry of Materials* 2006, 18, (5), 1337-1346.
62. Cohen, S. M., Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews* 2012, 112, (2), 970-1000.
63. Wang, Z.; Cohen, S. M., Postsynthetic modification of metal-organic frameworks. *Chemical Society Reviews* 2009, 38, (5), 1315-1329.
64. Kim, M.; Cahill, J. F.; Su, Y.; Prather, K. A.; Cohen, S. M., Postsynthetic ligand exchange as a route to functionalization of 'inert' metal-organic frameworks. *Chemical Science* 2012, 3, (1), 126-130.
65. Zhang, Q.-Q.; Liu, X.-F.; Ma, L.; Wei, Y.-S.; Wang, Z.-Y.; Xu, H.; Zang, S.-Q., Remoulding a MOF's pores by auxiliary ligand introduction for stability improvement and highly selective CO₂-capture. *Chemical Communications* 2018, 54, (85), 12029-12032.
66. Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A., Gold(III) – metal organic framework bridges the gap between homogeneous and heterogeneous gold catalysts. *Journal of Catalysis* 2009, 265, (2), 155-160.
67. Das, S.; Kim, H.; Kim, K., Metathesis in Single Crystal: Complete and Reversible Exchange of Metal Ions Constituting the Frameworks of Metal-Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, (11), 3814-3815.
68. Jiao, Y.; Morelock, C. R.; Burtch, N. C.; Mounfield, W. P.; Hungerford, J. T.; Walton, K. S., Tuning the Kinetic Water Stability and Adsorption Interactions of Mg-MOF-74 by Partial Substitution with Co or Ni. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2015, 54, (49), 12408-12414.
69. Zhu, Q.-L.; Xu, Q., Metal-organic framework composites. *Chemical Society Reviews* 2014, 43, (16), 5468-5512.
70. Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K., A homochiral metal-organic porous material for enantioselective separation and catalysis. *Nature* 2000, 404, (6781), 982-986.
71. Granadeiro, C. M.; Ribeiro, S. O.; Karmaoui, M.; Valença, R.; Ribeiro, J. C.; de Castro, B.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S., Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66(Zr). *Chemical Communications* 2015, 51, (72), 13818-13821.
72. Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kapteijn, F., Amino-based metal-organic frameworks as stable, highly active basic catalysts. *Journal of Catalysis* 2009, 261, (1), 75-87.
73. Llabrés i Xamena, F. X.; Abad, A.; Corma, A.; Garcia, H., MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing MOF. *Journal of Catalysis* 2007, 250, (2), 294-298.



2. Dessulfurização oxidativa: obtenção de combustíveis sustentáveis

Índice

2. Dessulfurização oxidativa: obtenção de combustíveis sustentáveis	25
Resumo.....	26
2.1. Breve contextualização	27
2.2. Polioxometalatos: espécies ativas em catálise de ODS.....	29
2.3. PMo_{12} na catálise de ODS.....	31
2.4. Apreciação dos resultados obtidos e ponto de partida.....	35
2.5. Referências Bibliográficas	36

Resumo

Neste capítulo são introduzidos os processos de dessulfurização oxidativa (ODS) e descritos os estudos realizados em catálise homogénea de reações de ODS com recurso a diferentes derivados do polioxometalato $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$, nomeadamente o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$, $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$. Registaram-se resultados excelentes para a dessulfurização de um combustível simulado a partir de um conjunto de espécies refratárias representativas da composição de um gasóleo real. Todos os catalisadores utilizados foram capazes de garantir a conversão praticamente total do conteúdo de enxofre do combustível modelo, em curtos períodos de tempo.

2.1. Breve contextualização

Com a crescente necessidade de garantias de desenvolvimento sustentável, muita da atenção da comunidade científica tem-se centrado nas formas de produção e consumo de combustíveis fósseis, na medida em que se associam à fonte de energia utilizada em muitas das áreas de que dependemos, nomeadamente os transportes e a circulação automóvel. Isto porque a queima destes combustíveis se relaciona com a emissão para a atmosfera de diferentes óxidos de enxofre e azoto, assim como de matéria particulada composta maioritariamente por sulfatos metálicos, cuja origem está no conteúdo relacionado com enxofre e azoto presente no petróleo.[1] Estas emissões são uma das causas associadas a diferentes problemas de saúde pública e a vários problemas ambientais relacionados com chuvas ácidas, o que estimulou a razoável aplicação de legislação internacional sobre a indústria petroquímica.[2] Atualmente, a lei vigente exige nos combustíveis que a concentração de enxofre se mantenha abaixo de 10 ppm, um limite de concentração muito baixo com que se associam os *ultra low sulfur diesels* (ULSD), que compreendem todos os combustíveis comercializados na Europa e na América do Norte. A presença desses compostos que contêm enxofre também é indesejada no decurso dos processos industriais de refinaria, na medida em que promovem a desativação dos catalisadores neles utilizados e a corrosão do equipamento industrial.

Atualmente, a hidrodessulfurização (HDS) é a estratégia mais utilizada para a remoção de enxofre dos combustíveis em contexto industrial.[3] O método de HDS permite a eliminação de diferentes tipos de compostos que contêm enxofre como tióis, sulfuretos, disulfuretos e seus derivados através da sua conversão em sulfureto de hidrogénio e compostos orgânicos livres de enxofre. Infelizmente, este método baseia-se em processos catalíticos conduzidos em condições de elevada temperatura (320 - 400 °C) e pressão (20 - 60 bar) que requerem grande consumo de energia e hidrogénio. Para além disso, estes processos não são eficientes na remoção de compostos heterocíclicos que contêm enxofre, como os tiofenos e seus derivados, o que se deve fundamentalmente a impedimento estereoquímico. Estes compostos formam o outro grande grupo de conteúdo de enxofre presente nos combustíveis que, dependendo do combustível, perfazem cerca de 80 % do conteúdo total de enxofre.[4] Estes aspetos tornam o método de HDS pouco eficiente e muito dispendioso.

Os processos de dessulfurização oxidativa (ODS) são métodos promissores para a dessulfurização de combustíveis diesel e objeto de grandes esforços em investigação recente, sendo entendidos como uma possível resposta à necessidade de processos de dessulfurização mais eficientes e sustentáveis.[5] O processo de ODS,

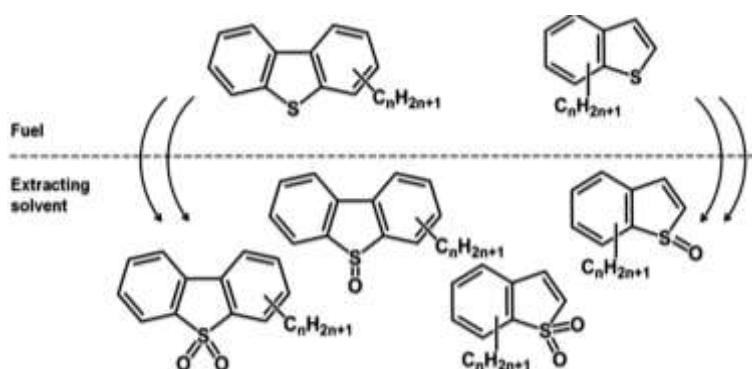


Figura 2.1. Representação esquemática de um processo de ODS no qual derivados de benzotiofenos são convertidos nos correspondentes sulfóxidos e sulfonas por oxidação. [6].

esquematizado na Figura 2.1, permite a remoção das fontes de enxofre mais refratárias presentes nos combustíveis, nomeadamente os benzotiofenos, os dibenzotiofenos e espécies derivadas, sob baixas condições de pressão e temperatura e sem recorrer ao consumo de hidrogénio. Estes processos são conduzidos em dois passos: (i) a oxidação das espécies compostas por enxofre com recurso a um agente oxidante, responsável por ceder um ou dois átomos de oxigénio para converter os compostos nos correspondentes sulfóxidos e sulfonas, sem quebrar as ligações carbono-enxofre; (ii) a remoção dos compostos convertidos por vias como a destilação ou adsorção, mas maioritariamente através de extração líquido-líquido. O aumento da polaridade dos compostos, aquando da sua oxidação, é um fator de particular interesse que torna o processo de ODS especialmente vantajoso por permitir um passo de extração mais seletivo, uma vez que a polaridade das sulfonas e dos sulfóxidos se destaca da de outros hidrocarbonetos cuja permanência no combustível se quer garantir.

Naturalmente, os processos de ODS são viabilizados por catalisadores adequados ao passo de oxidação, podendo ser considerados para essa função compostos e materiais de diferentes naturezas. De entre os candidatos possíveis, os polioxometalatos são espécies ativas que justificam o interesse que se lhes reserva.[7]

2.2. Polioxometalatos: espécies ativas em catálise de ODS

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de compostos inorgânicos formados a partir de óxidos metálicos aniônicos, reconhecidos pela sua grande variedade estrutural, interessantes propriedades físicas e químicas e diverso leque de aplicações, nomeadamente em catálise homogénea.[8] As suas estruturas são maioritariamente construídas a partir de óxidos aniônicos e catiões de metais de transição dos primeiros grupos do bloco d, principalmente W(VI), Mo(VI), V(V), Nb(V), Ta(V) e Ti(IV). Na generalidade, existem dois grandes conjuntos de POMs que compõem esta família de compostos: os isopolianiões, construídos apenas a partir de catiões e óxidos metálicos, e os mais estáveis heteropolianiões, compostos pelos mesmos e por um ou mais heteroátomos, identificáveis como elementos dos blocos p ou d (Fig.2.2.). Estas estruturas são geralmente carregadas negativamente, ainda que a densidade de carga seja variável e dependente da composição e estrutura do POM.

Os POMs são construídos em torno de poliedros de coordenação MO_x (M: metal de transição, $x = 4, 5$ ou 6) dos quais resulta uma enorme variedade de estruturas com diversos motivos topológicos. A estrutura de Keggin é uma das mais populares, senão a mais popular, estando na origem de um alargado conjunto de heteropolianiões particularmente estáveis que partilham a fórmula $[X^{n+}M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$ (X: heteroátomo, Fig. 2.3).[9] Estas estruturas são formadas a partir de um tetraedro central XO_4 encapsulado por 12 unidades octaédricas MO_6 emparelhadas em três grupos octaédricos M_3O_{13} que formam uma estrutura aproximadamente esférica de simetria tetraédrica. Os grupos M_3O_{13} são interligados nos seus vértices comuns por partilha de átomos de oxigénio distintos que podem ser identificados pela sua posição na estrutura: os conectados ao heteroátomo (O_a), os posicionados nos vértices partilhados (O_b), os situados nas arestas partilhadas (O_c) e os oxigénios terminais (O_d) (Fig. 2.3). A distinção entre as ligações dos diferentes oxigénios ao molibdénio é evidenciada na análise do espectro de infravermelho do POM.[10]

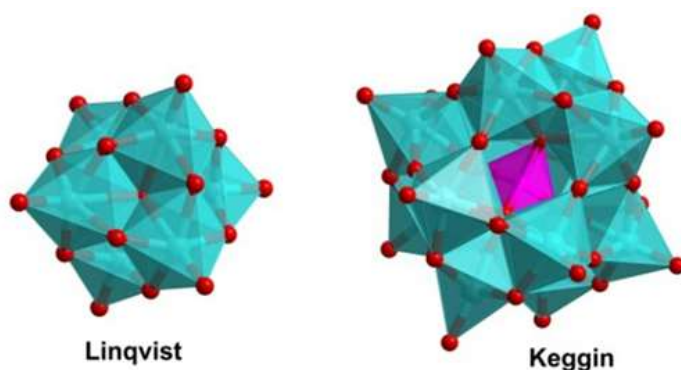


Figura 2.2. Representação de um isopolianião (Linqvist) e de um heteropolianião (Keggin).

A escolha do contra-catião define a solubilidade do POM, permitindo obter POMs solúveis tanto em meios polares como apolares. Os seus potenciais de redução estão relacionados com a composição e distribuição da densidade de carga que depende do tipo de estrutura e estado de protonação. O controlo destes parâmetros é fundamental para o sucesso da sua aplicação em catálise homogénea de reações de oxidação, para as quais os POMs se revelam compostos pertinentes. O interesse dos POMs para a catálise de reações de oxidação estende-se aos processos de HDS e ODS, para os quais a investigação se concentra maioritariamente em torno das estruturas de Keggin, possivelmente pela sua maior acessibilidade comercial.[11, 12]

O fosfomolibdato (PMo_{12}), de fórmula $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, é um exemplar dos vários POMs de Keggin ativos na catálise de reações de ODS.[13, 14] O seu mecanismo de ação em catálise de reações de dessulfurização na presença de peróxido de hidrogénio (H_2O_2) está provavelmente relacionado com os mecanismos descritos para os correspondentes tungstatos, nos quais o POM interatua com o H_2O_2 para formar, neste caso, complexos peroxomolibdato responsáveis pela oxidação.[15, 16] A heterogeneização do PMo_{12} é possível através da sua imobilização num determinado material poroso sem que a sua atividade catalítica seja anulada, e a seleção de um MOF adequado permite a sua encapsulação por meio de interações covalentes ou eletrostáticas.[13, 17, 18] Selecionou-se, para este projeto de investigação, o PMo_{12} enquanto espécie ativa na catálise de reações de ODS.

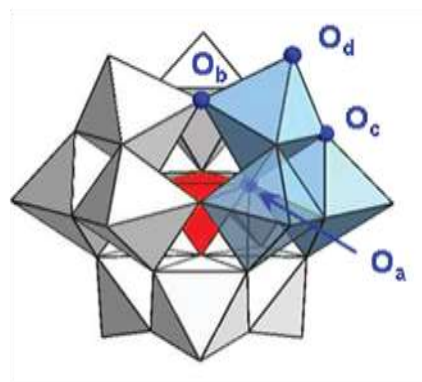
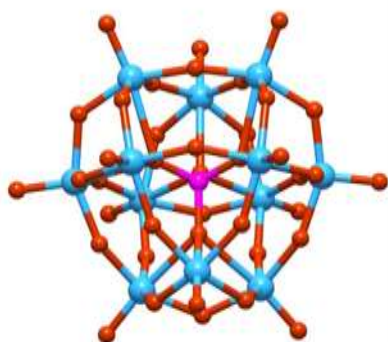


Figura 2.3. Representação do arranjo atómico (esquerda) e poliédrico (direita) de um POM de Keggin.

2.3. PMo₁₂ na catálise de ODS

Todos os ensaios catalíticos de ODS foram efetuados num óleo modelo (OM) constituído por um total de 2000 ppm de enxofre e preparado a partir de um conjunto representativo das espécies que compõem parte do conteúdo de enxofre mais refratário presente num combustível real: o 1-benzotiofeno (1-BT), o dibenzotiofeno (DBT), o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), representados na Figura 2.4. O procedimento experimental detalhado associado às reações catalíticas pode ser consultado no Capítulo 7. As reações foram iniciadas pela adição do agente de oxidação, após um prévio passo de extração de 10 min. O H₂O₂ foi selecionado como agente de oxidação, em detrimento de outros candidatos, por garantir maior sustentabilidade e eficiência aos processos, para além da sua maior acessibilidade comercial.[19] Os ensaios catalíticos foram conduzidos a 70 °C num sistema bifásico formado pelo OM e por um determinado solvente de extração. Utilizou-se o acetonitrilo (MeCN) ou o líquido iónico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol (bmImPF₆) como solventes de extração. A utilização de líquidos iónicos como solventes de extração oferece várias vantagens sobre os solventes orgânicos polares como o MeCN, primeiro pela sua menor toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, o que os relaciona com processos mais sustentáveis, e depois por poderem ser usados num maior intervalo de temperaturas e se associarem, de modo geral, a desempenhos superiores de extração das espécies oxidadas.[20]

Para avaliar o desempenho dos dois solventes de extração, efetuaram-se ensaios de controlo nos quais se procedeu normalmente, mas sem adicionar qualquer catalisador ao meio reacional. O perfil cinético de extração e a evolução da concentração de cada espécie no OM, resultantes dos dois ensaios de controlo, são apresentados na Figura 2.5. Verificam-se, para ambos os solventes, resultados de extração muito próximos e associados a um desempenho de extração específico semelhante. Regista-se, para ambos os sistemas, uma capacidade diferenciada do solvente para a extração das diferentes espécies, garantindo uma maior extração de 1-BT e DBT do que 4-MDBT e 4,6-DMDBT, o que certamente se relaciona com as

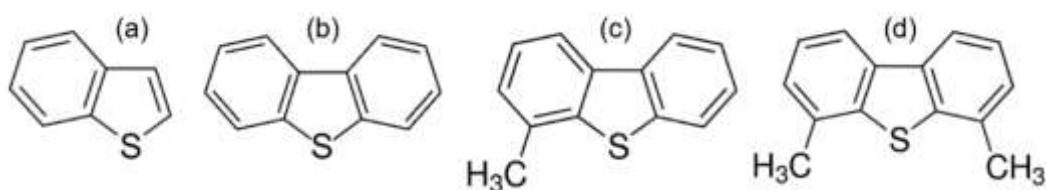


Figura 2.4. Conjunto das espécies utilizadas na preparação do OM: (a) 1-BT, (b) DBT, (c) 4-MDBT e (d) 4,6-DMDBT.

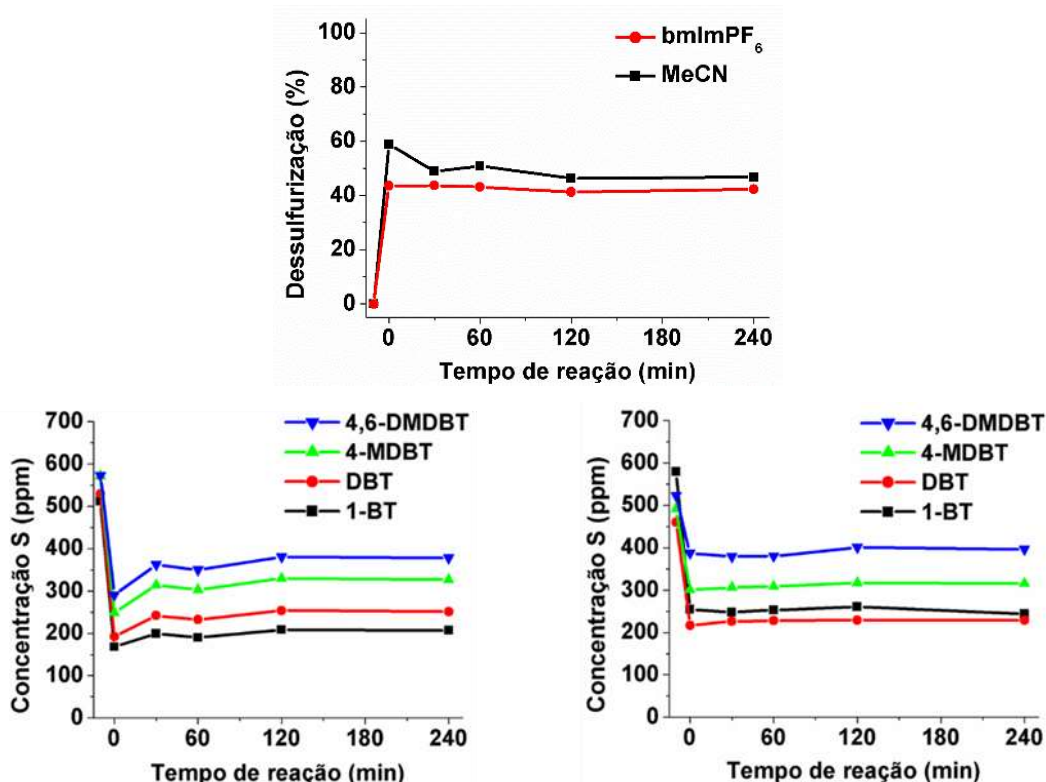


Figura 2.5. Perfil cinético dos ensaios de extração (acima) para os sistemas OM/MeCN (preto) e OM/ bmlmPF_6 (vermelho) e correspondente evolução da concentração das espécies no OM (à direita e à esquerda, respetivamente).

diferenças de densidade eletrônica entre as espécies. O aumento de concentração de todas as espécies verificado para o sistema OM/MeCN está relacionado com o momento da adição do agente oxidante ao meio reacional (tempo de reação: 0 min, Fig 2.5), responsável por causar um reequilíbrio da polaridade do sistema. Naturalmente, a concentração do OM estabiliza rapidamente para ambos os sistemas, uma vez que a reação de oxidação não está a ser catalisada.

Avaliou-se o desempenho de diferentes sais derivados de PMo_{12} na catálise de reações de ODS, nomeadamente o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ ($\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$) e o $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ ($\text{Na}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$), de origem comercial, e o $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ ($\text{bmlm}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$) e o $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ ($\text{bPy}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{H}_2\text{O}$, bPy: 1-butilpiridínio), preparados a partir do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, de modo a estudar a influência do contra-catião nos resultados catalíticos obtidos (a preparação do $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ é descrita em detalhe na secção 7. e a análise dos resultados de caracterização é efetuada no anexo A1.) Utilizaram-se 3 μmol de catalisador em cada ensaio, cujos resultados se encontram expostos na Tabela 2.1. Na Figura 2.6. apresenta-se a evolução das reações catalíticas conduzidas com os diferentes catalisadores que, numa primeira observação, permite verificar que todos os catalisadores são capazes de garantir a dessulfurização total, ou praticamente

Tabela 2.1. Resultados obtidos nos diferentes ensaios catalíticos realizados com os derivados de PMo_{12} .

Catalisador	Dessulfurização total	
	OM/MeCN	OM/ bmImPF_6
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}$	93,8 % (3 h)	99,8 % (1 h)
$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$	98,6 % (3 h)	99,6 % (1 h)
$\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$	93,2 % (3 h)	99,0 % (1 h)
$\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$	99,7 % (3 h)	98,6 % (3 h)

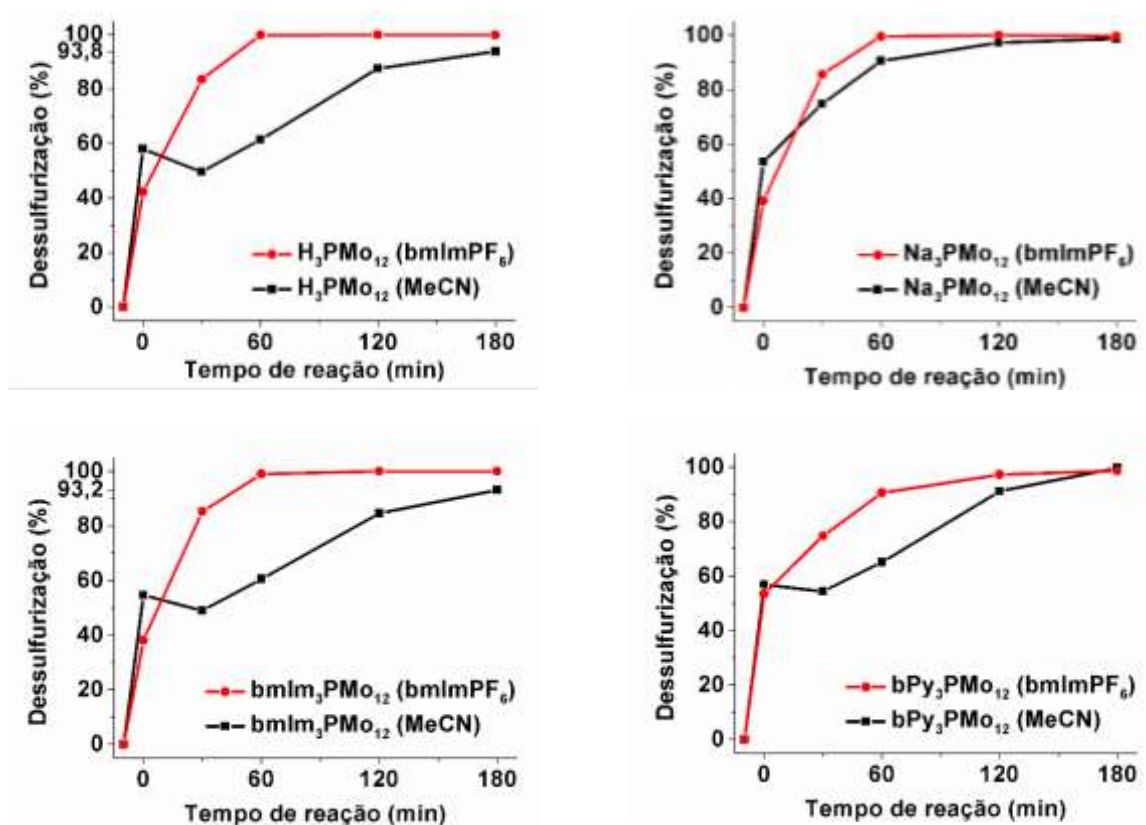


Figura 2.6. Evolução das reações catalíticas de ODS no intervalo de três horas, conduzidas com $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (acima à esquerda), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ (acima à direita), $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$ (abaixo à esquerda) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (abaixo à direita), utilizando como solvente de extração o MeCN (preto) ou o bmImPF_6 (vermelho).

total, do OM num curto período de tempo, registrando-se um melhor desempenho nos ensaios catalíticos onde se recorreu ao bmImPF_6 como solvente de extração. No entanto, uma análise mais atenta destes resultados permite retirar algumas conclusões que ajudam a perceber e a diferenciar a atividade catalítica de cada catalisador.

A Figura 2.7. representa a evolução da concentração de cada espécie constituinte do OM durante a reação catalisada pelo $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$. Os resultados das reações catalisadas pelos restantes derivados de PMo_{12} são representados da mesma

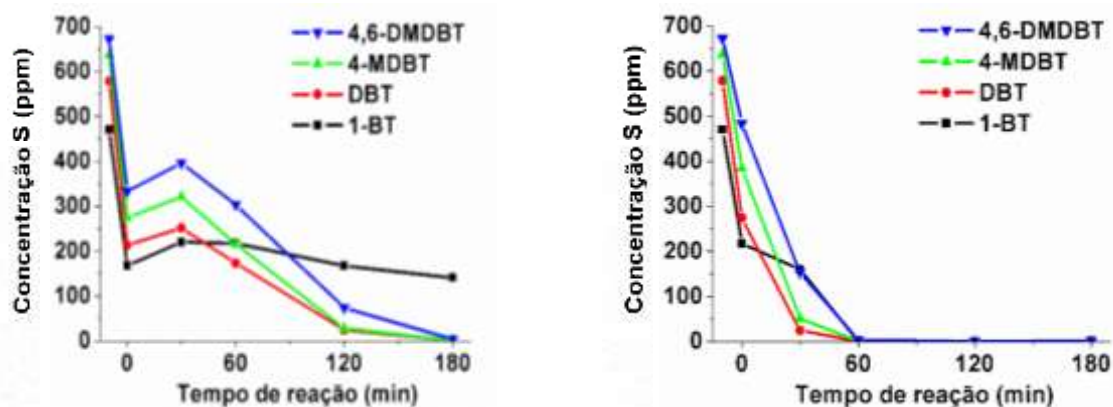


Figura 2.7. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo H_3PMo_{12} com recurso a MeCN (esquerda) ou bmlmPF₆ (direita) como solventes de extração.

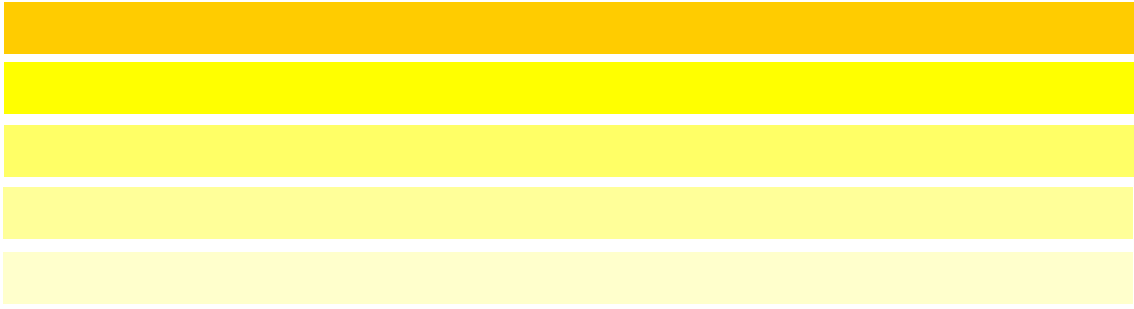
forma nas Figuras A2.1-3, apresentadas em anexo, e todos estes resultados são sistematizados no gráfico representado na Figura 2.8. A análise dos resultados representados na Figura 2.6. facilita a distinção da atividade do H_3PMo_{12} para a catálise da oxidação das diferentes espécies presentes no OM, evidenciando também a diferença de comportamento entre os ensaios com diferentes solventes de extração. O catalisador permitiu a dessulfurização total do OM em apenas 1 h quando se recorre ao bmlmPF₆, mas não garante o mesmo para o sistema catalítico composto pelo MeCN num período de 3 h de reação. Verifica-se que o H_3PMo_{12} é um excelente catalisador para a conversão de DBT e 4-MDBT, apresenta uma eficiência ligeiramente mais baixa para o 4,6-DMDBT, embora muito próxima aos anteriores compostos. No entanto, é por comparação menos seletivo para a oxidação do 1-BT. Estas evidências ajudam a explicar as diferenças entre os resultados obtidos para os dois sistemas e o menor desempenho do catalisador no sistema catalítico constituído por MeCN, na medida em que se verifica que a atividade do H_3PMo_{12} é potenciada num sistema catalítico onde o bmlmPF₆ é utilizado como solvente de extração.

De um modo geral, este padrão de atividade (DBT ~ 4-MDBT > 4,6-DMDBT >> 1-BT) observa-se para todos os catalisadores. O comportamento do Na_3PMo_{12} em bmlmPF₆ é muito próximo ao do H_3PMo_{12} para o mesmo sistema, ainda que seja mais eficiente do que este na conversão de 1-BT em MeCN. Da mesma forma, o bmlm₃PMo₁₂ tem um desempenho idêntico aos últimos catalisadores no sistema OM/bmlmPF₆ e os seus resultados aproximam-se dos registados para o H_3PMo_{12} no sistema composto por MeCN, ainda que se apresente menos capaz de catalisar a conversão de DBT, 4-MDBT e 4,6-MDBT, o que compensa pela sua eficiência ligeiramente maior para a oxidação do 1-BT. Quanto aos resultados obtidos com o bPy₃PMo₁₂, verifica-se que é o catalisador menos eficiente para a conversão de 1-BT no sistema OM/bmlmPF₆, ainda que garanta uma dessulfurização praticamente total do OM ao final de 3 h. Embora se tenha

2.5. Referências Bibliográficas

1. Fox, E. B.; Liu, Z.-W.; Liu, Z.-T., Ultraclean Fuels Production and Utilization for the Twenty-First Century: Advances toward Sustainable Transportation Fuels. *Energy & Fuels* 2013, 27, (11), 6335-6338.
2. Chandra Srivastava, V., An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances* 2012, 2, (3), 759-783.
3. Babich, I. V.; Moulijn, J. A., Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review☆. *Fuel* 2003, 82, (6), 607-631.
4. Yansheng, C.; Changping, L.; Qingzhu, J.; Qingshan, L.; Peifang, Y.; Xiumei, L.; Welz-Biermann, U., Desulfurization by oxidation combined with extraction using acidic room-temperature ionic liquids. *Green Chemistry* 2011, 13, (5), 1224-1229.
5. 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* 2010, 85, (7), 879-890.
6. Granadeiro, C. M.; Ribeiro, S. O.; Karmaoui, M.; Valença, R.; Ribeiro, J. C.; de Castro, B.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S., Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66(Zr). *Chemical Communications* 2015, 51, (72), 13818-13821.
7. Komintarachat, C.; Trakarnpruk, W., Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2006, 45, (6), 1853-1856.
8. Pope, M. T.; Müller, A., Polyoxometalate Chemistry: An Old Field with New Dimensions in Several Disciplines. *Angewandte Chemie International Edition in English* 1991, 30, (1), 34-48.
9. Hill, C. L.; Prosser-McCartha, C. M., Homogeneous catalysis by transition metal oxygen anion clusters. *Coordination Chemistry Reviews* 1995, 143, 407-455.
10. Marcio Jose da, S.; Cesar Macedo de, O., Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis* 2018, 7, (1), 26-34.
11. Song, Y.-F.; Tsunashima, R., Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. *Chemical Society Reviews* 2012, 41, (22), 7384-7402.
12. Diana, J.; Susana, R.; Baltazar de, C.; Luís, C.-S.; Salete, S. B., Polyoxometalates-Based Nanocatalysts for Production of Sulfur-Free Diesel. In *Applying Nanotechnology to the Desulfurization Process in Petroleum Engineering*, Tawfik, A. S., Ed. IGI Global: Hershey, PA, USA, 2016; pp 426-458.
13. Granadeiro, C. M.; Ferreira, P. M. C.; Julião, D.; Ribeiro, L. A.; Valença, R.; Ribeiro, J. C.; Gonçalves, I. S.; De Castro, B.; Pillinger, M.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S., Efficient Oxidative Desulfurization Processes Using Polyoxomolybdate Based Catalysts. *Energies* 2018, 11, (7), 1696.
14. Qiu, J.; Wang, G.; Zeng, D.; Tang, Y.; Wang, M.; Li, Y., Oxidative desulfurization of diesel fuel using amphiphilic quaternary ammonium phosphomolybdate catalysts. *Fuel Processing Technology* 2009, 90, (12), 1538-1542.
15. Li, H.; Jiang, X.; Zhu, W.; Lu, J.; Shu, H.; Yan, Y., Deep Oxidative Desulfurization of Fuel Oils Catalyzed by Decatungstates in the Ionic Liquid of [Bmim]PF₆. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2009, 48, (19), 9034-9039.
16. Ishii, Y.; Yamawaki, K.; Ura, T.; Yamada, H.; Yoshida, T.; Ogawa, M., Hydrogen peroxide oxidation catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. Epoxidation of olefins and allylic alcohols, ketonization of alcohols and diols, and oxidative cleavage of 1,2-diols and olefins. *The Journal of Organic Chemistry* 1988, 53, (15), 3587-3593.
17. Mirante, F.; Gomes, N.; Branco, L. C.; Cunha-Silva, L.; Almeida, P. L.; Pillinger, M.; Gago, S.; Granadeiro, C. M.; Balula, S. S., Mesoporous nanosilica-supported polyoxomolybdate

- as catalysts for sustainable desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 275, 163-171.
18. Li, S.-W.; Gao, R.-M.; Zhang, R.-L.; Zhao, J.-s., Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen. *Fuel* 2016, 184, 18-27.
 19. Li, X.; Zhang, J.; Zhou, F.; Wang, Y.; Yuan, X.; Wang, H., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel by hydrogen peroxide: Catalysis of $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ immobilized on the ionic liquid modified SiO_2 . *Molecular Catalysis* 2018, 452, 93-99.
 20. Kulkarni, P. S.; Afonso, C. A. M., Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chemistry* 2010, 12, (7), 1139-1149.



3. Catalisadores baseados em NH₂-MIL-125

Índice

3. Catalisadores baseados em NH₂-MIL-125	39
Resumo.....	40
3.1. Breve contextualização	41
3.2. Síntese e caracterização do NH ₂ -MIL-125.....	43
3.3. Síntese e caracterização das amostras PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125	47
H ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125.....	47
Na ₃ PMo ₁₂ @NH ₂ -MIL-125.....	52
3.4. Desempenho catalítico do NH ₂ -MIL-125 e dos compósitos derivados	55
NH ₂ -MIL-125	55
Materiais compósitos derivados.....	57
3.5. Apreciação dos resultados obtidos	58
3.6. Referências Bibliográficas	59

Resumo

Neste capítulo descreve-se a síntese do MOF NH₂-MIL-125 e de materiais compósitos seus derivados resultantes do emprego de diferentes estratégias de imobilização de sais de [PMo₁₂O₄₀]⁻³, nomeadamente H₃PMo₁₂ e Na₃PMo₁₂. Todos os materiais preparados foram caracterizados com recurso a várias técnicas de análise estrutural, como PXRD, FTIR-ATR, SEM/EDS, TGA e ICP-OES, e os resultados da sua caracterização são aqui analisados e interpretados. Avaliou-se o desempenho de parte dos materiais obtidos na catálise de reações de ODS de um óleo modelo.

3.1. Breve contextualização

O interesse reservado à preparação de MOFs derivados de titânio deve-se à reduzida toxicidade, propriedades fotocatalíticas e de oxidação-redução do metal. Entre os MOFs porosos baseados em titânio, o MIL-125 (MIL: Materiais do Instituto Lavoisier) e seus derivados destacam-se pela sua atividade fotocatalítica, aptidão para catálise, adsorção e separação de gases.[1-3] O MIL-125 é construído a partir de SBUs baseadas na fórmula $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_6$, octâmeros cíclicos formados por partilha de unidades octaédricas de $\text{TiO}_5(\text{OH})$ (Fig.3.1).[4] À semelhança do empacotamento cúbico, cada octâmero é ligado a outros doze octâmeros via BDC, com quatro ligandos no plano do octâmero, quatro acima e quatro abaixo, para formar uma estrutura porosa 3D e tetraédrica com interstícios octaédricos (12,55 Å) e tetraédricos (6,13 Å), com aberturas de poro triangulares de amplitude entre 5 e 7 Å que contrariam a rigidez da estrutura com alguma flexibilidade. Este material apresenta uma elevada estabilidade térmica (360 °C) e área superficial ($S_{\text{BET}} \sim 1550 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_p \sim 0,6 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$).[5] Do arranjo estrutural deste MOF emerge não só uma rede porosa com elevada distribuição de catiões metálicos, mas também um conjunto de MOFs isoestruturais resultado da sua construção a partir de derivados funcionalizados do BDC como o NH_2 -BDC, de que resulta o NH_2 -MIL-125 (Fig.3.1).[6] Este MOF caracteriza-se por dimensões de poro (10,7 e 4,7 Å), área superficial ($S_{\text{BET}} \sim 1245 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $V_p \sim 0,5 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) e estabilidade térmica (300 °C) naturalmente mais reduzidos que os do seu análogo MIL-125. A preparação destes materiais derivados representa, de entre outras vantagens, uma maior facilidade de funcionalização pós-síntese dos ligandos do MOF.

A preparação destes MOFs é efetuada maioritariamente através de estratégias de síntese hidro/solvotérmica, embora também seja possível recorrer a métodos de síntese alternativos assistidos por micro-ondas ou por refluxo.[2, 7] Os materiais podem

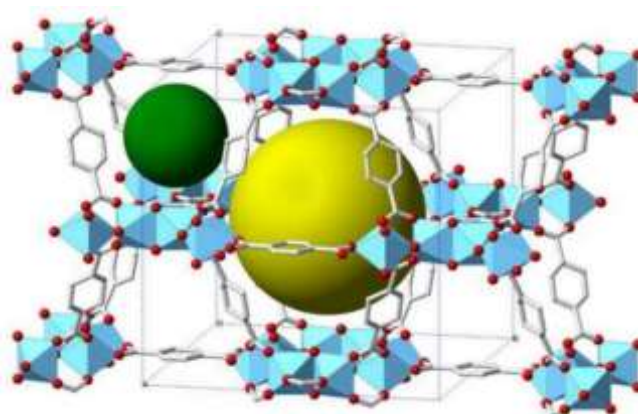


Figura 3.1. Ilustração da estrutura dos MOFs MIL-125 e NH_2 -MIL-125.[2].

ser construídos a partir de diferentes precursores de titânio, nomeadamente isopropóxido de titânio(IV) e butóxido de titânio(IV), com impacto direto na cristalinidade e área superficial do material resultante.[7] É também possível obter estruturas com porosidade hierárquica, redes caracterizadas por micro e mesoporosidade, a partir da utilização de surfactantes enquanto agentes de modulação.[8] Outra estratégia de modulação da síntese consiste em utilizar diferentes ácidos monocarboxílicos para explorar a diversificação de tamanho de cristal, distribuição de poro e morfologia.[9] A morfologia das partículas obtidas é facilmente modulada pelo controlo da concentração de reagentes, sendo possível obter discos circulares, discos tetragonais, bipirâmides truncadas ou partículas octaédricas (Fig. 3.2), o que pode ter impacto considerável em diversas aplicações, particularmente em fotocatalise.[10] A preparação de compósitos baseados em MIL-125 ou NH_2 -MIL-125 é também uma estratégia interessante para ampliar as funcionalidades destes MOFs.[11]

A fotocatalise e a adsorção são as áreas de aplicação onde estes materiais e seus derivados têm encontrado maior relevância.[2, 6, 12, 13] No entanto, os materiais também são capazes de catalisar reações de ODS, sendo particularmente seletivos para a conversão de 1-BT e DBT.[14] Como a sua atividade específica é complementar à atividade catalítica do PMo_{12} , estes MOFs são candidatos muito interessantes para a incorporação do POM, no sentido da preparação de compósitos com atividade catalítica partilhada entre o material de suporte e a espécie ativa. Selecionou-se o NH_2 -MIL-125 como material de suporte em detrimento do MIL-125, uma vez que os grupos $-\text{NH}_2$ podem facilitar a imobilização do PMo_{12} na rede do MOF.

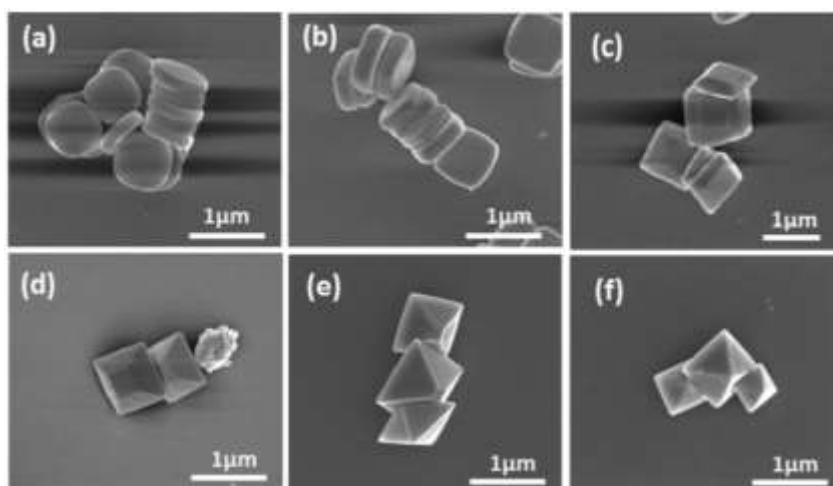


Figura 3.2. Ilustrações de alta resolução das diferentes morfologias possíveis de obter para o NH_2 -MIL-125, a partir da exploração dos seus parâmetros de síntese.[10].

3.2. Síntese e caracterização do NH₂-MIL-125

O NH₂-MIL-125 foi preparado através de um procedimento baseado em síntese solvotérmica. A amostra foi obtida a partir da mistura de isopropóxido de titânio(IV) e NH₂-BDC em DMF/MeOH por aquecimento a 150 °C e durante 24 horas. O material foi isolado por centrifugação, lavado em refluxo com DMF e MeOH e seco por aquecimento. Os detalhes experimentais de todos os ensaios de preparação de materiais são descritos em profundidade no Capítulo 7. O pó amarelo recuperado foi caracterizado através de: (i) espectroscopia de infravermelho de refletância total atenuada (FTIR-ATR), para identificar a natureza das ligações químicas presentes no material; (ii) difração de raio-X de pós (PXRD), para obter informação acerca da sua estrutura cristalina; (iii) microscopia eletrônica de varrimento (SEM), para avaliar a sua morfologia; (iv) espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) para estimar a sua composição elementar; (v) por análise termogravimétrica (TGA), para avaliar a sua decomposição térmica.

O espectro de infravermelho obtido para o NH₂-MIL-125 é representado na Figura 3.3. e a informação mais relevante dele retirada é apresentada na Tabela 3.1. É possível observar a presença das bandas características do MOF, nomeadamente bandas associadas à componente orgânica como o conjunto de bandas de média intensidade relacionadas com o estiramento assimétrico de grupos carboxilato (1470 a 1630 cm⁻¹), com o estiramento simétrico dos mesmos grupos (1300 a 1470 cm⁻¹), a banda de estiramento simétrico de ligações C–H do anel benzénico (1260 cm⁻¹) e o conjunto de bandas de baixa intensidade associadas ao grupo amina (de 3300 a 3600

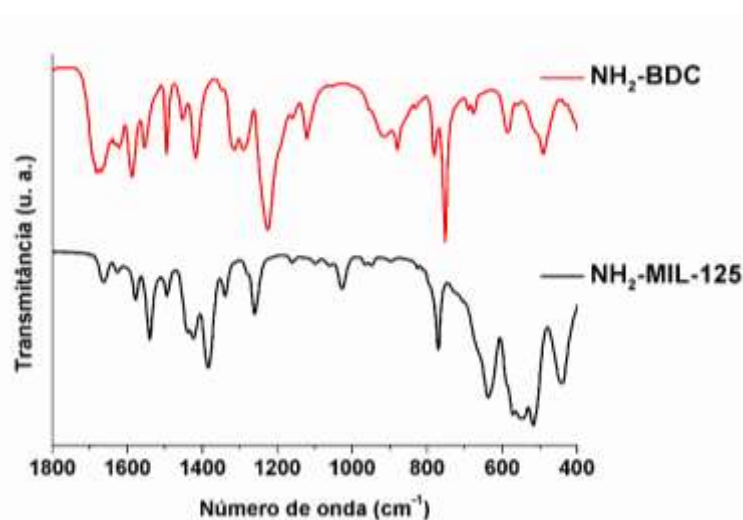


Figura 3.3. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de NH₂-MIL-125, acompanhado do espectro correspondente ao ligando NH₂-BDC, no intervalo de 400 a 1800 cm⁻¹.

Tabela 3.1. Bandas características do espectro de infravermelho do NH₂-MIL-125 e sua correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa correspondentes.

Vibração de ligação	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade de vibração
$\nu(\text{N-H})$ [15]	3600 - 3300	Baixa
$\nu_{\text{as}}(\text{O-C=O})$ [16]	1630 - 1470	Média
$\nu_{\text{s}}(\text{O-C=O})$ [16]	1470 - 1300	Média
$\nu(\text{C-H})_{\text{benz}}$ [15]	1260	Média
$\nu(\text{O-Ti-O})$ [16]	800 - 400	Elevada

cm⁻¹, intervalo não representado), assim como bandas de elevada intensidade atribuídas a diferentes vibrações de ligações O-Ti-O (400 a 800 cm⁻¹) da componente inorgânica.[16] A verificação da banda de média intensidade a 1660 cm⁻¹ pode relacionar-se com uma pequena quantidade de moléculas livres de ligando nas cavidades do MOF.

O difratograma correspondente à amostra de NH₂-MIL-125 é apresentado na Figura 3.4., acompanhado da correspondência entre os picos de difração e os respectivos índices de Miller, reunidos na Tabela 3.2. O perfil de difração obtido para a amostra está de acordo com os difratogramas descritos na literatura para materiais cristalinos deste tipo, o que é um forte indicador do sucesso da preparação do MOF NH₂-MIL-125.[17]

O perfil termogravimétrico registado para o NH₂-MIL-125 é apresentado na Figura 3.5. As duas primeiras perdas de massa registadas (5,17 % + 6,32 %) podem

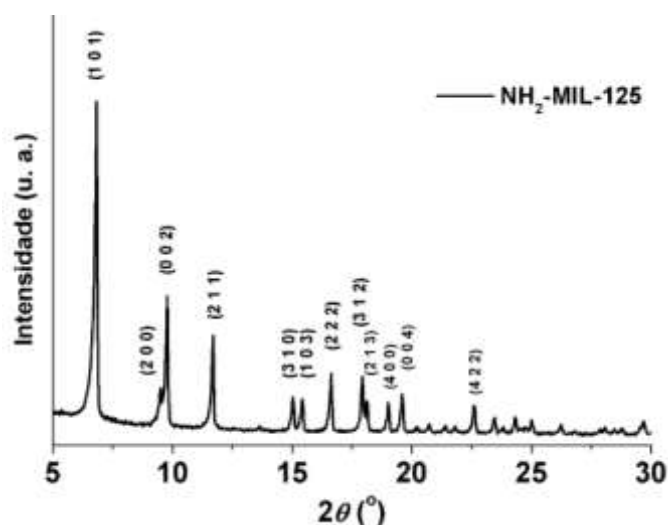


Figura 3.4. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para a amostra NH₂-MIL-125, no intervalo entre 5 e 30 °, acompanhado da atribuição dos índices de Miller aos correspondentes picos de difração.

Tabela 3.2. Correspondência entre os picos de difração registados para o NH₂-MIL-125 e os respetivos índices de Miller.

Índice de Miller [17]	2 θ (°)
(1 0 1)	6,8
(2 0 0)	9,5
(0 0 2)	9,8
(2 1 1)	11,7
(3 1 0)	15,0
(1 0 3)	15,4
(2 2 2)	11,6
(3 1 2)	17,9
(2 1 3)	18,1
(4 0 0)	19,0
(0 0 4)	19,6
(4 2 2)	22,6

atribuir-se à libertação de moléculas hospedadas nas cavidades do material, como o MeOH utilizado na lavagem do material e ligandos livres que resistiram ao procedimento de lavagem adotado e permaneceram nos poros do MOF. As últimas perdas de massa (8,03% + 10,61%) iniciam-se por volta dos 300 °C e estão relacionadas com reorganizações estruturais que resultam no colapso da rede cristalina do MOF e sua decomposição.[2, 16] Este perfil termogravimétrico está em concordância com os reportados na literatura, o que representa mais um indicador para o êxito da preparação do material.

As imagens de alta resolução captadas para o NH₂-MIL-125 são apresentadas na Figura 3.6 e permitem observar micropartículas de morfologia regular que se apresentam como discos quadrangulares de dimensão variável (concentram-se maioritariamente no intervalo entre 600 e 700 nm). A uniformidade morfológica observada é um bom indicador para admitir uma única fase cristalina presente na amostra. A análise por EDS, representada na mesma figura, identifica o titânio, oxigénio, carbono e azoto como únicos elementos constituintes da amostra analisada, o que corrobora a afirmação anterior (o ouro e paládio têm origem no revestimento que viabiliza a análise).

O conjunto dos resultados obtidos na caracterização física e química da amostra preparada permitem admitir o sucesso da síntese do material. Nesse sentido, partiu-se para tentativas de preparação de catalisadores heterogéneos baseados em materiais compósitos derivados de NH₂-MIL-125 por imobilização de PMo₁₂.

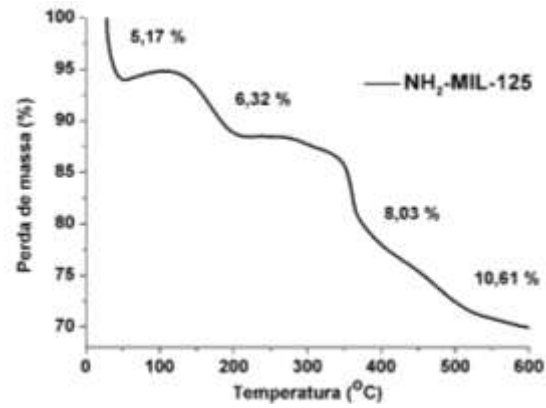


Figura 3.5. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para o NH₂-MIL-125.

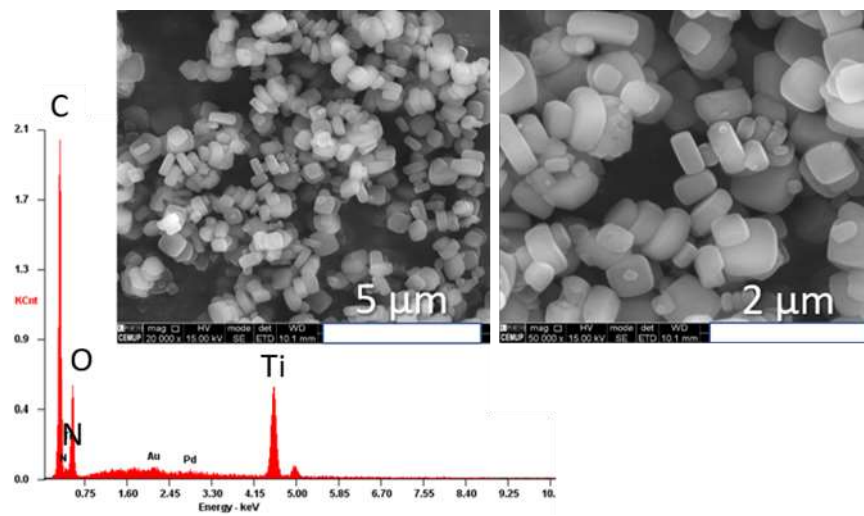


Figura 3.6. Imagens de alta resolução captadas para o NH₂-MIL-125 por SEM, a par da representação gráfica da respetiva análise de EDS.

3.3. Síntese e caracterização das amostras $\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$

A introdução de PMo_{12} nas cavidades do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ foi experimentada através de duas abordagens distintas: uma estratégia de imobilização *in situ* e uma metodologia de incorporação pós-síntese.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$

Os procedimentos de preparação de materiais compósitos através de estratégias de imobilização *in situ* traduzem-se na tentativa de construção do material de suporte, nos casos presentes a construção do MOF, na presença da espécie que se pretende introduzir nas suas cavidades. Por vezes, a espécie que se pretende imobilizar intervém de forma construtiva no mecanismo de auto-montagem do MOF, enclausurando-se nas cavidades do próprio material.[18] Estes métodos são normalmente mais eficientes na introdução de espécies nas cavidades do material quando comparados com as abordagens pós-síntese, para além de garantirem uma maior homogeneidade de distribuição das espécies na estrutura do material de suporte. Com esse intuito, procedeu-se à preparação do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ de acordo com o procedimento experimental descrito anteriormente, adicionando-se uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ à mistura reacional de partida. O material resultante foi recuperado por centrifugação, lavado extensivamente com DMF e MeOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. A amostra isolada, nomeada $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(is)}$, apresenta-se como pó de cor azul escura, na vez do amarelo característico do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, e foi caracterizada por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

O espectro vibracional do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(is)}$ é representado pela Figura 3.7, acompanhado do espectro correspondente ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ para efeito de comparação. É possível verificar que os espectros vibracionais dos dois materiais não partilham muitas semelhanças, uma vez que as bandas características do MOF (tanto as bandas relacionadas com a componente orgânica como as atribuídas à componente metálica) não são evidentes ou não se observam no espectro do material preparado, o que dificulta a atribuição das bandas registadas a uma determinada vibração de ligação.

O difratograma obtido para esta amostra é representado graficamente na Figura 3.8, acompanhado do obtido para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$. Pela comparação entre os dois perfis de difração, verifica-se imediatamente uma oposição entre a natureza cristalina do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e a natureza tendencialmente amorfa do material preparado, evidenciada pela ausência de um conjunto definido de picos de difração, em contraste com o perfil do MOF. Isto significa que a construção do MOF não foi bem sucedida e dificulta a determinação da estrutura do novo material obtido.

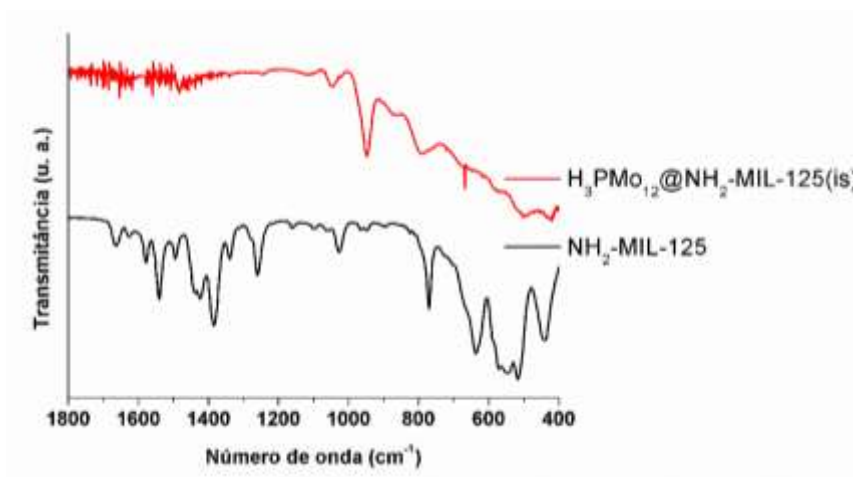


Figura 3.7. Representação do espectro vibracional do H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(is) (vermelho) no intervalo de 400 a 1800 cm⁻¹, acompanhado do espectro vibracional do NH₂-MIL-125 (preto).

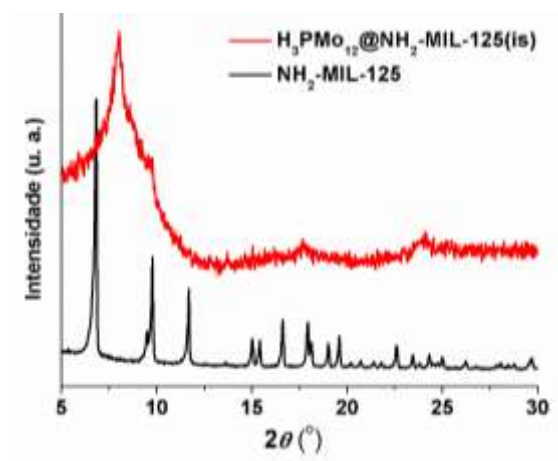


Figura 3.8. Resultados da análise de PXRD para a amostra H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(is), acompanhados do perfil de difração do NH₂-MIL-125, representados no intervalo de 5 a 30 °.

As micrografias captadas na análise de SEM, acompanhadas da análise de EDS, são apresentadas na Figura 3.9. e permitem observar partículas de grandes dimensões (cerca de 25 µm) com morfologia irregular (à esquerda na figura) e partículas esféricas com 2 µm de diâmetro (à direita na figura). A composição elementar destas estruturas é ainda assim semelhante, baseando-se em carbono, oxigénio, titânio, fósforo e molibdénio, sendo que as partículas maiores aparentam ser mais ricas em titânio em comparação com as partículas de menor dimensão.

O conjunto dos resultados da caracterização desta amostra não permite admitir o êxito da preparação do compósito H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125 pela estratégia de síntese *in situ* adotada. Daqui, partiu-se para dois ensaios de preparação destes compósitos seguindo uma abordagem por impregnação pós-síntese. Em cada um desses ensaios, uma fração do NH₂-MIL-125 previamente preparado foi dispersa em MeCN,

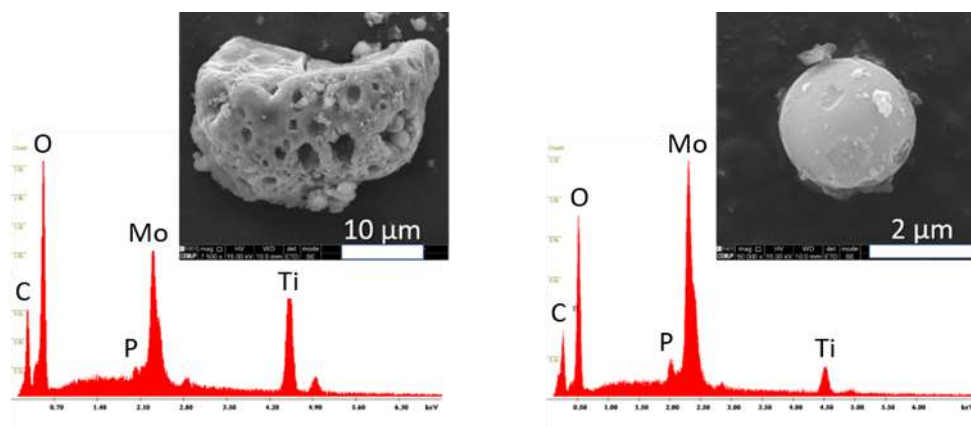


Figura 3.9. Imagens de alta resolução captadas por SEM para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-NH}_2\text{-MIL-125(is)}$, acompanhadas dos respectivos espectros de EDS.

adicionando-se depois à dispersão uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ ((A): 0,15 mmol; (B): 0,30 mmol). A mistura permaneceu sob agitação e à temperatura ambiente durante 5 dias, após os quais o material foi recuperado por centrifugação, lavado com MeCN e EtOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. As amostras isoladas foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD, SEM/EDS e por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), no sentido de quantificar a quantidade de PMo_{12} imobilizado.

A Figura 3.10. ilustra os espectros vibracionais obtidos para os materiais $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$. A permanência das bandas características do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ nos espectros de infravermelho dos materiais preparados é um bom indicador de que o material de suporte conservou a sua natureza. A observação de bandas adicionais relacionáveis com o espectro do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ nos

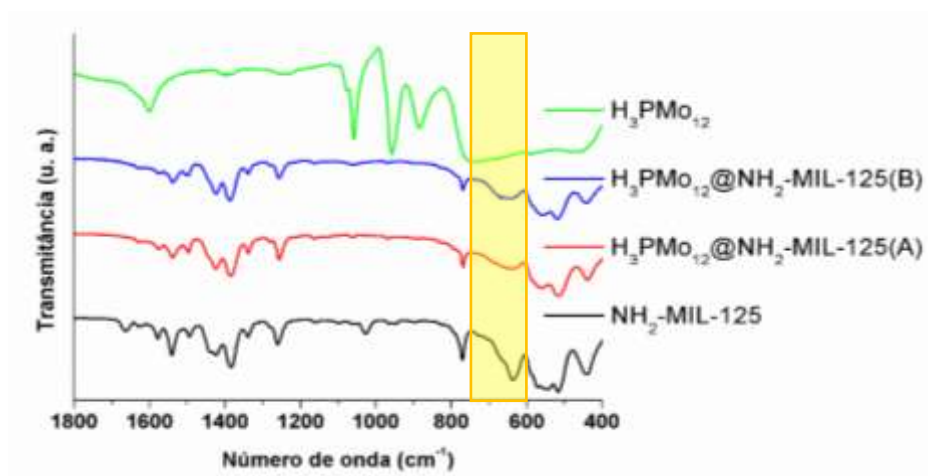


Figura 3.10. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (vermelho) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (azul), acompanhados dos espectros correspondentes ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (verde), obtidos por FTIR-ATR e apresentados no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

espectros dos materiais compósitos preparados seria um ótimo indício do sucesso da introdução do POM nas cavidades do material de suporte. No entanto, é apenas possível verificar uma distensão associada a um desvio para um maior número de onda de uma das bandas do conjunto de vibrações da ligação O–Ti–O do MOF (635 cm^{-1} , coluna amarela na Figura 3.10.), possivelmente por influência da sobreposição com a banda característica do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ atribuída à vibração assimétrica da ligação Mo–O_b ($600 - 820\text{ cm}^{-1}$).[19] A intensidade desta banda é ligeiramente maior em (B) por comparação com (A), o que atesta esta hipótese uma vez que a amostra (B) foi preparada com uma maior quantidade de partida de PMo_{12} . Contudo, a análise dos resultados obtidos por FTIR-ATR não garante evidências suficientes para apontar o êxito da incorporação do POM na estrutura do material. Ainda assim, a ausência nos espectros das amostras preparadas das bandas registadas a 1662 e 1027 cm^{-1} para o NH_2 -MIL-125 pode indicar a saída de ligandos livres da estrutura do MOF durante este procedimento pós-sintético.

Os resultados da caracterização das amostras por PXRD são apresentados na Figura 3.11. Pelo registo de todos os picos de difração característicos e identificados para o NH_2 -MIL125, verifica-se que a estrutura do MOF não sofreu desgaste por exposição ao procedimento de incorporação pós-síntese, uma vez que se conservaram tanto o perfil de difração como a intensidade relativa e a amplitude dos picos de difração do material de partida, o que se traduz na preservação da estrutura e cristalinidade do material original. No entanto, é possível observar no perfil de difração das amostras (A) e (B) um pico de difração ($13,721^\circ$, assinalado pela coluna amarela na Figura 3.11.) cuja expressão não é evidente no difratograma obtido para o MOF. Não é expectável que a presença do POM nas cavidades do material se manifeste pelo aparecimento de novos picos de difração no difratograma do material compósito, uma vez que a sua incorporação subentende a desagregação da fase cristalina do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$. Como o indício se relaciona apenas com um pico de difração singular, também não é razoável supor que parte do PMo_{12} não incorporado resistiu à lavagem dos materiais e permaneceu na sua fase cristalina original, adsorvido à superfície do MOF. Contudo, é possível argumentar que a introdução do POM nas cavidades do NH_2 -MIL-125, ou mesmo até a dos correspondentes contra-catiões, provocam o aumento da densidade eletrónica de determinadas zonas da rede do MOF, o que estará relacionado com o aumento da intensidade de picos de difração correspondentes a determinados planos cristalográficos de menor expressão no perfil de difração original do material de suporte.[20] Esta hipótese permite considerar essa evidência como um bom indicador do êxito da imobilização do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$.

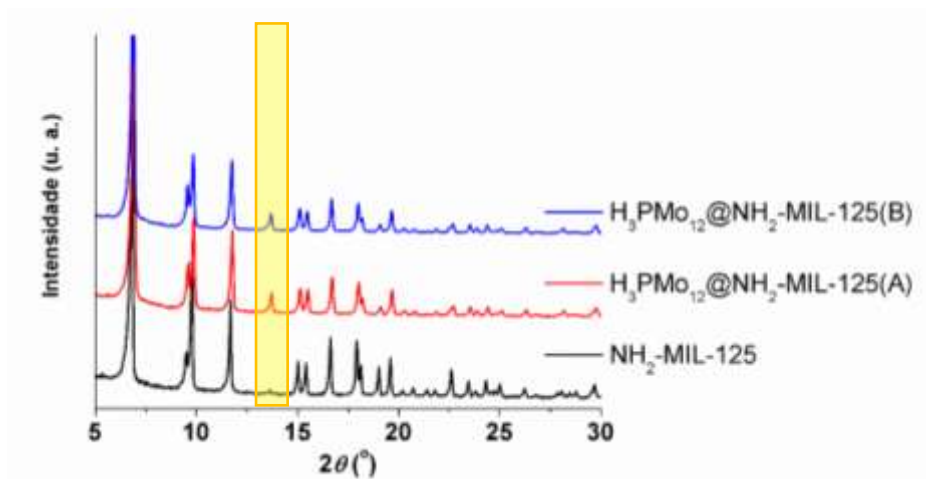


Figura 3.11. Perfis de difração das amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (vermelho) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (azul) comparados com o obtido para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto).

As micrografias adquiridas pela análise de SEM às amostras (A) e (B), acompanhadas da análise de EDS, são apresentadas na Figura 3.12. Verifica-se que o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ não sofreu alterações na sua morfologia devido ao procedimento de incorporação adotado. Para além disso, não foi possível, pelas observações efetuadas, identificar diferentes fases nas amostras analisadas. Contudo, as análises de EDS permitiram identificar na composição elementar de ambas as amostras a presença de molibdénio o que, ainda que considerando a diminuta intensidade das bandas de emissão, permite afirmar a presença de POM nas amostras. As análises efetuadas por ICP-OES permitiram quantificar na composição das amostras o conteúdo de 7,1 e 9,7 mg(Mo)/g para as amostras (A) e (B), respetivamente, o que se traduz na presença de 7 e 8 μmol de PMo_{12} por g de amostra.

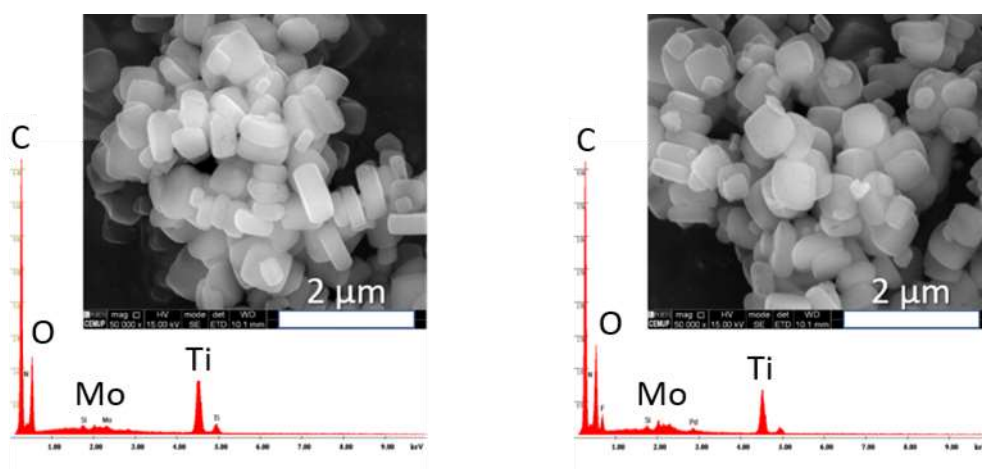


Figura 3.12. Imagens de alta resolução captadas para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{-NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (direita) através de análises de SEM.

$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$

Considerando os resultados da caracterização das amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$, e mesmo admitindo o sucesso da imobilização do PMo_{12} na estrutura do MOF, a introdução de uma quantidade apreciável de POM na rede do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ não foi alcançada com êxito por via desta abordagem. Assim, prosseguiu-se para a tentativa de introdução de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ na rede do MOF, em vez de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, de acordo com um procedimento experimental idêntico ao anterior. As amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ distinguem-se pela quantidade de POM adicionada à mistura reacional ((A): 0,15 mmol; (B): 0,30 mmol; (C): 0,60 mmol) e foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD, SEM/EDS e ICP-OES.

Os espectros vibracionais recolhidos para as amostras isoladas são apresentados na Figura 3.13. É possível observar a diminuição da definição do conjunto de bandas associadas às vibrações das ligações O–Ti–O, na região entre 400 e 800 cm^{-1} , possivelmente relacionada com a sobreposição de bandas registadas para o POM no mesmo intervalo de número de onda. A comparação dos espectros dos materiais preparados permite verificar um padrão associado a essa observação, na medida que a perda de definição das bandas dessa região do espectro se acentua com o aumento da quantidade de POM de partida. Para além disso, nos espectros das amostras surge um conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 825 e 1000 cm^{-1} cuja atribuição se pode associar a vibrações assimétricas de ligações $\text{Mo}=\text{O}_d$ e $\text{M}-\text{O}_c$ (coluna amarela na Figura 3.13.).[19] Estes são bons indicadores da presença de POM nas amostras.

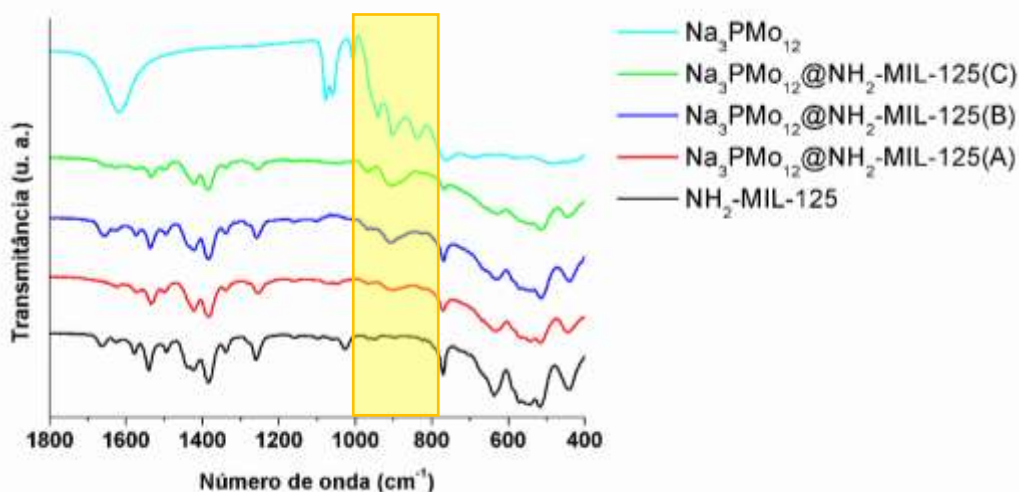


Figura 3.13. Espectros vibracionais recolhidos para as amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125 (A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (azul escuro), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ (verde), acompanhadas dos espectros do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto) e do $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), obtidos por FTIR-ATR e representados no intervalo ente 400 a 1800 cm^{-1} .

Os difratogramas obtidos para as amostras são representados na Figura 3.14. Uma vez mais, o registo de todos os picos de difração característicos do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ significa a manutenção da integridade da estrutura cristalina do material de suporte. No entanto, a observação de um alargado conjunto de picos de difração adicionais em toda a extensão dos difratogramas obtidos para as três amostras (a $9,78^\circ$, $19,45^\circ$, $25,75^\circ$ e $29,40^\circ$, colunas amarelas na figura) aponta de forma clara para a presença de uma mistura de fases cristalinas presentes nas amostras. Esta mistura de fases cristalinas está muito provavelmente associada à permanência de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ no exterior da estrutura do MOF, o que é evidenciado pela correspondência de todos os picos de difração adicionais com parte dos picos registados no perfil de difração do POM.

As imagens de alta resolução captadas para as três amostras são apresentadas na Figura 3.15 e permitem observar, de forma evidente e para todas as amostras, uma mistura heterogênea de MOF e POM que, aliada à análise da composição elementar, confirma a hipótese anterior. Desta forma, não é possível afirmar o sucesso da preparação de materiais compósitos derivados de $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ baseados em PMo_{12} através desta estratégia.

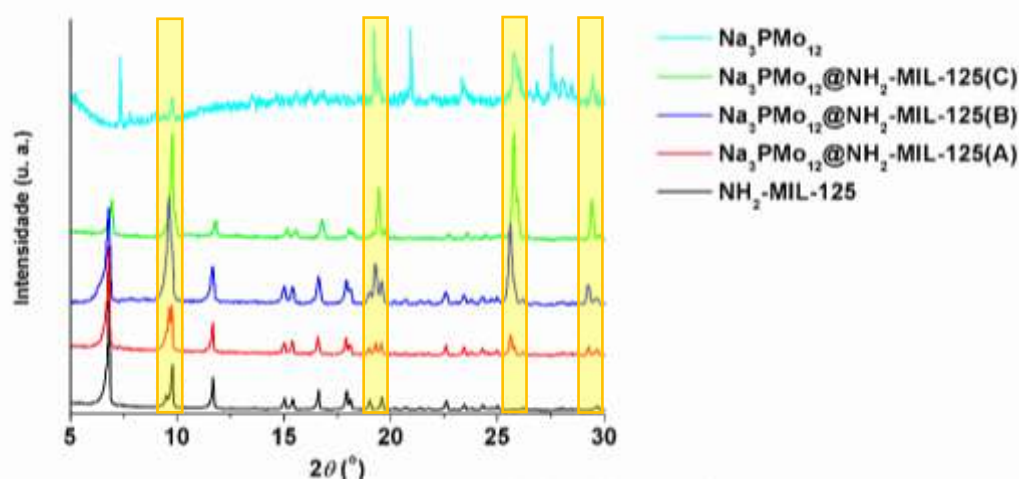


Figura 3.14. Difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (azul escuro) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ (verde), acompanhados dos difratogramas do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 5 a 30° .

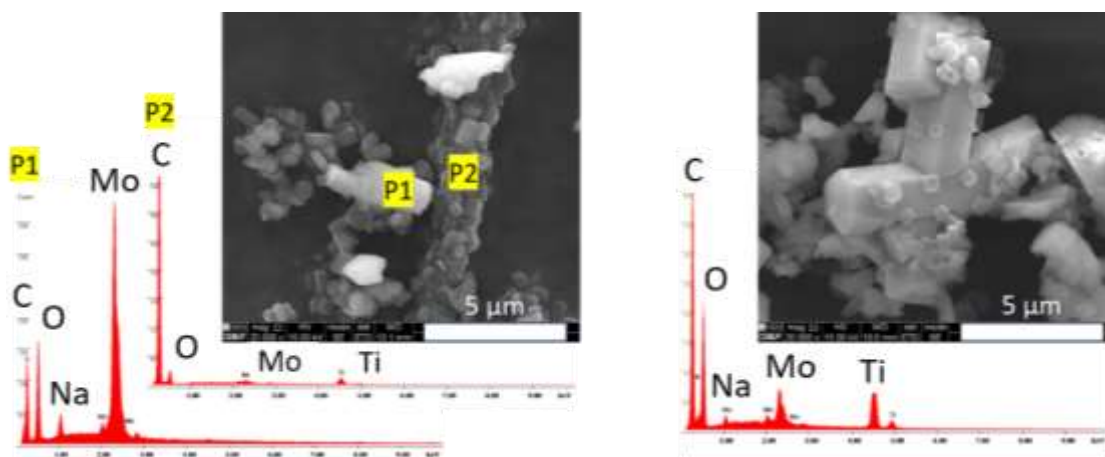


Figura 3.15. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (esquerda) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (direita), acompanhadas dos respectivos espectros de EDS.

3.4. Desempenho catalítico do NH₂-MIL-125 e dos compósitos derivados

Avaliou-se o desempenho do NH₂-MIL-125 e seus materiais derivados enquanto catalisadores de reações de ODS. Os ensaios catalíticos foram conduzidos num sistema OM/bmImPF₆ e em condições idênticas às utilizadas nos ensaios de catálise homogênea (capítulo 2).

NH₂-MIL-125

A Figura 3.16 apresenta os resultados do ensaio catalítico realizado com NH₂-MIL-125, para o qual se registou a dessulfurização de 76,6 % do OM. A apreciação da evolução da concentração das espécies constituintes do OM durante a reação é mais elucidativa sobre o desempenho real do material. Pela análise dos resultados, é possível confirmar a seletividade do material para a remoção do 1-BT e do DBT, cuja conversão se aproxima da totalidade no período de apenas 1 h. Verifica-se também a sua inferior atividade catalítica para a conversão do 4-MDBT e do 4,6-DMDBT que impede a dessulfurização total do OM. No final da reação catalítica, o material foi isolado, lavado com MeCN e EtOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. O catalisador recuperado, identificado como NH₂-MIL-125-AC, foi caracterizado por PXRD e SEM/EDS.

O difratograma obtido para o NH₂-MIL-125-AC é representado graficamente na Figura 3.17 e a sua análise permite verificar imediatamente uma grande diferença entre o seu perfil de difração e o correspondente ao material de partida. Regista-se, para o NH₂-MIL-125-AC, apenas parte dos picos de difração característicos do NH₂-MIL-125, ao quais se associa um aumento evidente da amplitude. Este indício pode relacionar-se apenas com a menor quantidade de amostra analisada, ao mesmo tempo que pode

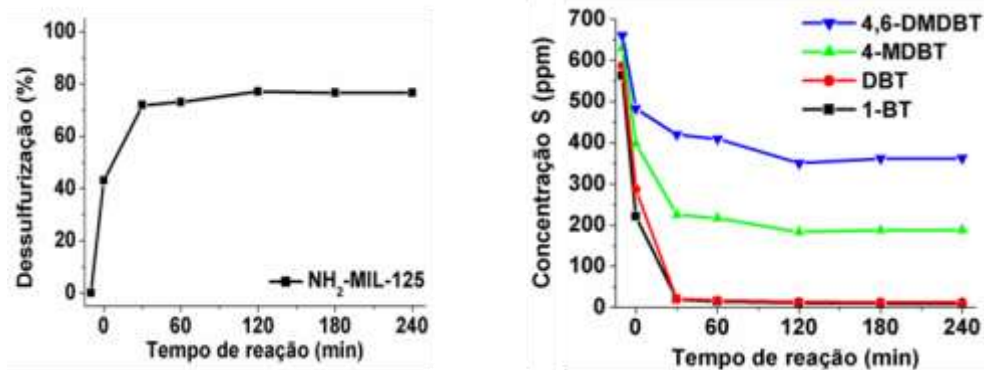


Figura 3.16. Evolução da reação de ODS catalisada pelo NH₂-MIL-125 (esquerda) e da concentração de cada espécie (direita) ao longo de 4 h.

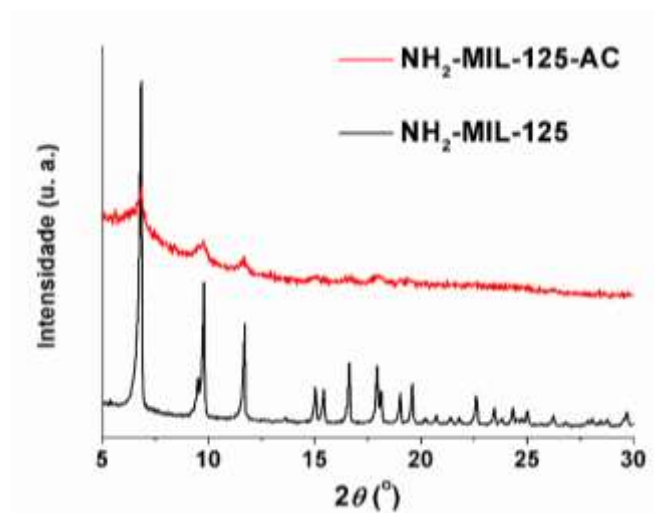


Figura 3.17. Representação do difratograma obtido por PXRD para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125-AC}$ (vermelho) acompanhado do correspondente ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto), no intervalo de 5 a 30 °.

indicar a redução do grau de cristalinidade do material e aponta para problemas associados à estabilidade do catalisador nas condições reacionais, relacionados com a sua degradação ou colapso, uma vez que a apreciação do seu perfil de difração aponta para o de uma estrutura tendencialmente amorfa. A observação da micrografia obtida para o catalisador, apresentada na Figura 3.18, permitem identificar micropartículas de morfologia idêntica às do material original, notando-se apenas alguns sinais de degradação da sua superfície, e a sua composição elementar preserva uma distribuição uniforme e em concordância com o registado para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$. Estas notas permitem afastar a hipótese de colapso do MOF, mas reiteram sinais da sua possível degradação.

O ensaio catalítico efetuado a partir do $\text{NH}_2\text{-MIL-125-AC}$ para testar a reciclabilidade do material provou a sua perda completa de atividade em ciclos

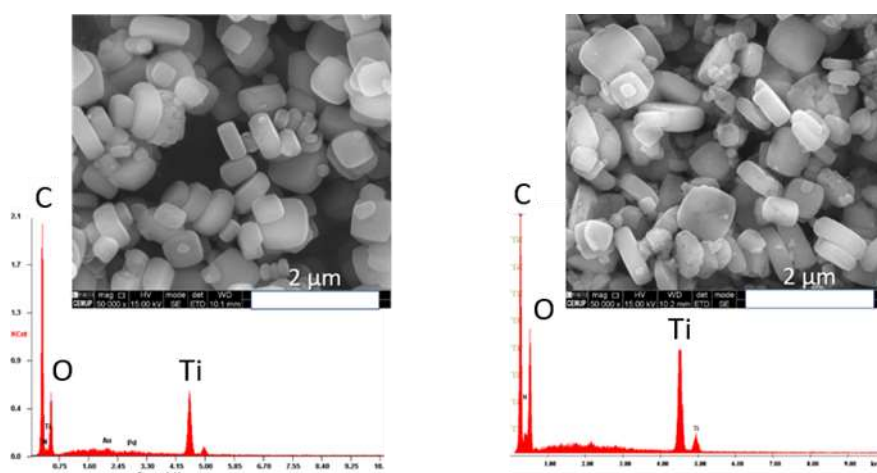


Figura 3.18. Micrografia obtida por SEM para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125-AC}$, acompanhada da correspondente ao material original e dos respetivos espectros de EDS.

catalíticos subsequentes, resultando numa dessulfurização total de 42,1 % no final de 4 h de reação, o que não vai além do passo de extração inicial, confirmando os problemas de estabilidade que os resultados da sua caracterização sugeriram.

Materiais compósitos derivados

Testou-se também uma igual quantidade de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ enquanto catalisador de reações de ODS, de acordo com os mesmos parâmetros reacionais do ensaio realizado para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$. Os resultados dessa reação catalítica são apresentados na Figura 3.19. A análise dos resultados da caracterização desta amostra indicou a permanência do $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ no exterior da estrutura do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, naquilo que aparentava ser uma mistura heterogênea de POM e MOF. Contudo, a atividade catalítica registada está mais próxima da atividade característica do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ do que da do PMo_{12} , uma vez que a amostra se apresenta mais seletiva para a conversão de 1-BT e DBT refletindo, ao mesmo tempo, um aumento da atividade para a remoção do 4-MDBT e do 4,6-DMDBT, provavelmente assistida pelo POM, que resulta na dessulfurização total de 88,7 % do OM, ao final de 4 h de reação.

O catalisador recuperado foi sujeito a um teste catalítico subsequente que resultou na dessulfurização total de 79,9 % do OM no final de 4 h de reação. Embora se registre para a amostra uma considerável diminuição de atividade catalítica, não deixa de ser interessante que a perda de atividade não seja total, como se verificou para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, dado que a amostra demonstrou novamente o mesmo padrão de seletividade, característico do MOF. Aparentemente, a estabilidade deste catalisador é superior à do material original, o que não deixa de ser uma nota interessante.

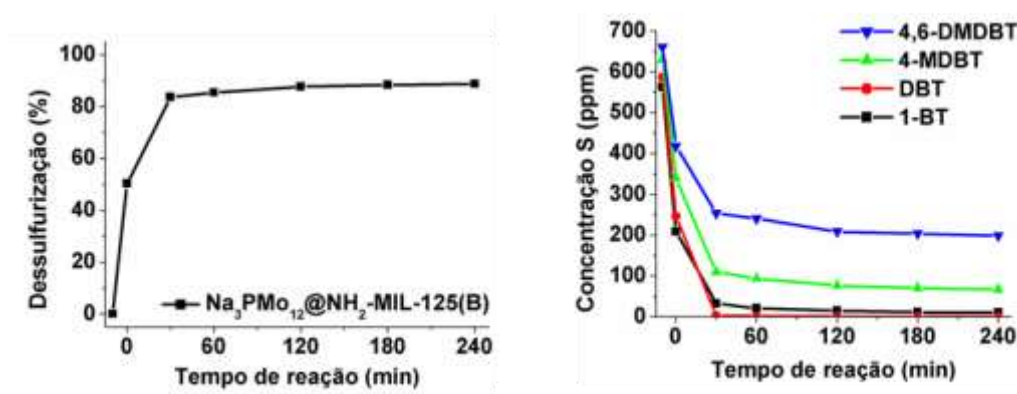


Figura 3.19. Resultados do ensaio catalítico efetuado com a amostra $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$.

3.5. Apreciação dos resultados obtidos

Os estudos da preparação de catalisadores baseados em $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e derivados da imobilização de PMo_{12} provaram ser um desafio intrincado. Pela interpretação dos resultados da sua caracterização, é possível afirmar o sucesso da preparação do MOF que, quando aplicado em catálise de reações de ODS, provou a sua interessante aptidão para a conversão seletiva de 1-BT e DBT. Ainda assim, os problemas de estabilidade nas condições reacionais que se lhe associam põem em causa a sua viabilidade como catalisador heterogéneo e enquanto material de suporte.

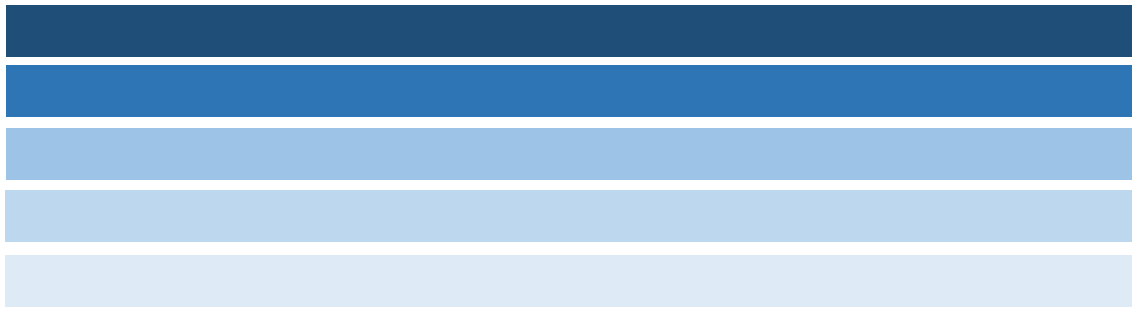
O ensaio de preparação dos materiais compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ através de uma abordagem de incorporação *in situ* não foi bem sucedido e não foi possível determinar a natureza do material resultante através dos resultados da sua caracterização. No entanto, só será razoável descartar esta estratégia depois da realização de um maior número de ensaios experimentais que permitam um estudo mais completo das diferentes condições reacionais, como a estequiometria de reagentes ou o meio reacional.

Da mesma forma, a preparação dos compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ através das estratégias de impregnação pós-síntese revelou-se pouco eficaz. Mesmo que não seja despropositado admitir, com base nos resultados da caracterização das amostras, que a preparação dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ tenha resultado na imobilização de PMo_{12} nas cavidades do MOF, a extensão da sua incorporação não satisfaz as expectativas. Também para os materiais $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ esta abordagem se apresentou ineficiente e, mesmo considerando o curioso resultado catalítico que se registou para uma das amostras, a preparação de compósitos propriamente ditos não foi alcançada. Também neste caso será importante explorar alguns parâmetros do método experimental, como a seleção do meio reacional, de modo a definir o alcance da preparação de compósitos desta natureza por esta via. Em alternativa, será interessante experimentar a imobilização do POM através de uma estratégia distinta como a sua síntese na presença do MOF.[21]

3.6. Referências Bibliográficas

1. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z., An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, (14), 3364-3367.
2. Kim, S.-N.; Kim, J.; Kim, H.-Y.; Cho, H.-Y.; Ahn, W.-S., Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catalysis Today* 2013, 204, 85-93.
3. Vaesen, S.; Guillerme, V.; Yang, Q.; Wiersum, A. D.; Marszalek, B.; Gil, B.; Vimont, A.; Daturi, M.; Devic, T.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Maurin, G.; De Weireld, G., A robust amino-functionalized titanium(IV) based MOF for improved separation of acid gases. *Chemical Communications* 2013, 49, (86), 10082-10084.
4. Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G., A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *Journal of the American Chemical Society* 2009, 131, (31), 10857-10859.
5. de Miguel, M.; Ragon, F.; Devic, T.; Serre, C.; Horcajada, P.; García, H., Evidence of Photoinduced Charge Separation in the Metal–Organic Framework MIL-125(Ti)-NH₂. *ChemPhysChem* 2012, 13, (16), 3651-3654.
6. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z., An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51, (14), 3364-3367.
7. Sohail, M.; Yun, Y.-N.; Lee, E.; Kim, S. K.; Cho, K.; Kim, J.-N.; Kim, T. W.; Moon, J.-H.; Kim, H., Synthesis of Highly Crystalline NH₂-MIL-125 (Ti) with S-Shaped Water Isotherms for Adsorption Heat Transformation. *Crystal Growth & Design* 2017, 17, (3), 1208-1213.
8. Hu, S.; Liu, M.; Li, K.; Song, C.; Zhang, G.; Guo, X., Surfactant-assisted synthesis of hierarchical NH₂-MIL-125 for the removal of organic dyes. *RSC Advances* 2017, 7, (1), 581-587.
9. Hu, S.; Liu, M.; Guo, X.; Li, K.; Han, Y.; Song, C.; Zhang, G., Effects of Monocarboxylic Acid Additives on Synthesizing Metal–Organic Framework NH₂-MIL-125 with Controllable Size and Morphology. *Crystal Growth & Design* 2017, 17, (12), 6586-6595.
10. Hu, S.; Liu, M.; Li, K.; Zuo, Y.; Zhang, A.; Song, C.; Zhang, G.; Guo, X., Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125(Ti) from circular plate to octahedron. *CrystEngComm* 2014, 16, (41), 9645-9650.
11. Zhu, S.-R.; Liu, P.-F.; Wu, M.-K.; Zhao, W.-N.; Li, G.-C.; Tao, K.; Yi, F.-Y.; Han, L., Enhanced photocatalytic performance of BiOBr/NH₂-MIL-125(Ti) composite for dye degradation under visible light. *Dalton Transactions* 2016, 45, (43), 17521-17529.
12. Oveisi, M.; Asli, M. A.; Mahmoodi, N. M., MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. *Journal of Hazardous Materials* 2018, 347, 123-140.
13. Gordeeva, L. G.; Solovyeva, M. V.; Aristov, Y. I., NH₂-MIL-125 as a promising material for adsorptive heat transformation and storage. *Energy* 2016, 100, 18-24.
14. Zhang, Y.; Li, G.; Kong, L.; Lu, H., Deep oxidative desulfurization catalyzed by Ti-based metal-organic frameworks. *Fuel* 2018, 219, 103-110.
15. Su, Z.; Chen, J. H.; Sun, X.; Huang, Y.; Dong, X., Amine-functionalized metal organic framework (NH₂-MIL-125(Ti)) incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for dehydration of acetic acid by pervaporation. *RSC Advances* 2015, 5, (120), 99008-99017.
16. Ivanchikova, I. D.; Lee, J. S.; Maksimchuk, N. V.; Shmakov, A. N.; Chesalov, Y. A.; Ayupov, A. B.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S.; Kholdeeva, O. A., Highly Selective H₂O₂-Based Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones Over MIL-125 Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, 2014, (1), 132-139.

17. Nasalevich, M. A.; Becker, R.; Ramos-Fernandez, E. V.; Castellanos, S.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Kapteijn, F.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I.; Gascon, J., Co@NH₂-MIL-125(Ti): cobaloxime-derived metal–organic framework-based composite for light-driven H₂ production. *Energy & Environmental Science* 2015, 8, (1), 364-375.
18. Liu, H.; Chang, L.; Chen, L.; Li, Y., In situ one-step synthesis of metal–organic framework encapsulated naked Pt nanoparticles without additional reductants. *Journal of Materials Chemistry A* 2015, 3, (15), 8028-8033.
19. Marcio Jose da, S.; Cesar Macedo de, O., Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis* 2018, 7, (1), 26-34.
20. Julião, D.; Barbosa, A. D. S.; Peixoto, A. F.; Freire, C.; de Castro, B.; S. Balula, S.; Cunha-Silva, L., Improved catalytic performance of porous metal–organic frameworks for the ring opening of styrene oxide. *CrystEngComm* 2017, 19, (29), 4219-4226.
21. Stuckart, M.; Monakhov, K. Y., Polyoxometalate encapsulation into metal–organic frameworks: the way towards functional nanomaterials for water splitting. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6, (37), 17849-17853.



4. Catalisadores baseados em ZIFs

Índice

4. Catalisadores baseados em ZIFs	61
Resumo	62
4.1. Breve contextualização	63
4.2. Materiais derivados do ZIF-67	66
4.2.1. Síntese e caracterização do ZIF-67	66
4.2.2. Síntese e caracterização dos compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$	69
4.2.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-67 e $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$	72
4.3. Materiais derivados do ZIF-8	75
4.3.1. Síntese e caracterização do ZIF-8	75
4.3.2. Síntese e caracterização dos compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$	80
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$	80
$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$	86
$\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$	88
4.3.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-8 e $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$	91
Testes de aperfeiçoamento dos catalisadores	95
4.4. Apreciação dos resultados obtidos	102
4.5. Referências Bibliográficas	104

Resumo

Neste capítulo descreve-se a síntese dos MOFs ZIF-67 e ZIF-8 e dos materiais compósitos seus derivados, resultantes do emprego de estratégias de imobilização *in situ* de sais de $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{-3}$, nomeadamente $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$, $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$. Todos os materiais preparados foram caracterizados com recurso a várias técnicas de análise estrutural, como PXRD, FTIR-ATR, SEM/EDS, TGA e ICP-OES, e os resultados da sua caracterização são aqui analisados e interpretados. Avaliou-se o desempenho dos materiais obtidos na catálise de reações de ODS de um óleo modelo. O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ destacou-se pela impressionante capacidade de dessulfurização média de 92,3 % do óleo modelo, sem se registar perda de atividade catalítica em pelo menos 10 ciclos catalíticos consecutivos, e pela dessulfurização total de 76,6% de uma amostra de gasóleo real.

4.1. Breve contextualização

Um dos desafios clássicos e recorrentes na investigação em materiais funcionais consiste na modificação de zeólitos por incorporação de íons de metais de transição e unidades orgânicas na rede, por forma a diversificar as propriedades eletrónicas dos centros ativos destes materiais e facilitar a sua funcionalização no sentido da sua aplicação em catálise. Este controlo sobre a estrutura dos zeólitos permanece ainda um obstáculo por ultrapassar. Na sequência deste objetivo, reservou-se na última década bastante atenção para o desenvolvimento de uma nova classe de materiais porosos do tipo MOF: as redes imidazolato-zeolíticas (ZIFs, *Zeolitic Imidazolate Framework*).[1]

Os ZIFs são uma família de MOFs reconhecida como um conjunto de estruturas 3D porosas que partilham diferentes topologias análogas às dos zeólitos. São materiais construídos a partir de centros metálicos tetraédricos baseados em catiões de Zn ou Co interligados por imidazolatos (Im) ou seus derivados funcionalizados. A reprodução das topologias características dos zeólitos pelos ZIFs é possível pela semelhança entre os ângulos de ligação de M—Im—M (M : Zn, Co) e de Si—O—Si (aproximadamente 145 °).[2] A estrutura adotada por um determinado ZIF depende dos ligandos e solventes selecionados, permitindo obter uma enorme diversidade estrutural a partir de imidazolatos funcionalizados, dando origem a topologias como sodalite (*sod*), *rho*, gmelinite (*gme*), linde tipo A (*lta*) ou analcime (*ana*), características dos zeólitos, assim como a outras topologias que não lhes são reconhecidas e que podem ser conseguidas a partir de mistura de diferentes ligandos.[3] A grande maioria dos ZIFs apresentam estruturas cristalinas uniformes e microporosas que dão origem a redes com cavidades de grandes dimensões e pequenas aberturas de poro. Os ZIFs manifestam propriedades que combinam vantagens atribuídas aos MOFs e aos zeólitos como a elevada área superficial, excelente estabilidade química e térmica, flexibilidade estrutural, elevada cristalinidade e possibilidade de funcionalização da superfície, o que os torna materiais de grande interesse e os torna promissores para aplicação em catálise, adsorção, separação de gases, sensores e veiculação de fármacos.[4-6]

À semelhança da generalidade dos MOFs, os ZIFs são tradicionalmente sintetizados por via hidro/solvotérmica, em condições de temperatura de reação que variam desde temperatura ambiente até 200 °C e tempos de reação num intervalo de algumas horas até vários dias.[6] Em particular, vários ZIFs são facilmente obtidos quando se recorre a metanol (MeOH) ou a água como meio reacional, ainda que por vezes à custa de grande desproporcionalidade estequiométrica dos reagentes de partida, que pode ser compensada pela utilização de determinados agentes de modulação. Estes materiais também são conseguidos a partir de métodos de

preparação alternativos como a síntese ionotérmica, sonoquímica, ou através de métodos de minimização de solvente como síntese mecanoquímica ou de conversão *dry-gel* que facilitam a utilização de rácios estequiométricos de reagentes de partida.

Os ZIFs podem apresentar-se como espécies ativas em variadas reações catalíticas, incluindo reações de Knoevenagel, transesterificação, acilação de Friedel-Crafts, oxidação e epoxidação ou produção de hidrogénio.[7-12] No entanto, grande parte da aplicabilidade destes materiais, nesta e noutras áreas, reserva-se à sua utilização como materiais de suporte para a preparação de materiais compósitos, viabilizados pela sua elevada área superficial e pela facilidade de controlo das dimensões e ambiente químico das suas cavidades.[13] Outra estratégia interessante para a exploração da diversificação das suas propriedades funcionais passa pela carbonização dos ZIFs, e seus derivados, para a obtenção de materiais porosos de carbono.[14] A preparação de materiais compósitos derivados de ZIFs foi uma das estratégias aqui adotadas para a preparação de materiais ativos na catálise de ODS. Selecionaram-se o ZIF-8 e o ZIF-67 (Fig. 4.1) como materiais de suporte à imobilização de PMo_{12} .

Apesar da grande diversidade estrutural associada à família dos ZIFs, o ZIF-8 é o material mais proeminente na investigação da aplicação destes MOFs em catálise e adsorção, em grande parte pela grande simplicidade e elevada reprodutibilidade da sua síntese, o que partilha com o ZIF-67. O ZIF-8 e o ZIF-67 são MOFs isoestruturais de fórmula $\text{M}(\text{2-mIm})_2$ [$\text{M}(\text{ZIF-8}) : \text{Zn}^{2+}$, $\text{M}(\text{ZIF-67}) : \text{Co}^{2+}$; 2-mIm : 2-metilimidazol] construídos a partir de unidades tetraédricas $\text{M}(\text{2-mIm})_4$ nas quais os ligandos conectam os catiões M^{2+} para formar uma estrutura 3D, microporosa e robusta com topologia semelhante à *sod*, caracterizada por poros de grandes dimensões (11,6 Å) relativamente à amplitude das suas janelas (3,4 Å).[15] Estes materiais revelam

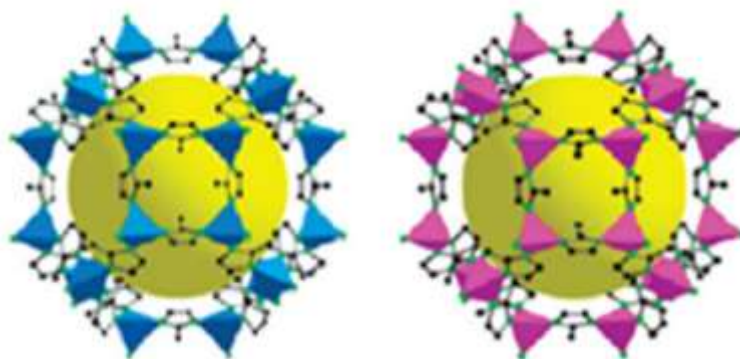


Figura 4.1. Representação da estrutura do ZIF-8 (esquerda) e ZIF-67 (direita).[5].

uma excelente estabilidade térmica (550 e 500 °C para o ZIF-8 e ZIF-67, respetivamente) e elevada área superficial (ZIF-8: $S_{\text{BET}} \sim 1410 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $V_p \sim 0,546 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; ZIF-67: $S_{\text{BET}} \sim 1341 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $V_p \sim 0,687 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$).[16] As razões que justificam a escolha destas estruturas para a imobilização de PMo_{12} estão relacionadas com a correspondência entre as suas dimensões de poro e o diâmetro de van der Waals do POM (11,97 Å).[17, 18] Para além disso, e uma vez imobilizado, a reduzida amplitude das aberturas de poro impede a saída do POM das cavidades do material, o que pode prevenir fenómenos de lixiviação da espécie ativa durante a reação catalítica.

4.2. Materiais derivados do ZIF-67

4.2.1. Síntese e caracterização do ZIF-67

O ZIF-67 foi preparado através de um procedimento de síntese à temperatura ambiente, em alternativa aos métodos de síntese solvotérmica tradicionais. A amostra foi obtida a partir da mistura de nitrato de cobalto(II) hexahidratado e 2-mlm em MeOH, após agitação durante 2,5 horas. O material foi isolado por centrifugação, lavado extensivamente com MeOH. O sólido recuperado apresentou-se como um pó purpura, foi seco por aquecimento a pressão reduzida e caracterizado através de FTIR-ATR, PXRD, SEM/EDS e TGA.

O espectro vibracional do material isolado é apresentado na Figura 4.2 e a informação mais relevante dele retirada é exposta na Tabela 4.1. É possível observar a presença das bandas características do MOF, maioritariamente associadas aos modos de vibração das ligações químicas da componente orgânica, nomeadamente as bandas de média intensidade atribuídas aos diferentes modos de vibração das ligações C–N do anel imidazol (no intervalo de 600 a 1530 cm^{-1}) e a banda de baixa intensidade correspondente à vibração da ligação C=N (1579 cm^{-1}). A vibração de estiramento da ligação Co–N (424 cm^{-1}) dá origem à única banda associada à componente metálica.[19]

O difratograma obtido para a amostra isolada é representado graficamente na Figura 4.3 e a Tabela 4.2 expõe os índices de Miller correspondentes aos principais picos de difração registados. Pela sua observação, é possível verificar o registo dos picos de difração característicos do ZIF-67, estando o perfil de difração de acordo com

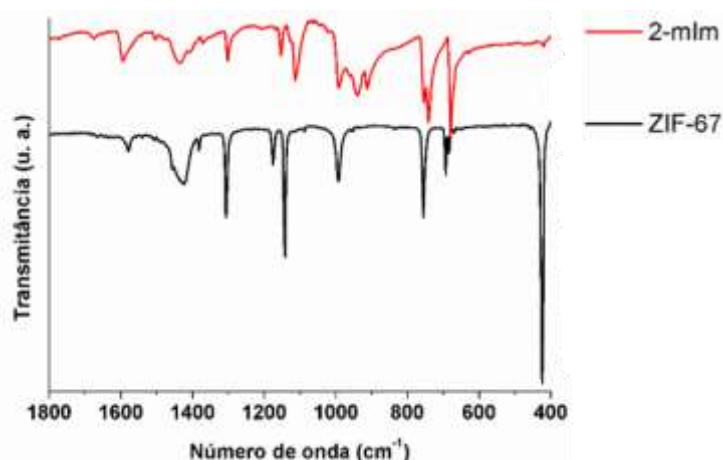


Figura 4.2. Representação gráfica do espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para o ZIF-67, acompanhado do espectro do 2-mlm, no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

Tabela 4.1. Bandas características do espectro de infravermelho do ZIF-67, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.

Vibração de ligação [19]	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade de vibração
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1579	baixa
$\nu(\text{C}-\text{N})$	600 – 1530	média
$\nu(\text{Co}-\text{N})$	424	elevada

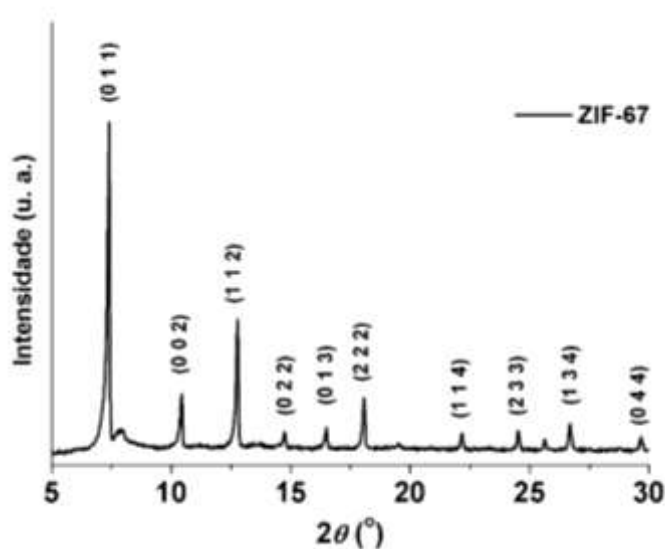


Figura 4.3. Difratoograma obtido por PXRD para a amostra ZIF-67, representado no intervalo de 5 a 30 °.

Tabela 4.2.: Correspondência entre os picos de difração registrados para o ZIF-67 e os respectivos índices de Miller.

Índice de Miller [20]	2θ (°)
(0 1 1)	7,4
(0 0 2)	10,4
(1 1 2)	12,8
(0 2 2)	14,7
(0 1 3)	16,5
(2 2 2)	18,1
(1 1 4)	22,2
(2 3 3)	24,5
(1 3 4)	26,7
(0 4 4)	29,7

os descritos na literatura para este material, o que se traduz num forte indicador do sucesso da sua preparação.[20]

As micrografias obtidas para o ZIF-67 são apresentadas na Figura 4.4, acompanhadas do correspondente espectro de EDS. A amostra é formada por micropartículas de morfologia regular que se apresentam como dodecaedros rômbicos com distribuição de tamanho razoavelmente uniforme e variável num intervalo entre 600 e 800 nm. A uniformidade morfológica observada é outro bom indicador para admitir que não há mistura de diferentes fases cristalinas na amostra. A análise por EDS, representada na mesma figura, identifica o cobalto, carbono e azoto como os elementos constituintes da amostra analisada o que, estando de acordo com a composição esperada para o material, atesta a afirmação de que o ZIF-67 foi a única estrutura obtida.

O perfil termogravimétrico obtido para o ZIF-67 é apresentado na Figura 4.5. e regista uma depressão acentuada em torno dos 500 °C que representa uma perda de

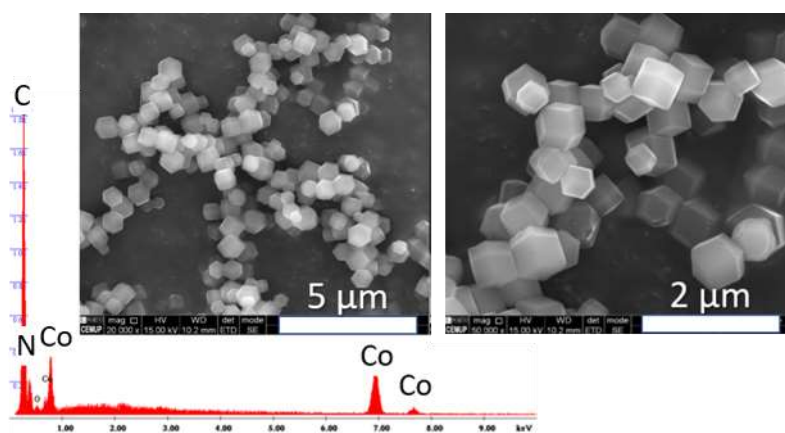


Figura 4.4. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de ZIF-67, acompanhadas do correspondente espectro de EDS.

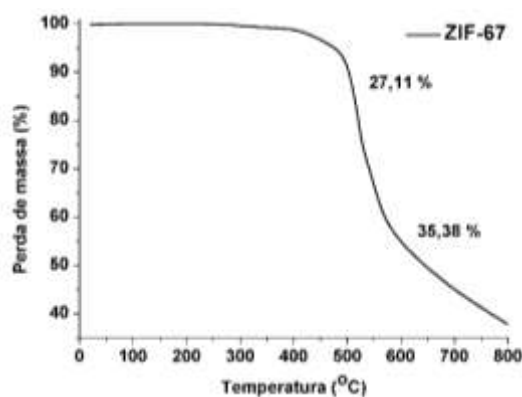


Figura 4.5. Perfil termogravimétrico obtido por análise de TGA para o ZIF-67 isolado, no intervalo de temperaturas de 20 a 800 °C.

massa total de 62,49 % e se associa à transição de fase que resulta no colapso da estrutura. O facto de não se registar qualquer perda de massa significativa até ao ponto de rotura da estrutura reflete a sua excelente estabilidade térmica e assegura que as cavidades do material não estão ocupadas por moléculas de solvente ou de ligando livre. O perfil de decomposição térmica da amostra é perfeitamente concordante com os descritos na literatura para este MOF, o que reafirma a estrutura e pureza do ZIF-67 preparado.[19]

Os resultados da caracterização do material preparado permitem admitir que o ZIF-67 foi preparado com sucesso. Daqui, partiu-se para as tentativas de preparação de materiais compósitos derivados do ZIF-67 por incorporação de PMo_{12} .

4.2.2. Síntese e caracterização dos compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$

As tentativas de preparação dos materiais compósitos derivados do ZIF-67 basearam-se numa abordagem de incorporação *in situ* do PMo_{12} . Nenhuma estratégia de incorporação pós-síntese foi experimentada, uma vez que o êxito de uma abordagem dessa natureza seria à partida muito improvável dado que a dimensão das aberturas de poro da estrutura do MOF é muito reduzida quando comparada com o tamanho do POM. Assim, procedeu-se à preparação do ZIF-67 em condições experimentais semelhantes às mencionadas anteriormente, adicionando-se uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ dissolvido em água à mistura inicial. As amostras isoladas identificaram-se como $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(A)}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(B)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(C)}$, e diferenciam-se pela quantidade de POM utilizada na preparação de cada amostra [(A) : 75 mg, (B) : 100 mg, (C) : 125 mg]. Todas as amostras foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros vibracionais obtidos para estas amostras são representados na Figura 4.6 e todos permitem notar o conjunto de bandas característico do espectro do ZIF-67. Para além disso, é possível verificar o aparecimento de um conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 770 e 975 cm^{-1} (coluna amarela na Figura 4.6.), possivelmente relacionadas com as vibrações assimétricas das ligações $\text{Mo}=\text{O}_d$ e $\text{Mo}-\text{O}_c$ do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$. [21] Para além disso, observam-se diferentes perturbações no intervalo entre 1000 e 1120 cm^{-1} nos espectros das amostras que podem relacionar-se com a vibração assimétrica da ligação $\text{P}-\text{O}_a$. Estes são bons indicadores da presença do PMo_{12} nestes três materiais preparados.

Os difratogramas obtidos para estas amostras são representados na Figura 4.7. A correspondência entre o perfil de difração das amostras preparadas e do ZIF-67 é um excelente indicador do sucesso da formação do MOF, uma vez que é possível identificar

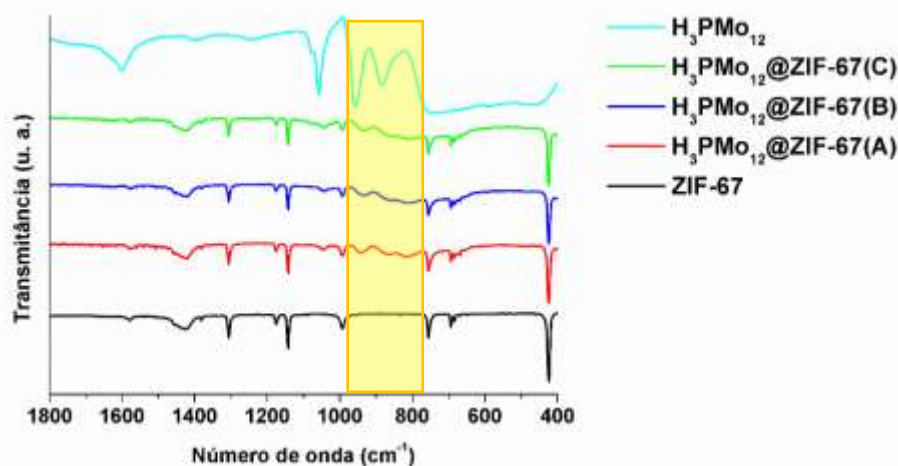


Figura 4.6. Representação dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(A) (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(B) (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(C) (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao ZIF-67 (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

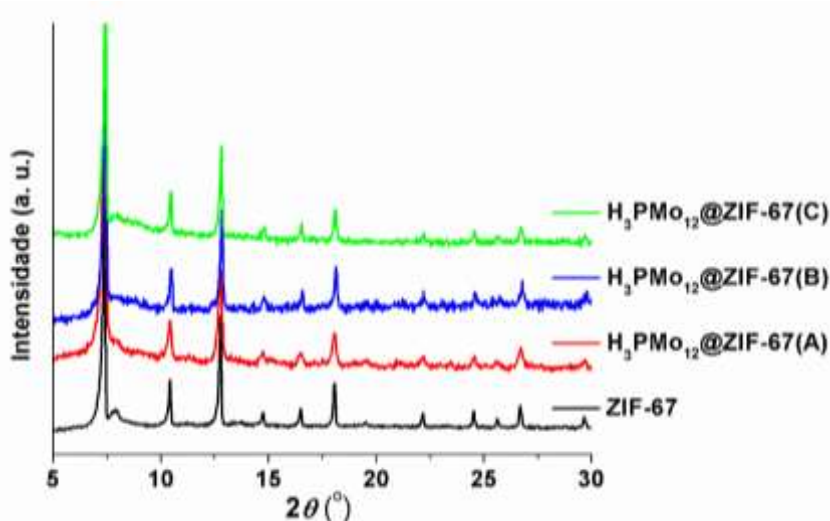


Figura 4.7. Representação gráfica dos difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(A) (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(B) (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67(C) (verde), e do difratograma correspondente ao ZIF-67 (preto), no intervalo de 5 a 30 $^\circ$.

todos os picos de difração característicos do ZIF-67, assim como a mesma relação de intensidade relativa entre eles. No entanto, a menor definição e maior amplitude de parte dos picos de difração, associada ao carácter ruidoso dos difratogramas, apontam para um menor grau de cristalinidade destes materiais quando comparadas com o que se regista para o ZIF-67, o que é expectável de se observar dada a natureza da estratégia de preparação destes compósitos. Para além disso, o facto de não se registarem picos de difração adicionais nos difratogramas obtidos para as amostras significa que não se observam misturas de fases cristalinas, o que é um bom indicador para o êxito da imobilização do PMo_{12} na estrutura do MOF.

As imagens de alta resolução captadas para os compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ são apresentadas na Figura 4.8, acompanhadas dos resultados das análises de EDS correspondentes. Manifesta-se, para ambos os casos, a presença de partículas de tamanhos díspares que associam imediatamente as amostras com algum grau de heterogeneidade. Verificam-se micropartículas de morfologia regular idênticas às observadas para o ZIF-67, a par de partículas de morfologia irregular e menor dimensão. Os resultados das análises elementares permitem identificar o cobalto, carbono, azoto, molibdénio, fósforo e oxigénio como os elementos constituintes dos materiais, o que corresponde à composição expectável e confirma a presença de POM nas amostras preparadas. Na Figura 4.9 apresenta-se uma micrografia obtida para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ que evidencia as diferenças entre as partículas observáveis. Pela análise dos correspondentes espectros de EDS, regista-se uma composição elementar semelhante para as diferentes partículas que compõem a amostra, ainda que se evidencie uma maior riqueza em Mo por parte das partículas de menor dimensão.

Associando estas observações aos resultados obtidos por PXRD, pode interpretar-se que a imobilização do PMo_{12} na rede do ZIF-67 tem influência direta na perda da morfologia característica das suas partículas. Pode admitir-se, pela indicação da homogeneidade estrutural que os perfis de difração apontam, que as diferentes partículas correspondem a um material da mesma natureza, refletindo apenas uma ampla distribuição de tamanho de partícula.

O conjunto dos resultados da caracterização das amostras preparadas apontam para o sucesso da preparação dos compósitos derivados de ZIF-67 e da imobilização de POM na sua estrutura. Daqui, partiu-se para a avaliação do desempenho dos diferentes materiais enquanto catalisadores de reações de ODS.

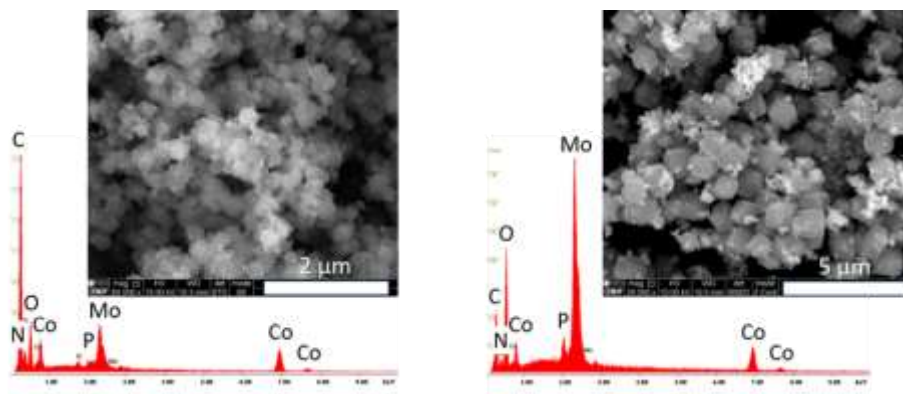


Figura 4.8. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(A)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ (direita), e correspondentes resultados das análises de EDS.

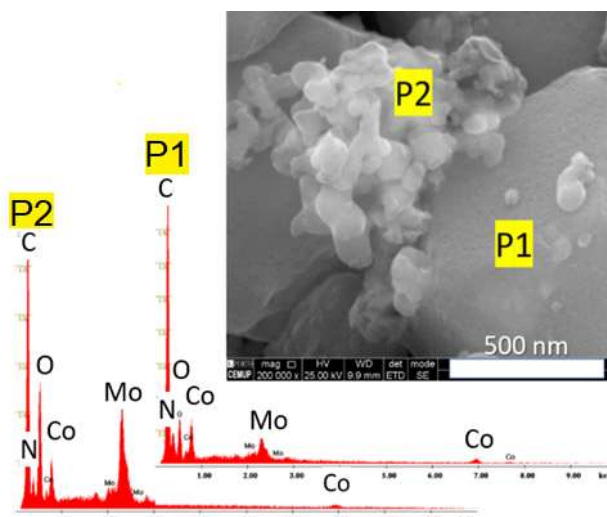


Figura 4.9. Imagem de alta resolução captada por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}(\text{C})$, acompanhada dos espectros de EDS obtidos para as diferentes partículas observadas.

4.2.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-67 e $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$

Avaliou-se o desempenho do ZIF-67 e dos materiais compósitos seus derivados enquanto catalisadores de reações de ODS. Os ensaios catalíticos foram conduzidos num sistema OM/bmlmPF₆ e em condições idênticas às utilizadas nos ensaios anteriormente mencionados. Realizaram-se ensaios catalíticos com uma igual quantidade de ZIF-67 e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}(\text{C})$, tendo-se registado os resultados de dessulfurização (no final de 4 horas) apresentados na Figura 4.10. Os materiais não apresentaram atividade catalítica, uma vez que os resultados de dessulfurização não vão além do garantido pelo passo de extração inicial. Embora não seja surpreendente que o ZIF-67 não apresente atividade relevante na catálise de reações de ODS, estas

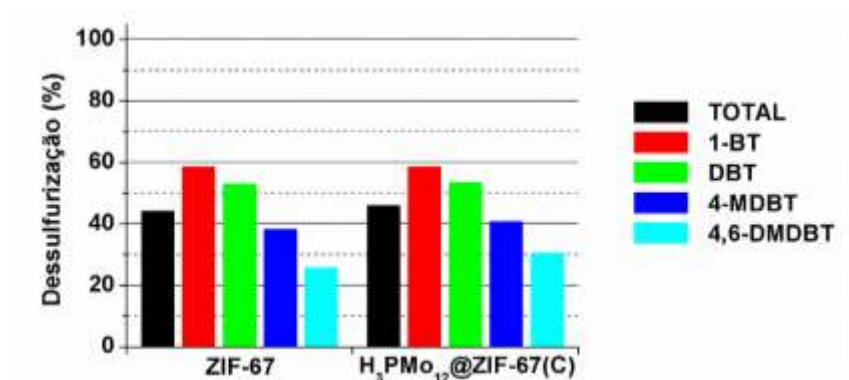


Figura 4.10. Resultados da catálise de reações de ODS pelo ZIF-67 e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}(\text{C})$, no final de 4 h de reação.

são observações imprevistas uma vez que os resultados da caracterização dos materiais compósitos apontavam claramente para a presença de PMo_{12} nas amostras, o que justificava a expectativa de um incremento de atividade evidente em relação ao material de suporte. Pela interpretação deste resultado, é possível considerar as hipóteses de que o PMo_{12} imobilizado não está acessível às espécies que se pretende converter ou que os centros ativos são impedidos por transformações estruturais do ZIF-67, no caso de se verificar a degradação ou mesmo colapso da estrutura do material de suporte. Os catalisadores foram recuperados do meio reacional, lavados com MeCN e EtOH e caracterizados por PXRD na tentativa de esclarecer estas observações. As amostras recuperadas são identificadas pelo sufixo -AC.

A Figura 4.11 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores recuperados. A análise destes resultados permite confirmar que a exposição das amostras às condições reacionais não provoca o colapso total do MOF, uma vez que é possível identificar o conjunto de picos de difração característicos do ZIF-67 para ambas as amostras. As transformações que se observam nos perfis de difração dos dois catalisadores podem apontar para uma diminuição do grau de cristalinidade do MOF, evidenciada pela distensão de todo o perfil de difração. Este indício, poderá apontar para a degradação estrutural do material de suporte, que justificaria o impedimento dos centros ativos dos materiais compósitos, mas é mais provável que a perda de definição que se observa para os perfis de difração das amostras recuperadas esteja relacionada apenas com uma diminuição de intensidade de todos os picos de difração que, aliás, preservam a relação de intensidade relativa entre si. Essa perda de intensidade generalizada deve-se provavelmente à análise de uma quantidade mais reduzida das amostras recuperadas. Esta hipótese sugere, infelizmente, que os PMo_{12} incorporado não está acessível aos substratos.

A observação das micrografias obtidas para a amostra ZIF-67-AC, apresentadas na Figura 4.12, permitem notar algumas transformações da superfície do material o que, com o registo de uma banda de absorção atribuída ao oxigénio no espectro de EDS correspondente, sugere algum desgaste do material de suporte, provavelmente relacionado com o contacto do MOF com o H_2O_2 . No entanto, a manutenção da morfologia e da composição elementar das micropartículas do ZIF-67 aponta para a preservação da integridade estrutural do material e sustenta a hipótese considerada acima.

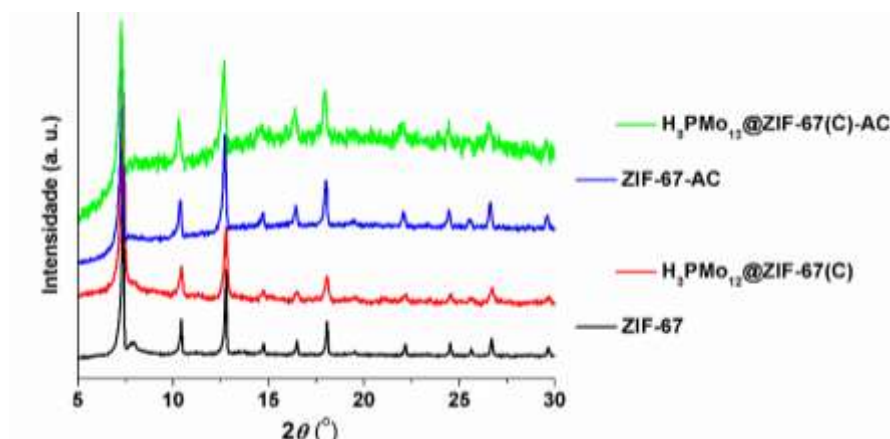


Figura 4.11. Difractogramas obtidos por PXRD para as amostras ZIF-67-AC (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)-AC}$ (verde), e para os materiais originais, no intervalo de 5 a 30 °.

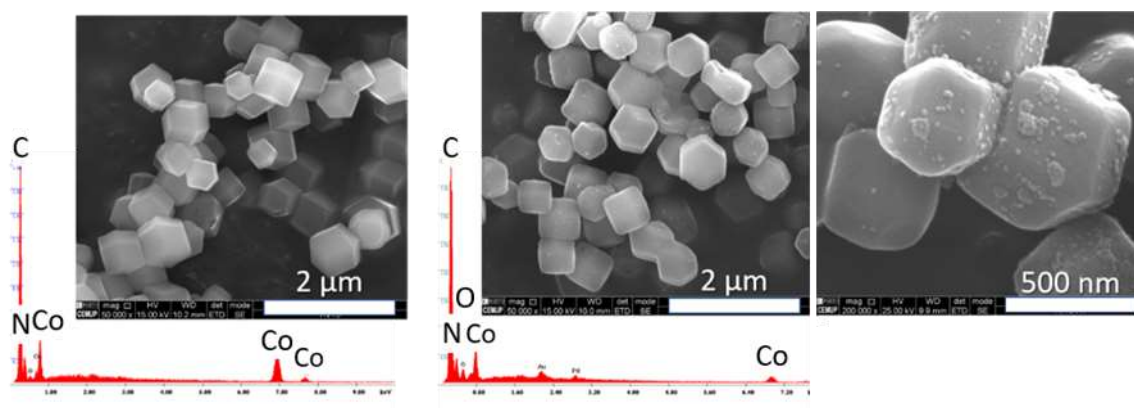


Figura 4.12. Micrografias captadas por SEM para a amostra ZIF-67-AC (direita), acompanhada da micrografia correspondente ao material original (esquerda) e correspondentes espectros de EDS.

4.3. Materiais derivados do ZIF-8

4.3.1. Síntese e caracterização do ZIF-8

O ZIF-8 foi preparado através de dois métodos de síntese distintos: primeiro por via de um procedimento à temperatura ambiente semelhante ao descrito para o ZIF-67, e depois por um método alternativo de síntese assistida por micro-ondas. Segundo a primeira estratégia, a amostra foi obtida a partir da mistura de nitrato de zinco(II) tetrahidratado e 2-mlm em MeOH, após agitação durante 2,5 horas. O material foi isolado por centrifugação, lavado extensivamente com MeOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. A amostra recuperada apresentou-se como um pó branco e foi caracterizada através de FTIR-ATR, PXRD, SEM/EDS e TGA.

O espectro vibracional do material isolado é apresentado na Figura 4.13 e a informação dele retirada é exposta na Tabela 4.3. O espectro de infravermelho obtido é naturalmente muito semelhante ao espectro correspondente ao ZIF-67, dada a semelhança estrutural entre os materiais. É possível observar a presença das bandas características do MOF sendo que, de novo, as bandas registadas estão maioritariamente associadas aos modos de vibração das ligações químicas da componente orgânica, nomeadamente as bandas de média intensidade atribuídas aos diferentes modos de vibração de estiramento e dobramento das ligações C–N do anel imidazol (no intervalo de 600 a 1530 cm^{-1}) e a banda de baixa intensidade associada à vibração da ligação C=N (1584 cm^{-1}). A vibração de estiramento da ligação Zn–N (420 cm^{-1}) dá origem à única banda associada à componente metálica, à semelhança do que se verificou para o ZIF-67.[22]

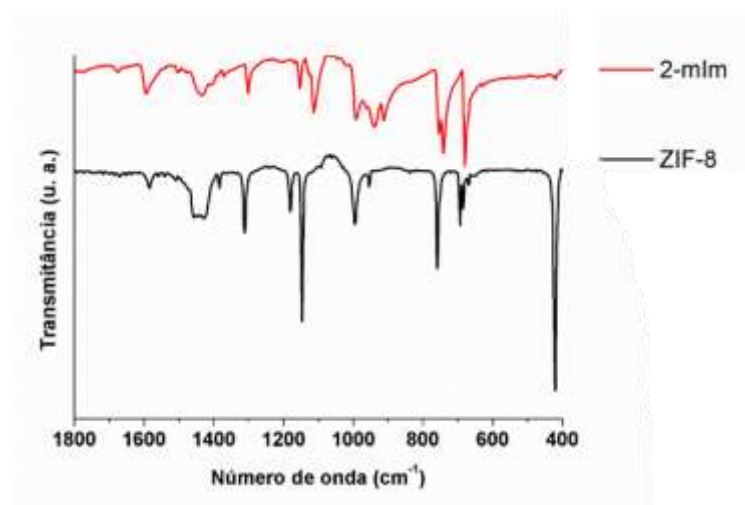


Figura 4.13. Representação gráfica do espectro vibracional obtido por FTIR-ATR para o ZIF-8 (preto), acompanhado do espectro vibracional do 2-mlm (vermelho), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

Tabela 4.3.: Bandas características do espectro de infravermelho do ZIF-8, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.

Vibração de ligação [22]	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade de vibração
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1584	baixa
$\nu(\text{C}-\text{N})$	600 – 1530	média
$\nu(\text{Zn}-\text{N})$	420	elevada

O difratograma obtido para a amostra de ZIF-8 preparada é exposto na Figura 4.14 e a correspondência entre os picos de difração registrados e os respectivos índices de Miller é apresentada na Tabela 4.4. O perfil de difração registrado é concordante com os descritos na literatura para o ZIF-8, o que é um excelente indicador do sucesso da preparação do ZIF-8.[23] O perfil de difração representado é naturalmente idêntico ao obtido para o ZIF-67, uma vez que são materiais isoestruturais. No entanto, verifica-se um ligeiro desvio sistemático dos picos de difração do ZIF-8 para graus de difração superiores aos registrados para o ZIF-67, o que deve relacionar-se com a diferença entre as dimensões dos dois cátions metálicos.

O resultado da análise termogravimétrica obtido para a amostra de ZIF-8 é representado na Figura 4.15. O perfil termogravimétrico aproxima-se do obtido para o ZIF-67, registando-se uma depressão acentuada em torno dos 550 °C que representa uma perda de massa total de 69,46 % e se deve à transição de fase que resulta no colapso da estrutura. Mais uma vez, o facto de não se registar qualquer perda de massa

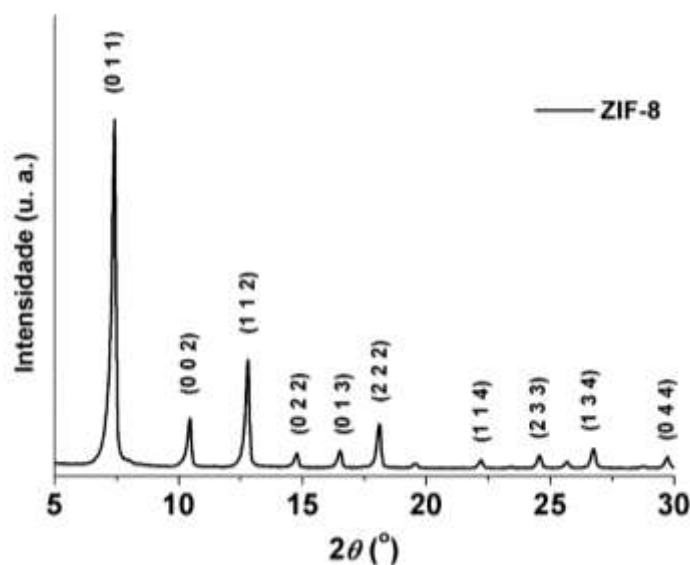


Figura 4.14. Representação do difratograma obtido por PXRD para o ZIF-8, e respectiva correspondência entre os picos de difração registrados e os correspondentes índices de Miller.

Tabela 4.4.: Correspondência entre os picos de difração registados para o ZIF-8 e os respetivos índices de Miller.

Índice de Miller [23]	2θ (°)
(0 1 1)	7,413
(0 0 2)	10,459
(1 1 2)	12,797
(0 2 2)	14,792
(0 1 3)	16,526
(2 2 2)	18,101
(1 1 4)	22,224
(2 3 3)	24,588
(1 3 4)	26,767
(0 4 4)	29,735

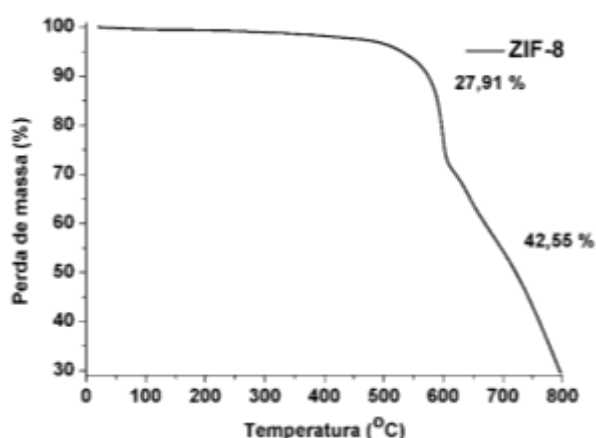


Figura 4.15. Perfil termogravimétrico obtido da análise de TGA para a amostra ZIF-8 isolada, no intervalo de temperatura entre 20 e 800 °C.

significativa até ao ponto de rotura da estrutura reflete a excelente estabilidade térmica do material e assegura que as suas cavidades não estão ocupadas por moléculas de solvente ou de ligando livre. O perfil de decomposição da amostra é perfeitamente concordante com os descritos na literatura, o que confirma a natureza do ZIF-8 preparado.[24]

As imagens de alta resolução captadas para o ZIF-8 são expostas na Figura 4.16, acompanhadas dos respetivos resultados da análise de EDS. As micrografias permitem observar partículas de morfologia regular que se apresentam como dodecaedros rômnicos com distribuição uniforme de dimensão de partícula em

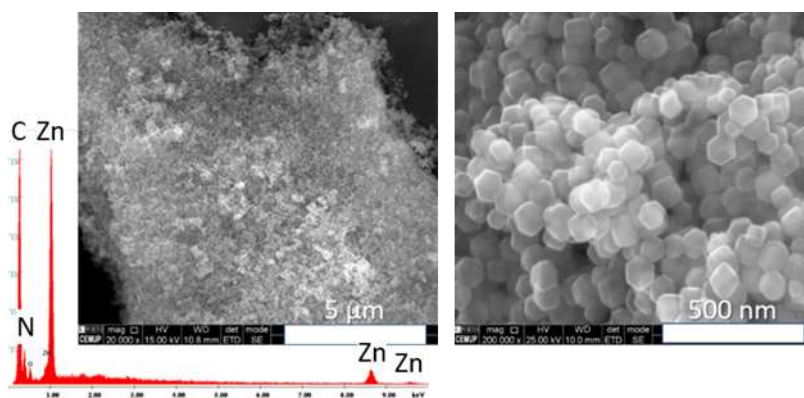


Figura 4.16. Imagens de alta resolução captadas por SEM para o ZIF-8 (20000x, à esquerda, e 200000x, à direita), acompanhadas do correspondente espectro de EDS.

torno dos 100 nm. No espectro de EDS correspondente, registam-se o Zn, C e N como os elementos que constituem a amostra analisada, o que corresponde à composição elementar esperada para o ZIF-8.

Os resultados da caracterização do ZIF-8 apontaram para o êxito da sua preparação através do primeiro método adotado. Daqui, experimentou-se um procedimento de síntese assistida por micro-ondas. A amostra foi obtida a partir da mistura de nitrato de zinco(II) tetrahidratado e 2-mIm em DMF por aquecimento a 140 °C induzido por micro-ondas e num período de 3 horas. O material foi isolado por centrifugação, lavado extensivamente com DMF e MeOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. O material recuperado apresentou-se como um pó branco, foi identificado como ZIF-8-MW e caracterizado através de FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

O espectro de infravermelho obtido para a amostra de ZIF-8-MW isolada é representado na Figura 4.17, em conjunto com o espectro correspondente ao ZIF-8 para efeitos de comparação. A concordância entre os dois espectros é um bom indicador do êxito da preparação do ZIF-8-MW, na medida em que se observa o conjunto de bandas características do ZIF-8 no espectro do material preparado.

O difratograma obtido para o ZIF-8-MW é apresentado na Figura 4.18, acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8. Da mesma forma, a coerência entre o padrão de difração do ZIF-8-MW e o correspondente ao ZIF-8 aponta para o êxito da preparação do MOF através do segundo procedimento adotado, não sendo possível observar nenhum pico de difração adicional que possa indicar uma mistura de fases cristalinas.

As micrografias obtidas para o ZIF-8-MW são apresentadas na Figura 4.19, juntamente com o respetivo espectro de EDS e de uma micrografia correspondente ao ZIF-8 para efeito de comparação. As ilustrações de alta resolução permitem registar

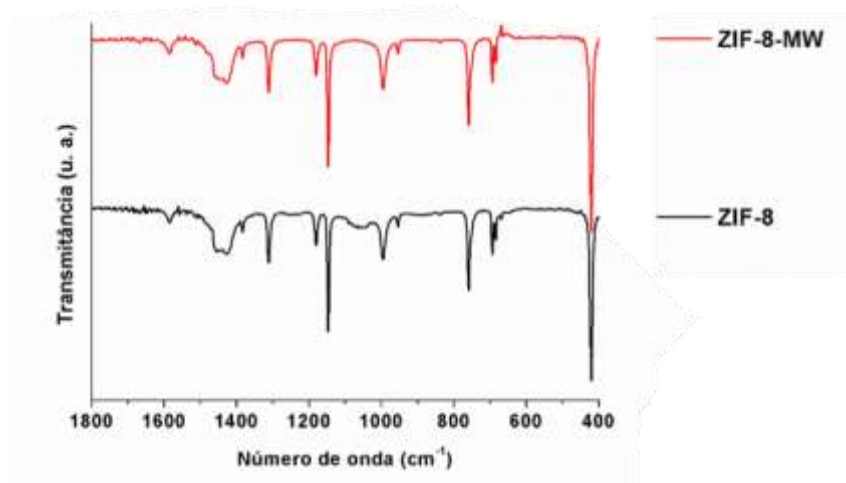


Figura 4.17. Representação gráfica do espectro vibracional obtido por FTIR-ATR para a amostra ZIF-8-MW, e do espectro correspondente ao ZIF-8, no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

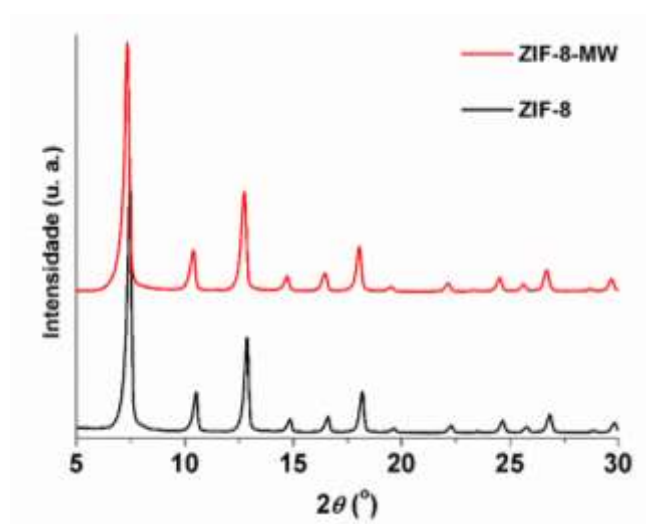


Figura 4.18. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para a amostra ZIF-8-MW, acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8, no intervalo entre 5 e 30 $^{\circ}$.

diferenças entre as duas amostras uma vez que para a amostra ZIF-8-MW é possível observar partículas de morfologia regular que se apresentam como prismas de dimensão compreendida entre 150 e 250 nm, para além das partículas dodecaédricas rômbricas características do material. A análise elementar confirma a homogeneidade de composição da amostra e permite identificar, para além dos elementos constituintes do ZIF-8, uma banda de absorção atribuída ao oxigénio que pode estar associada à presença de moléculas de solvente hospedadas nas cavidades do material (provavelmente MeOH). Como pela análise do difratograma obtido não se retiram indícios da presença de uma segunda fase cristalina na amostra, é possível admitir uma uniformidade estrutural para o material que se manifesta em diferentes morfologias de partícula que traduzem a mesma estrutura.

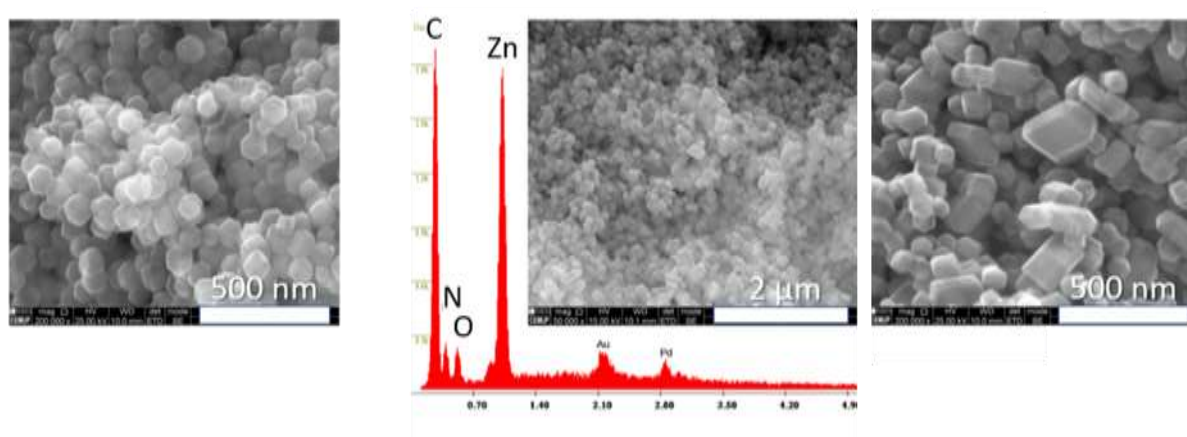


Figura 4.19. Micrografias captadas por SEM para o ZIF-8-MW (à direita e ao centro) e respetivo espectro de EDS e por uma micrografia obtida para o ZIF-8 (esquerda).

O conjunto dos resultados obtidos para a caracterização do ZIF-8 e do ZIF-8-MW permitem confirmar o sucesso da preparação do MOF através das duas metodologias de síntese alternativas experimentadas. Daqui, procedeu-se às tentativas de preparação de materiais compósitos derivados de ZIF-8 por imobilização de PMo_{12} .

4.3.2. Síntese e caracterização dos compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$

Assim como para o ZIF-67, e pelas razões mencionadas anteriormente, adotaram-se estratégias de imobilização *in situ* na preparação dos materiais compósitos derivados do ZIF-8. Assim, e à semelhança do procedimento adotado na preparação dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$, procedeu-se à preparação do ZIF-8 em condições experimentais análogas às mencionadas anteriormente, adicionando-se uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, dissolvido em água, à mistura inicial. As amostras isoladas identificaram-se como $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, distinguindo-se pela quantidade de POM utilizada na preparação de cada compósito ((A) : 75 mg, (B) : 100 mg, (C) : 125 mg). Os sólidos recuperados apresentam-se como pó branco de tom levemente esverdeado e foram caracterizados por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros vibracionais obtidos para estes materiais são representados na Figura 4.20, registando-se para todos o conjunto de bandas característico do espectro do ZIF-8. A interpretação destes resultados é idêntica à descrita previamente para os

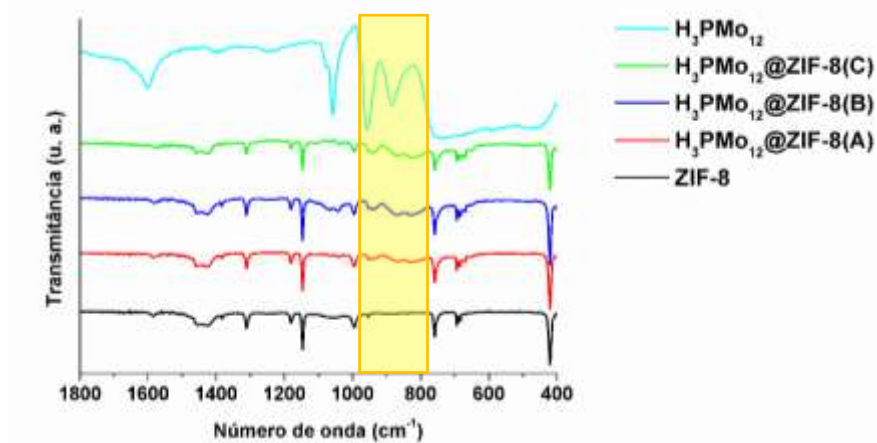


Figura 4.20. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} .

compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$, na medida em que é possível observar o aparecimento de um conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 770 e 975 cm^{-1} (coluna amarela na Figura 4.20.), certamente relacionadas com as vibrações assimétricas das ligações $\text{Mo}=\text{O}_d$ e $\text{Mo}-\text{O}_c$ do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$.^[21] Também nestes se observam ligeiras perturbações no intervalo entre 1000 e 1120 cm^{-1} nos espectros das amostras que podem relacionar-se com a vibração assimétrica da ligação $\text{P}-\text{O}_a$. Estes são bons indicadores da presença do PMo_{12} nas amostras preparadas.

Os perfis de difração registados para estas amostras são exibidos na Figura 4.21. A correspondência entre os perfis de difração das amostras preparadas e do ZIF-8 é um excelente indicador do sucesso da formação do MOF, uma vez que é possível identificar todos os picos de difração característicos do ZIF-8, assim como a mesma relação de intensidade relativa entre eles. Ao contrário do que se verificou na caracterização dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$, o menor grau de cristalinidade das amostras preparadas não é tão evidente pela sua comparação com o padrão de difração do ZIF-8, uma vez que se conserva a amplitude dos picos de difração nos difratogramas dos compósitos. Ainda assim, regista-se o alongamento do ombro do pico de difração correspondente ao plano cristalográfico (0 1 1), cuja manifestação é mais clara para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$. Esta observação pode indicar um natural e ligeiro decréscimo do grau de cristalinidade do material de suporte com o aumento da quantidade de PMo_{12} utilizada na preparação destes compósitos. De novo, o facto de não se registarem picos de difração adicionais nos difratogramas obtidos para as amostras aponta para a presença de uma única fase cristalina.

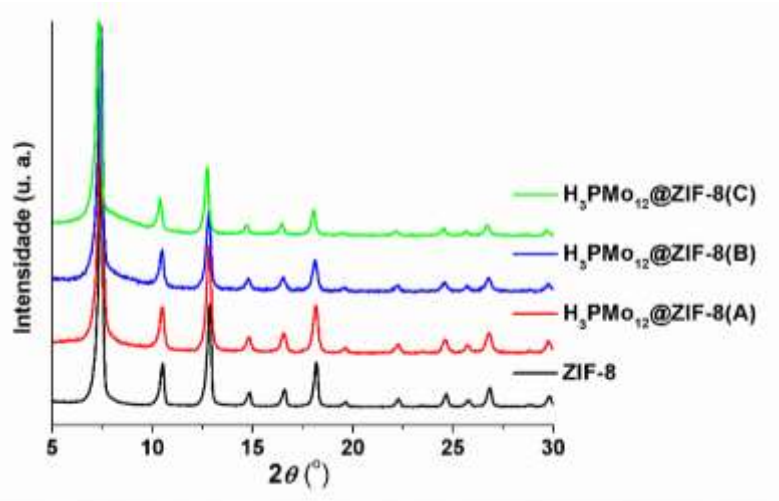


Figura. 4.21. Difractogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{A})$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{B})$ (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{C})$ (verde), em conjunto com o difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo de 5 a 30 °.

As imagens de alta resolução obtidas para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{A})$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{C})$ são expostas na Figura 4.22. É possível observar, para as amostras preparadas, partículas com morfologia de menor grau de regularidade por comparação com as partículas observadas para o ZIF-8. Para além disso, para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{A})$ registam-se partículas de dimensões ligeiramente menores que as observadas para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{C})$. Para além da composição elementar expectável, a análise dos espectros de EDS permite identificar de forma inequívoca a presença de Mo nas amostras preparadas (assinalada a amarelo na Figura 4.22.). A intensidade relativa das bandas registadas para as duas amostras é concordante com a quantidade de POM utilizada na preparação de cada amostra, confirmando a presença

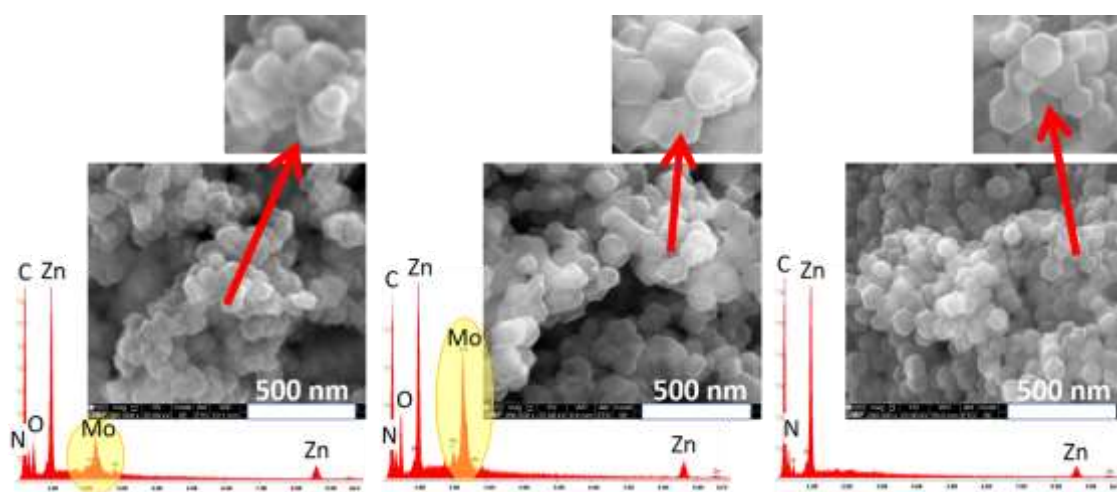


Figura 4.22. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{A})$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(\text{C})$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e respetivos espectros de EDS.

de PMo_{12} nestes materiais compósitos isolados. Pela associação desta observação com o facto de não se identificar a presença de uma segunda fase cristalina relacionada com o PMo_{12} na análise por PXRD, é possível admitir o sucesso da imobilização do PMo_{12} nas cavidades do ZIF-8.

O conjunto dos resultados da caracterização das amostras de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ aponta para o sucesso da preparação destes materiais compósitos. Daí, as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$ foram caracterizadas por ICP-OES para quantificar a presença de PMo_{12} em cada estrutura e averiguar em que medida a adição de maior quantidade de POM ao meio reacional conduz a uma maior extensão da sua imobilização. Os resultados obtidos permitiram calcular para a composição das amostras conteúdos de 126 mg(Mo)/g e 278 mg(Mo)/g, o que se traduz na presença de 69 e 153 μmol de PMo_{12} por g de amostra para $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, respetivamente. Estes resultados confirmam que, não só a adição de uma maior quantidade de PMo_{12} à mistura reacional promove naturalmente a imobilização de uma maior quantidade de POM na estrutura do MOF, como a taxa de incorporação é maior para o ensaio experimental onde se utilizou a maior quantidade de POM de partida.

Explorou-se um segundo procedimento para a síntese dos mesmos compósitos através de uma metodologia de preparação assistida por micro-ondas. Na tentativa de preparação desses materiais compósitos, optou-se por um procedimento muito semelhante ao adotado para a preparação do ZIF-8-MW. Assim, uma amostra foi obtida pela adição de uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ à mistura reacional de nitrato de zinco(II) tetrahidratado e 2-mlm em DMF, sujeita depois a um aquecimento a 140 °C induzido por micro-ondas e num período de 3 horas. O material foi isolado por centrifugação, lavado extensivamente com DMF e MeOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. O sólido isolado apresenta-se branco com tom levemente azul, foi identificado como $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8-MW}$ e caracterizado através de FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

O espectro de infravermelho obtido para amostra é exibido na Figura 4.23. No espectro do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8-MW}$ observa-se o conjunto de bandas característico do ZIF-8, o que indica para o sucesso da construção do MOF. Neste caso, a observação de bandas adicionais no intervalo de 770 a 975 cm^{-1} não é tão clara registando-se, ainda assim, algumas perturbações de baixa intensidade nessa região do espectro. Já no intervalo de 1000 a 1120 cm^{-1} associado à vibração da ligação $\text{P}-\text{O}_a$ no espectro do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, surge um par de bandas de baixa intensidade que podem relacionar-se com

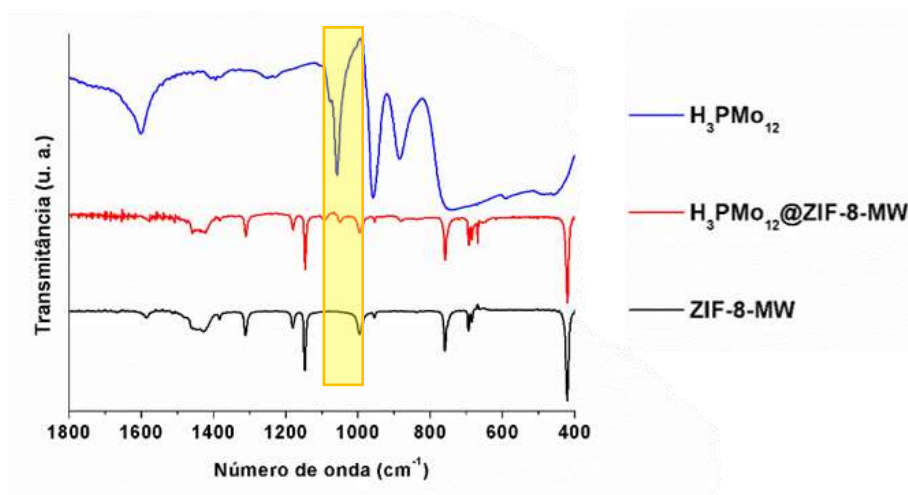


Figura 4.23. Espectros vibracionais obtidos por FTIR-ATR para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8-MW$, e espectro correspondente ao ZIF-8-MW, representados no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

a vibração de ligações dessa natureza.[21] Embora estas evidências sejam muito próximas das referidas na interpretação dos espectros vibracionais das restantes amostras de materiais compósitos, o facto de não ser possível identificar de forma clara, no espectro da amostra, um conjunto de bandas no intervalo de número de onda que se associa com vibrações de uma qualquer ligação Mo—O não permite confirmar inequivocamente a presença de PMo_{12} na amostra.

Na Figura 4.24. é apresentado o difratograma obtido para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8-MW$. Verificam-se todos os picos de difração característicos do ZIF-8, estando o perfil de difração da amostra em perfeita concordância com o do ZIF-8-MW. Esta análise não dá, portanto, sinais que indiquem a mistura de diferentes fases cristalinas nem grandes diferenças de grau de cristalinidade entre os dois materiais.

As imagens de alta resolução captadas para a amostra, e os respetivos resultados da análise de EDS, são apresentados na Figura 4.25. Verifica-se claramente um maior grau de agregação e distribuição de tamanhos de partícula para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8-MW$, por comparação com o ZIF-8-MW. Para além disso, observa-se para este compósito uma maioria representativa de partículas com morfologia de regularidade reduzida ou mesmo irregular. Este fenómeno estará certamente associado à presença do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ no meio reacional, uma vez que a sua adição compreende a única variação do procedimento através do qual se obteve a amostra de ZIF-8-MW. No entanto, a incorporação do POM na estrutura do MOF, numa extensão apreciável, não é claramente evidenciada por estes resultados uma vez que da análise do espectro de EDS se regista, para além da composição elementar expectável para o ZIF-8, a

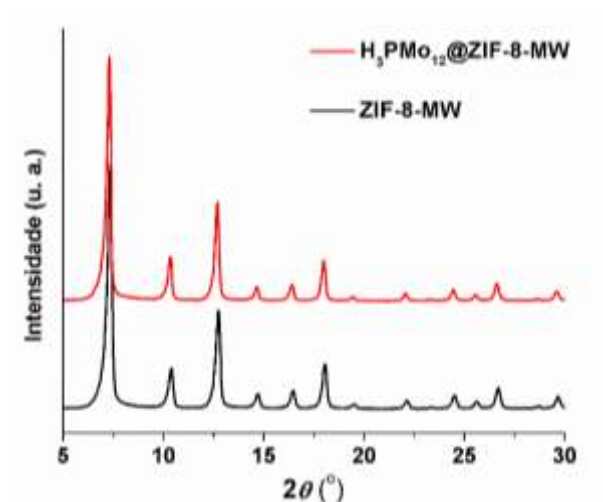


Figura 4.24. Representação gráfica do difratograma obtido por PXRD para o $H_3PMo_{12}@ZIF-8-MW$ (vermelho), acompanhado do difratograma correspondente ao ZIF-8-MW (preto), no intervalo entre 5 e 30 °.

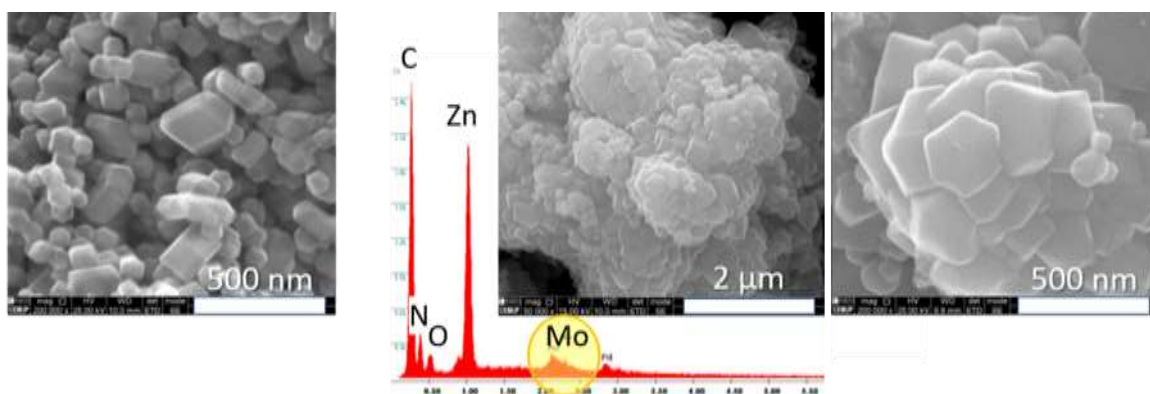


Figura 4.25. Micrografias obtidas por SEM para a amostra $H_3PMo_{12}@ZIF-8-MW$ (à direita e ao centro), em conjunto com o respetivo espectro de EDS e a micrografia correspondente ao ZIF-8-MW (esquerda).

presença de molibdénio em quantidade próxima ao limite de deteção da técnica. Para além disso, a banda encontra-se em sobreposição com a banda correspondente ao ouro proveniente do revestimento da amostra, o que dificulta esta determinação.

Associando esta análise à interpretação dos restantes resultados da caracterização da amostra é razoável admitir que, mesmo assumindo o êxito da imobilização do PMo_{12} na estrutura do MOF, a extensão da incorporação do POM no ZIF-8 foi muito reduzida. A partir desta consideração, assumiu-se o primeiro método de síntese destes compósitos como a estratégia mais promissora para a preparação dos catalisadores e experimentou-se a imobilização de Na_3PMo_{12} no ZIF-8, de acordo com esse procedimento.

Na₃PMo₁₂@ZIF-8

As amostras Na₃PMo₁₂@ZIF-8 foram obtidas pela adição de uma determinada quantidade de Na₃PMo₁₂ em água à mistura inicial. Os materiais isolados apresentam-se como pó branco de tom levemente verde e identificaram-se como Na₃PMo₁₂@ZIF-8(A), Na₃PMo₁₂@ZIF-8(B) e Na₃PMo₁₂@ZIF-8(C), distinguindo-se pela quantidade de POM utilizada na preparação de cada um deles [(A) : 77,7 mg, (B) : 103,6 mg, (C) : 129,5 mg; o incremento de massa associa-se ao ajuste que viabiliza a comparação com os compósitos H₃PMo₁₂@ZIF-8]. As amostras foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros de infravermelho obtidos para as amostras são representados graficamente na Figura 4.26. Para além do conjunto de bandas característico do ZIF-8, os espectros manifestam alterações semelhantes às verificadas para os compósitos H₃PMo₁₂@ZIF-8, nomeadamente o conjunto de bandas adicionais no intervalo de 770 a 975 cm⁻¹, possivelmente associadas a vibrações de ligações Mo=O_d e Mo–O_c do PMo₁₂. [21] A identificação de um conjunto de bandas adicionais associadas à vibração da ligação P–O_a, na região entre 1000 e 1120 cm⁻¹ (coluna amarela na Figura 4.26.), é aqui ligeiramente mais evidente quando comparada com a análise dos espectros dos seus pares baseados em H₃PMo₁₂. Estas observações são bons indicadores para a presença de Na₃PMo₁₂ nos novos materiais compósitos.

Os perfis de difração das amostras Na₃PMo₁₂@ZIF-8 são representados graficamente na Figura 4.27 e registam o conjunto de picos de difração característicos do ZIF-8 em todas os materiais preparados, o que indica o sucesso da formação do ZIF-8 na presença de Na₃PMo₁₂. O perfil dos picos de difração das amostras preparadas não está muito distante do registado para o ZIF-8, o que aponta para um grau de cristalinidade próximo entre estas amostras e o ZIF-8. Também é possível observar nos difratogramas recolhidos picos de difração a 9,782 ° e 29,504 ° (colunas amarelas da Figura) que não têm expressão no padrão de difração do ZIF-8. A observação destes picos de difração pode apontar para a presença de uma segunda fase cristalina de menor expressão nas amostras. No entanto, como também se verifica o aumento de intensidade relativa do pico de difração a 25,853 °, é provável que estas observações estejam relacionadas com o aumento da densidade eletrónica de determinadas zonas da rede do MOF, provocada pelo sucesso da imobilização do POM. [25] Esta hipótese, já colocada para os materiais H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125 no capítulo anterior, permite considerar essa evidência como um bom indicador do êxito da imobilização do Na₃PMo₁₂.

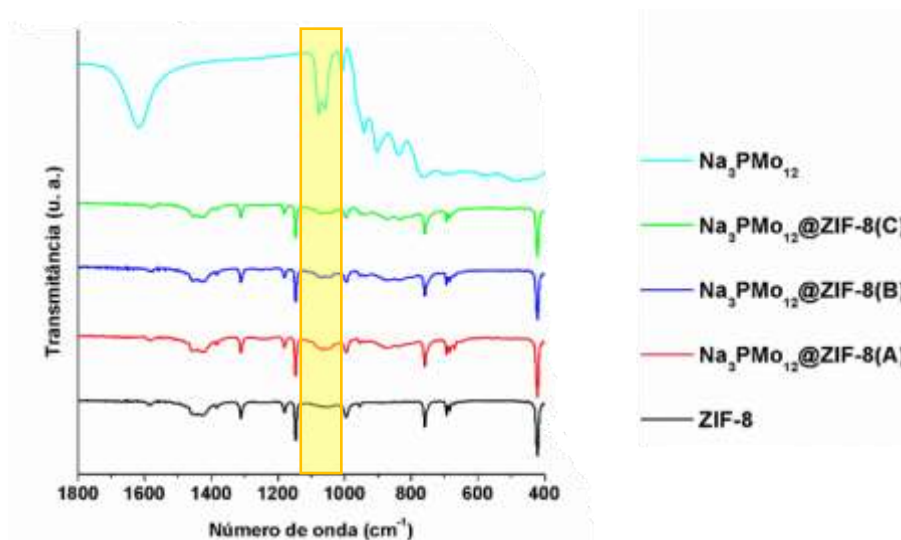


Figura 4.26. Representação gráfica dos espectros vibracionais do $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul escuro) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e ao $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

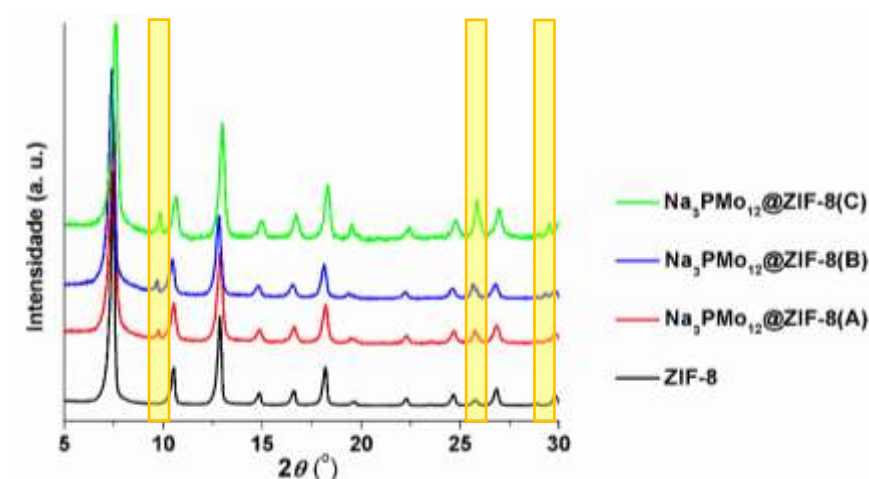


Figura 4.27. Representação gráfica dos perfis de difração das amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(A)}$ (vermelho), $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ (azul) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ (verde), acompanhados do difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo de 5 a 30 °.

As micrografias obtidas para os materiais $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ são apresentadas na Figura 4.28. À semelhança do que se verificou para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, observam-se partículas com morfologia de menor grau de regularidade por comparação com as partículas observadas para o ZIF-8. Nota-se também a menor dimensão das partículas destas amostras que se compreendem num intervalo de tamanhos de 70 a 80 nm. Para além da composição elementar expectável e homogénea do MOF, a análise dos espectros de EDS permite identificar de forma clara a presença de Mo nas amostras preparadas (assinalada a amarelo na Figura 4.28). Além disso, a intensidade relativa das bandas registadas para os dois materiais é

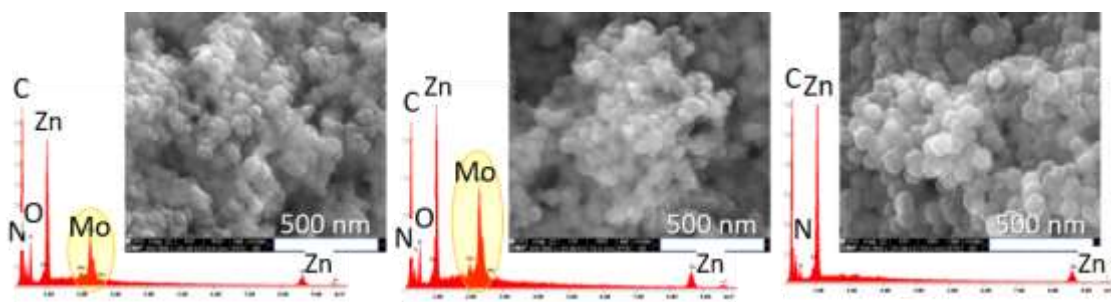


Figura 4.28. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(B)$ (esquerda) e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8(C)$ (centro), em conjunto com a micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS.

concordante com a quantidade de POM utilizada na preparação de cada amostra. A análise destes resultados não permite identificar fases cristalinas distintas e aponta para a homogeneidade estrutural da amostra. No entanto, a associação destas observações com a interpretação dos resultados da análise de PXRD, e sem pôr em causa o possível sucesso da imobilização do $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ no ZIF-8, mostra que é necessário considerar a hipótese de que parte do POM permanece adsorvido na superfície do MOF.

bmlm₃PMo₁₂@ZIF-8 e bPy₃PMo₁₂@ZIF-8

Experimentou-se também a imobilização do $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ no ZIF-8 através de um procedimento próximo ao anterior, pela adição de uma determinada quantidade de $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ ou $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ à mistura reacional. No entanto, devido à dificuldade de dissolução destes derivados de PMo_{12} em água, recorreu-se ao DMF como solvente para esse efeito. As amostras isoladas apresentam-se como pó branco de tom levemente verde, foram identificadas como $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ e caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros vibracionais recolhidos para estes dois novos materiais compósitos são representados na Figura 4.29. A interpretação dos espectros das amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ é muito próxima à análise feita para os compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$. Para além de se registar em ambos o conjunto de bandas característico do espectro do ZIF-8, é possível observar o aparecimento de um conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 770 e 975 cm^{-1} , associáveis às vibrações assimétricas das ligações $\text{Mo}=\text{O}_d$ e $\text{Mo}-\text{O}_c$ do PMo_{12} , e um conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 1000 e 1120 cm^{-1} , relacionáveis com a vibração de estiramento assimétrica da ligação $\text{P}-\text{O}_a$. No entanto, regista-se para estas amostras o aparecimento de duas outras bandas adicionais a 752 cm^{-1} e 464 cm^{-1} (colunas amarelas na Figura) que podem estar relacionadas com vibrações da ligação

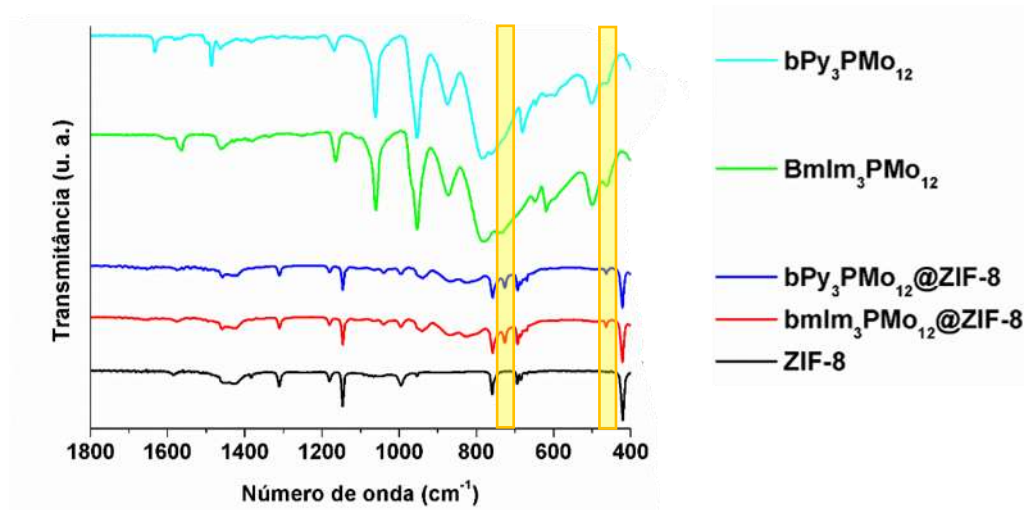


Figura 4.29. Representação gráfica dos espectros vibracionais das amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (vermelho) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (azul escuro), em conjunto com os espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto), $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ (verde) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} .

$\text{Mo}-\text{O}_b$ e de dobramento da ligação $\text{P}-\text{O}_a$, respetivamente.[26] Estes são excelentes indicadores da presença do $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}$ e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ nos correspondentes materiais preparados.

Na Figura 4.30 são apresentados os difratogramas obtidos para estas amostras, através dos quais se pode verificar claramente a presença do conjunto de picos de difração característicos do ZIF-8 sem que se identifique qualquer pico adicional que indique uma mistura de fases cristalinas. Para ambos os perfis de difração, pode verificar-se um ligeiro aumento de amplitude de todos os picos de difração registados, assim como o alongamento do ombro do pico de difração correspondente

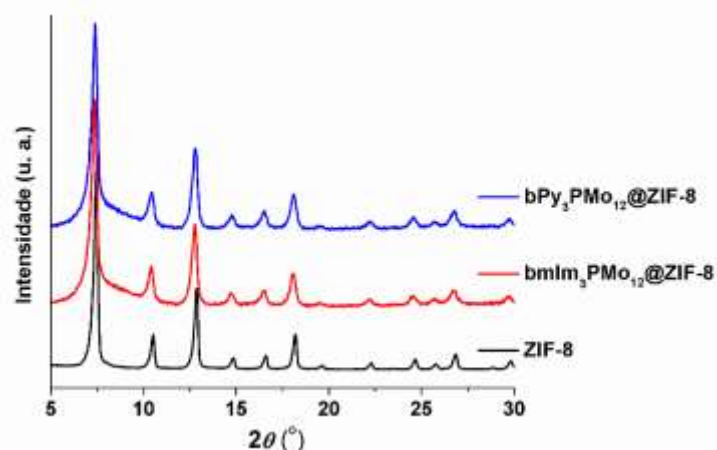


Figura 4.30. Representação gráfica dos perfis de difração obtidos por PXRD das amostras $\text{bmlm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (vermelho) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (azul), acompanhadas do perfil correspondente ao ZIF-8 (preto), no intervalo entre 5 e 30 $^\circ$.

ao plano cristalográfico (0 1 1), à semelhança do que se observou para os compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$. Estas observações assinalam um menor grau de cristalinidade das amostras por comparação com o ZIF-8.

As imagens de alta resolução obtidas para as amostras $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ são expostas na Figura 4.31. É possível observar para ambas as amostras preparadas, mas de forma mais evidente no caso do $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$, partículas com um grau de regularidade morfológica muito reduzido e com grande grau de agregação, por comparação com as partículas observadas para o ZIF-8 e com os restantes compósitos $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ observados. A dissemelhança entre a morfologia das partículas destes compósitos e as das amostras anteriores pode estar relacionada com a utilização de uma diferente mistura de solventes na preparação dos materiais. Para além da composição elementar expectável e homogénea, a análise dos espectros de EDS permite identificar de forma inequívoca a presença de Mo nas amostras preparadas (assinalada a amarelo na Figura 4.31). Este é um ótimo indicador da presença de PMo_{12} nas amostras. A diferença de intensidade das bandas correspondentes ao Mo nos dois espectros pode induzir o erro de admitir a observação de uma quantidade muito superior de Mo para a amostra $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$, mas a relação de ambas com a intensidade da correspondente banda do Zn corrige essa assunção, permitindo verificar a deteção de quantidades próximas de Mo para as duas amostras.

O conjunto das evidências observadas na análise dos resultados da caracterização destas amostras permite assumir o êxito da imobilização destes derivados de PMo_{12} no ZIF-8. As amostras foram caracterizadas por ICP-OES para a quantificação da incorporação do POM nas cavidades do MOF. Os resultados obtidos

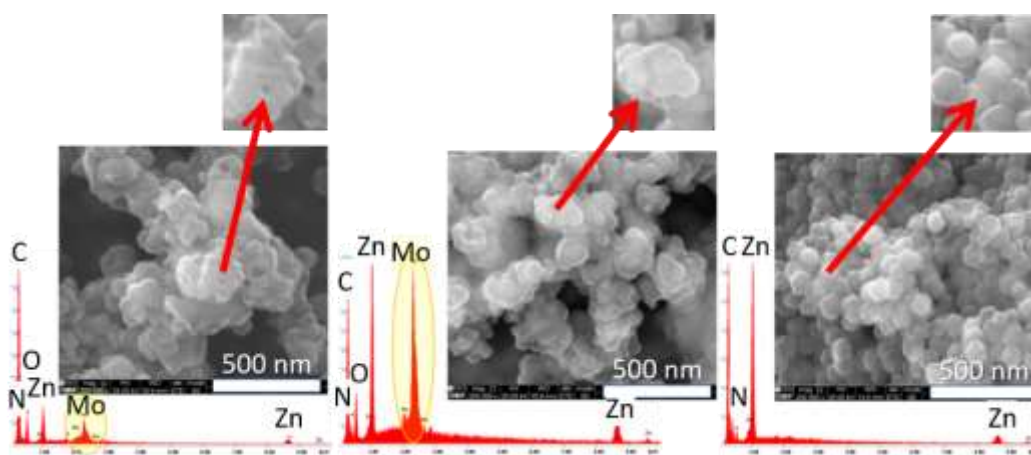


Figura 4.31. Micrografias captadas por SEM para as amostras $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (esquerda) e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS.

permitiram calcular para a composição das amostras concentrações de 245 mg(Mo)/g e 253 mg(Mo)/g, o que se traduz na presença de 135 e 139 μmol de PMo_{12} por g de $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$, respetivamente.

4.3.3. Avaliação do desempenho dos catalisadores ZIF-8 e $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$

Avaliou-se o desempenho do ZIF-8 e dos materiais compósitos seus derivados na catálise de reações de ODS em sistemas OM/ bIm_3PF_6 , usando os mesmos parâmetros reacionais dos ensaios catalíticos mencionados anteriormente. A quantidade de catalisador utilizada nos diferentes ensaios foi determinada a partir dos resultados da caracterização por ICP-OES, através dos quais se calculou a massa da amostra correspondente a 3 μmol de PMo_{12} imobilizado. Utilizou-se uma quantidade de ZIF-8 e de $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$ idêntica à calculada para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$. Desta forma, os resultados das reações catalíticas são comparáveis entre si e com os correspondentes às reações de catálise homogênea, nas quais se utilizou a mesma quantidade de POM. Todos os resultados são expostos na representação gráfica da Figura 4.32.

Em primeiro lugar, confirmou-se que o ZIF-8 não é um material ativo na catálise de reações de ODS e reserva-se apenas ao papel de material de suporte da espécie ativa, o que é evidenciado pelo facto de o resultado do ensaio correspondente não superar o passo de extração inicial. A amostra utilizada nesse ensaio catalítico foi recuperada e lavada, denominada ZIF-8-AC e caracterizada por PXRD (Figura 4.33).

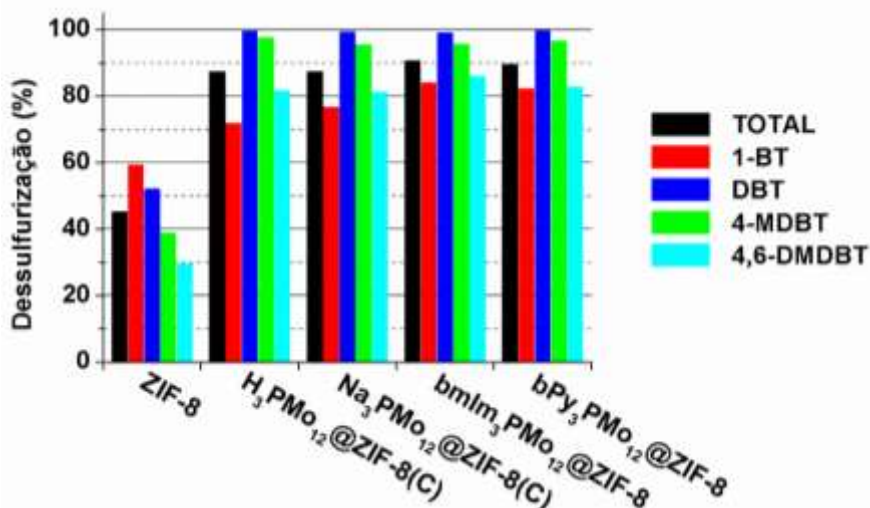


Figura 4.32. Resultados obtidos nos testes catalíticos conduzidos com ZIF-8, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$, ao final de 4 h de reação.

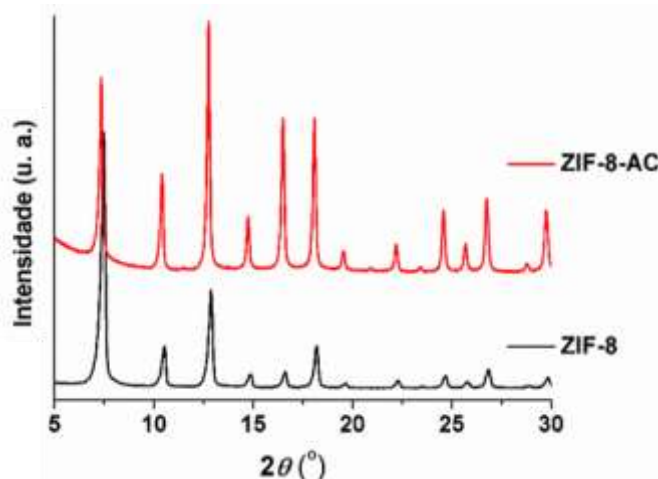


Figura 4.33. Comparação entre os perfis de difração do ZIF-8 (preto) e do ZIF-8-AC (vermelho), obtidos por PXRD e representados no intervalo de 5 a 30 °.

Verifica-se, pela conservação de todos os picos de difração, que o MOF é estável nas condições reacionais. As diferenças observadas nos difratogramas para as intensidades relativas dos picos de difração devem estar relacionadas com a reduzida quantidade de catalisador analisada.

Todos os materiais compósitos testados apresentam um incremento considerável de atividade em relação ao MOF, o que em si é mais um forte indicador do sucesso da preparação dos materiais compósitos derivados do ZIF-8. O desempenho catalítico destes materiais é bastante semelhante, apresentando um padrão de dessulfurização idêntico ao do PMo_{12} ($\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > 1\text{-BT}$). Para além disso, os resultados de dessulfurização total do OM obtidos para estes materiais são muito próximos entre si, variando entre os 87,4 % do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ e os 90,6 % do $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, justificados pela maior conversão de 1-BT garantida pelo segundo catalisador. No entanto, nenhum catalisador garante a dessulfurização total do OM no intervalo de 4 h de reação, o que reflete desempenhos mais limitados que os registados para a catálise homogénea.

O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ foi recuperado do meio reacional, lavado com MeCN e EtOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. Testou-se a sua reciclabilidade em ciclos catalíticos subsequentes, registando-se resultados bastante interessantes (Figura 4.34). É possível observar que o catalisador manteve a atividade catalítica pelo menos nos primeiros dez ciclos catalíticos. Determinou-se a média da dessulfurização total do OM nesta sequência de reações em 92,3 %, sendo o resultado do primeiro ciclo o mais reduzido. Estes resultados sugerem a enorme estabilidade deste e dos restantes catalisadores derivados de ZIF-8, uma vez que os restantes materiais apresentaram

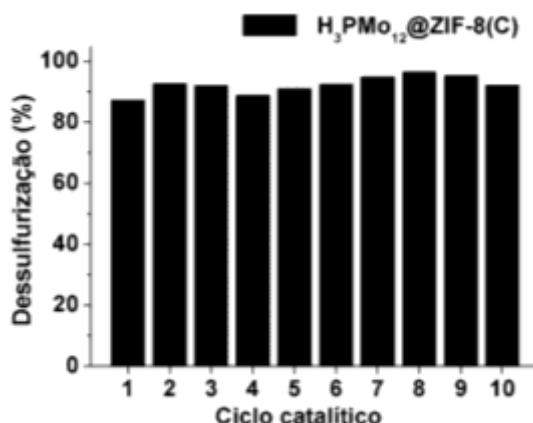


Figura 4.34. Resultados registrados para os dez ciclos catalíticos consecutivos realizados com o $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$.

comportamentos idênticos nos seus primeiros ciclos catalíticos subsequentes (resultados não apresentados).

A caracterização do material reciclado, identificado por $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)-AC$, por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS foi conduzida com o intuito de apurar quaisquer transformações na amostra e revelou características interessantes do material recuperado. O espectro de infravermelho obtido para o catalisador recuperado (Figura 4.35) revela diferenças muito significativas em relação ao espectro do material original. Na verdade, a única banda do espectro obtido para a amostra que pode ser atribuída é a que surge a 1635 cm^{-1} , o que marca um desvio de 35 cm^{-1} para um maior número de onda em relação à respectiva banda do espectro do H_3PMo_{12} (coluna amarela na Figura 4.35.). A disparidade entre o espectro da amostra recuperada e ambos os espectros do material de partida e do POM aponta para uma grande transformação do $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$.

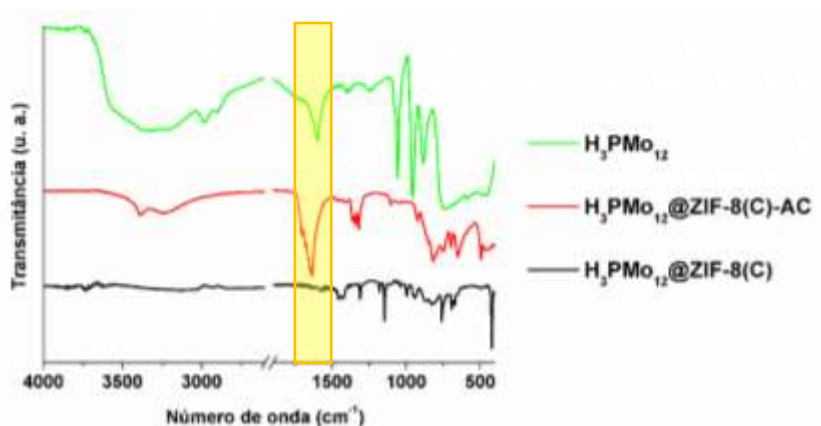


Figura 4.35. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)-AC$ (vermelho), acompanhado dos espectros do material de partida (preto) e do H_3PMo_{12} (verde), no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

O difratograma obtido para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ -AC é apresentado na Figura 4.36, não sendo possível identificar com clareza nenhum pico de difração correspondente com o perfil do material de partida. Também aqui, a única eventual correspondência parece ser feita com o pico de difração que surge a $23,54^\circ$ e assinala um desvio de $0,22^\circ$ em relação ao respetivo pico de difração do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$, não se conseguindo atribuir o perfil de difração adquirido a uma determinada estrutura cristalina. Em conjunto com a análise do seu espectro de infravermelho, registam-se indícios que apontam para uma transformação química e estrutural do catalisador.

As imagens de alta resolução obtidas para a amostra recuperada são apresentadas na Figura 4.37. Por comparação com as observações feitas para o material de partida, verifica-se que a transformação estrutural do material se reflete na perda de regularidade morfológica das partículas do catalisador. No entanto, observa-se que o material mantém a composição elementar original, registando-se também a presença de fluor provavelmente proveniente da permanência de bmImPF_6 (solvente de extração) nas cavidades livres do MOF.

O $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ foi testado enquanto catalisador de uma reação de ODS de uma amostra de gasóleo real (GR). O ensaio foi realizado num sistema GR/ bmImPF_6 em condições análogas às dos testes catalíticos mencionados anteriormente para a dessulfurização do OM. O catalisador foi capaz de promover a remoção de 76,6 % do conteúdo de enxofre do GR no final de 4 h de reação. Este é um resultado bastante interessante, tendo em conta que a diminuição de eficiência do material é facilmente justificada pela grande complexidade da matriz do GR que contrasta com a composição simples do OM.

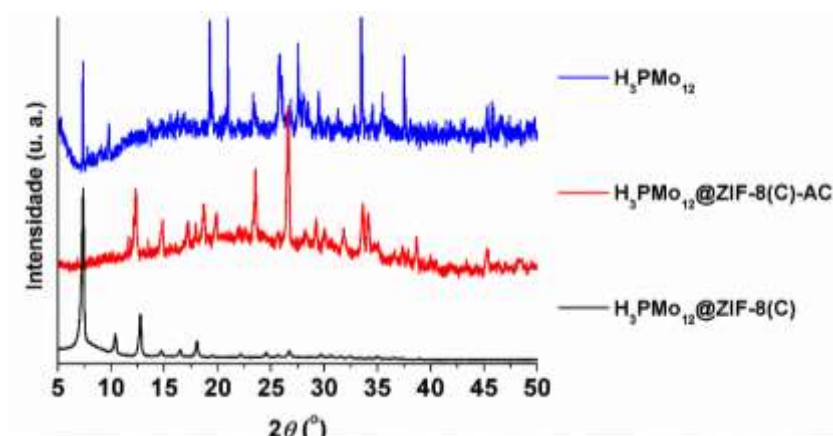


Figura 4.36. Difratograma obtido por PXRD para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ -AC (vermelho), em conjunto com os correspondentes ao material de partida (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul), no intervalo de 5 a 50° .

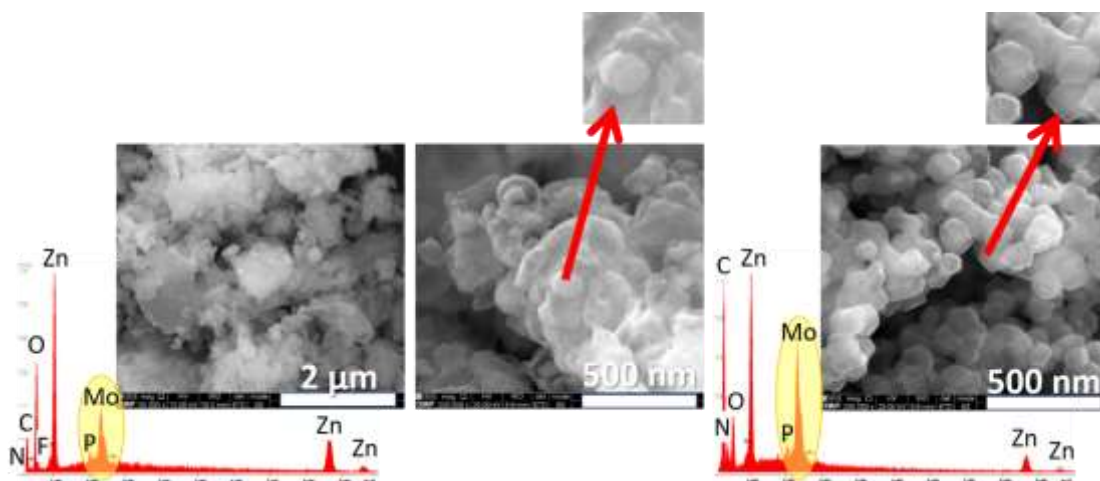


Figura 4.37. Imagens de alta resolução obtidas por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)-AC}$, acompanhadas de uma micrografia correspondente ao material de partida (direita) e correspondentes espectros de EDS.

Testes de aperfeiçoamento dos catalisadores

Da análise dos resultados de ICP-OES para os compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$, verificou-se que a adição de uma maior quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ à mistura reacional garantiu a imobilização de uma quantidade superior de POM na estrutura do MOF. Assim, a estratégia aparentemente mais simples para promover a imobilização de maior quantidade de espécies ativas nas cavidades do ZIF-8, de modo a reforçar a atividade do catalisador, será o aumento da quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ adicionada à mistura reacional. No entanto, esta abordagem pode ter duas contrapartidas: a possível saturação dos poros do material de suporte, o que pode dificultar, ou mesmo impedir, a difusão dos compostos que se pretende oxidar e tornar o catalisador pouco efetivo; a obstrução dos mecanismos de automontagem do ZIF-8 pela presença de uma quantidade excessiva de POM no meio reacional, o que pode pôr em causa o sucesso da síntese do material de suporte e a preparação do compósito.

Assim, e no sentido de apurar a quantidade limite de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ que se pode de adicionar à mistura reacional sem pôr em causa a construção do ZIF-8, prepararam-se as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(D)}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(E)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(F)}$ a partir da adição de quantidades superiores de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ à mistura reacional [(D) : 150 mg; (E) : 175 mg; (F) : 200 mg], através de um procedimento idêntico ao descrito para os anteriores compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$. Estas amostras foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Na Figura 4.38 são apresentados os espectros vibracionais obtidos para estas amostras, observando-se em todos eles o conjunto de bandas características do ZIF-8, o que aponta para o sucesso da construção do ZIF-8. Naturalmente, é possível observar

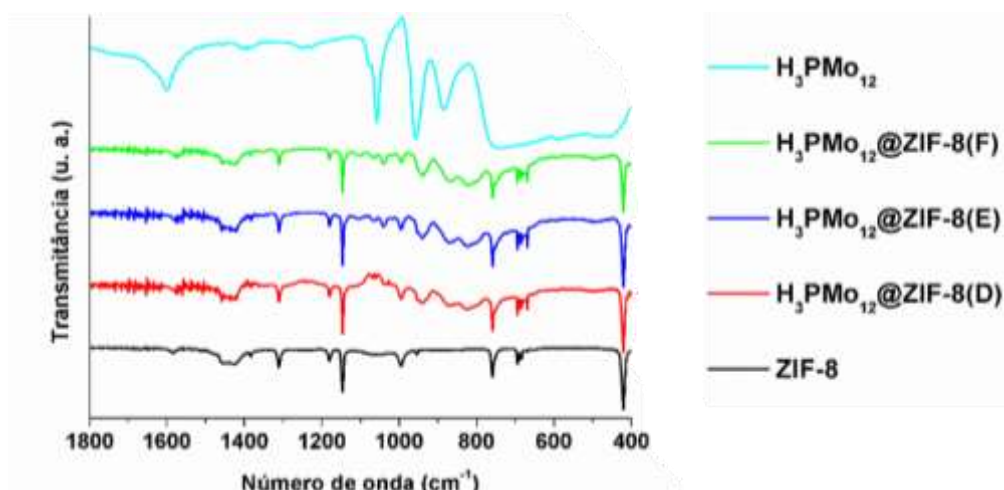


Figura 4.38. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(D)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(E)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)}$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

o conjunto de bandas adicionais no intervalo entre 770 e 975 cm^{-1} (atribuíveis às vibrações das ligações $\text{Mo}=\text{O}_d$ e $\text{Mo}-\text{O}_c$) e o conjunto de bandas adicionais na região de 1000 a 1120 cm^{-1} (relacionáveis com a vibração assimétrica da ligação $\text{P}-\text{O}_a$). Nestes espectros, as bandas adicionais manifestam-se com uma maior intensidade e definição, por comparação com os espectros das anteriores amostras de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, sendo estes bons indicadores para a incorporação de uma maior quantidade de POM nas cavidades do MOF.

Dos difratogramas destas amostras (Figura 4.39) identifica-se claramente o perfil de difração característico do ZIF-8 para todas as amostras, o que confirma a formação do MOF em todos os ensaios e aponta para a presença de uma única fase

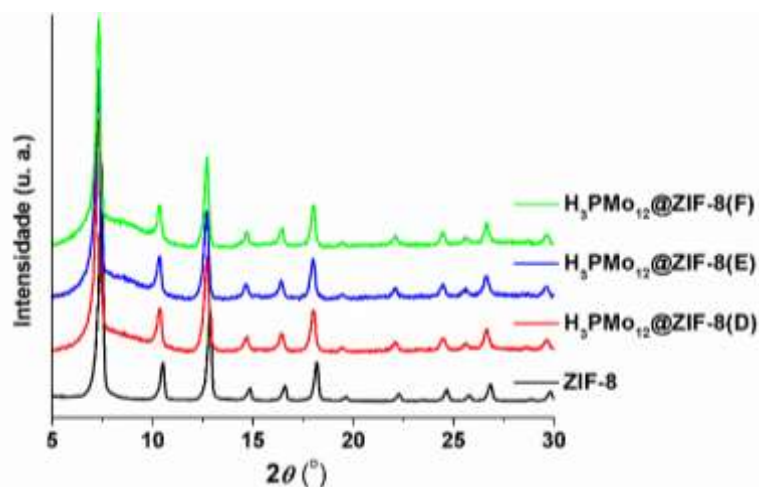


Figura 4.39. Representação gráfica dos perfis de difração obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(D)}$ (vermelho), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(E)}$ (azul) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)}$ (verde) e do difratograma correspondente ao ZIF-8 (preto), na região de 5 a 30 $^\circ$.

cristalina. É possível notar que, embora se verifique a maior amplitude de parte dos picos de difração e o progressivo aumento do alongamento do ombro do pico a $7,41^\circ$ que apontam para o menor grau de cristalinidade dos compósitos preparados, as condições experimentais adotadas na preparação destas amostras não se aproximam ainda das que coincidem com o ponto de rotura que impede a construção do MOF, registrando-se um grau de cristalinidade próximo entre as amostras caracterizadas. Esta observação sugere que será eventualmente possível aumentar ainda a quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ de partida na preparação destes compósitos.

As imagens de alta resolução captadas para as amostras são apresentadas na Figura 4.40, observando-se partículas com grande tendência para agregação e regularidade morfológica naturalmente mais reduzida que a verificada para as partículas do ZIF-8, mas que não contrasta com a morfologia observada para os restantes compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$. Para além disso, para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(F)}$ registam-se partículas de dimensões uniformes compreendidas entre 230 e 250 nm, aproximadamente o dobro do tamanho das partículas observadas para o ZIF-8, o que pode indicar para uma influência construtiva do POM na formação do MOF e reafirma a possibilidade de aumentar a sua quantidade de partida na preparação de novos compósitos.

A amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(F)}$ foi caracterizada por ICP-OES, que permitiu determinar para a composição da amostra um conteúdo de 351 mg(Mo)/g, o que se reflete a presença de 193 μmol de PMo_{12} por g de material. Este resultado é concordante com a taxa de incorporação verificada para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$. A partir deste resultado, calculou-se a quantidade de material correspondente à imobilização de 3 μmol de PMo_{12} na estrutura do material, no sentido de o testar enquanto catalisador de reações de ODS, e o seu desempenho é apresentado na Figura 4.41.

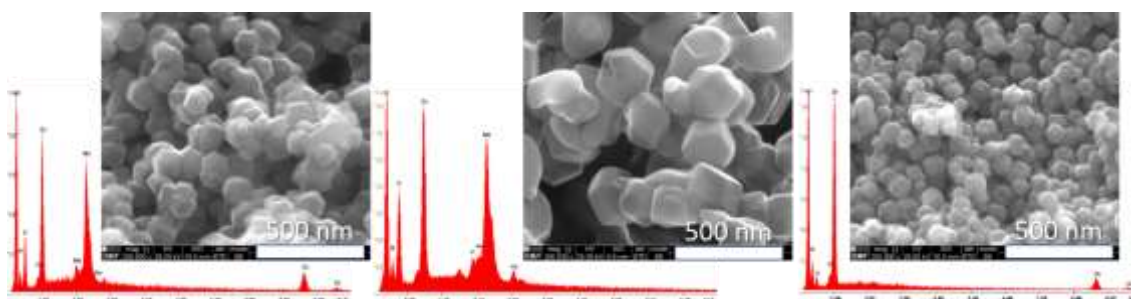


Figura 4.40. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(D)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(F)}$ (centro), acompanhadas da micrografia de ampliação correspondente do ZIF-8 (direita) e dos respetivos espectros de EDS.

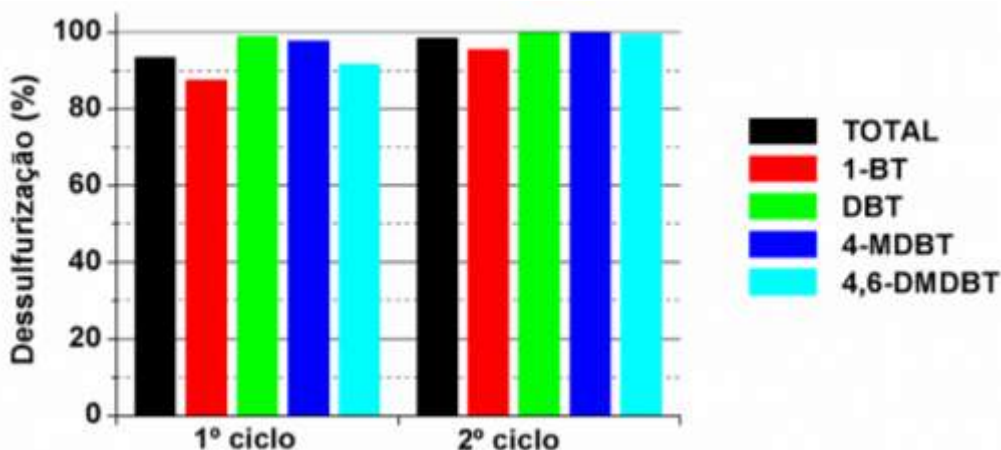


Figura 4.41. Desempenho catalítico do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)}$ no final de 4 h de reação e em dois ciclos catalíticos subsequentes.

O primeiro ciclo catalítico resultou na dessulfurização de 93,6 % do OM. Da mesma forma que para os restantes compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, o padrão de dessulfurização identificou-se com o do POM, resultando num desempenho ligeiramente superior ao dos restantes materiais, no primeiro ciclo catalítico. Depois da recuperação e lavagem do material, a amostra foi sujeita a um segundo ciclo catalítico que garantiu uma dessulfurização de 98,5 % do OM e que se traduziu na remoção completa de DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT. O 1-BT foi a espécie que se demonstrou mais refratária neste sistema catalítico, ainda que o catalisador tenha sido capaz de converter 95,5 % do 1-BT presente no OM.

O catalisador recuperado, identificado por $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(F)-AC}$, foi caracterizado por PXRD e o resultado da análise é exposto na Figura 4.42. Verifica-se um perfil de difração muito próximo ao registado para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)-AC}$, o que indica que a atividade destas amostras estará relacionada com transformações da mesma natureza. Entre os dois difratogramas, regista-se apenas uma diferença evidente pelo surgimento de um conjunto de picos de difração adicionais entre 9,72 e 11,74 ° para esta amostra (coluna amarela na Figura 4.42.). Estes resultados confirmam que o material não apresenta sinais de saturação de centros ativos, refletindo ainda um incremento significativo na capacidade de dessulfurização destes materiais. Também para esta amostra se verifica um aumento apreciável de atividade no segundo ciclo catalítico, o que revela um padrão recorrente para as amostras $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$.

O êxito da preparação dos compósitos $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, para a preparação dos quais se recorreu a um diferente solvente precursor do PMo_{12} , provou a possibilidade de construção do ZIF-8 numa mistura MeOH/DMF. Daí, experimentou-se utilizar o MeOH e o DMF como solventes de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$

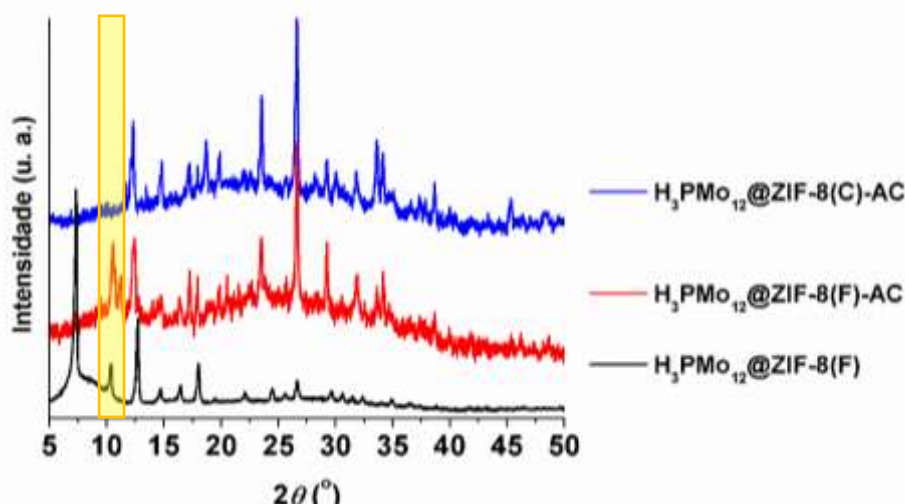


Figura 4.42. Representação do difratograma obtido por PXRD para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(F)-AC}$ (vermelho), em conjunto com os correspondentes ao material de partida (preto) e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)-AC}$ (azul), no intervalo de 5 a 50° .

na sua adição à mistura reacional para a preparação das amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(G)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(H)}$, respetivamente, com o intuito de determinar a influência do solvente precursor na extensão da incorporação do POM nas cavidades do MOF. Utilizaram-se 125 mg de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ na preparação de ambas as amostras para efeito de comparação com o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, sendo que os restantes passos experimentais deste método adaptado foram idênticos aos mencionados previamente. As amostras obtidas foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD, SEM/EDS e ICP-OES.

Os espectros vibracionais destas duas novas amostras (Figura 4.43) as amostras revelam perfeita concordância com o espectro correspondente ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$. Verifica-se a presença do conjunto de bandas características do ZIF-8, o que indica o sucesso da formação do MOF, bem como bandas adicionais associáveis a vibrações de ligações relacionadas com o POM (nos intervalos de 770 a 975 cm^{-1} e de 1000 a 1120 cm^{-1}).

Os difratogramas obtidos para estas amostras (Figura 4.44) estão de acordo com os correspondentes ao ZIF-8 e ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$, o que garante o sucesso da construção do MOF e aponta para uma fase cristalina pura. Para além disso, não é possível registar, pela análise destes resultados, diferenças significativas entre o grau de cristalinidade do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$ e o das amostras preparadas através do procedimento adaptado pela alteração dos solventes.

As micrografias obtidas para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(G)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(H)}$ (Figura 4.45) permitem observar imediatamente o efeito da escolha de solventes na morfologia das partículas obtidas para os materiais. Confirma-se para ambas as

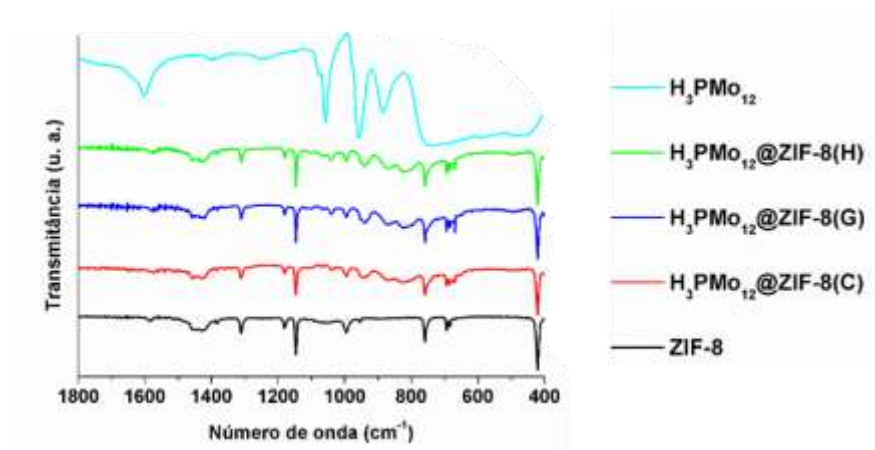


Figura 4.43. Representação gráfica dos espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (azul escuro), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (verde), e espectros correspondentes ao ZIF-8 (preto), $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (vermelho) e H_3PMo_{12} (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm^{-1} .

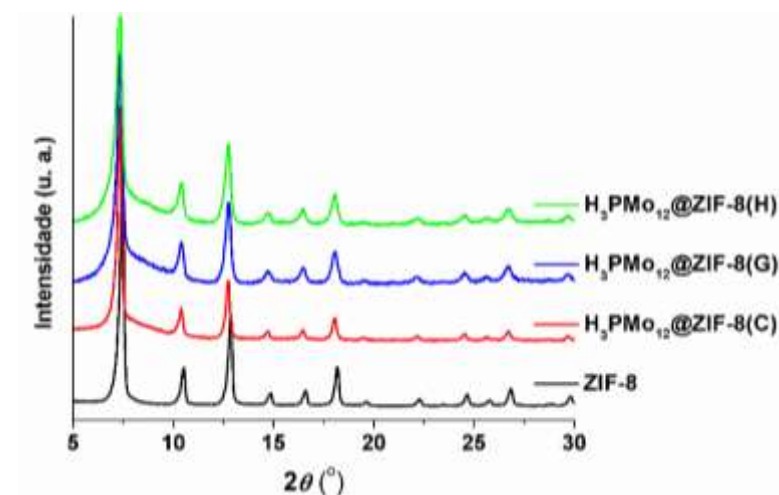


Figura 4.44. Representação gráfica dos difratogramas obtidos por PXRD para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (azul) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (verde), acompanhados dos difratogramas correspondentes ao ZIF-8 (preto) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 $^{\circ}$.

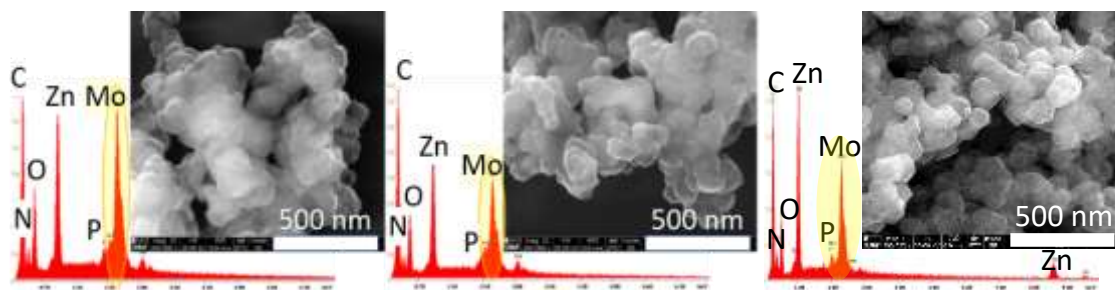


Figura 4.45. Imagens de alta resolução captadas por SEM para as amostras $H_3PMo_{12}@ZIF-8(G)$ (esquerda) e $H_3PMo_{12}@ZIF-8(H)$ (centro), e da micrografia de ampliação correspondente do $H_3PMo_{12}@ZIF-8(C)$ (direita) e dos respectivos espectros de EDS.

amostras a presença de partículas com regularidade morfológica muito mais reduzida que a verificada para as partículas observadas para os restantes compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$. Esta observação, aliada à enorme tendência para agregação que se confirma para as partículas destes dois materiais, dificulta a estimativa das suas dimensões. A análise de EDS permitiu observar uma composição elementar homogênea baseada nos elementos associados ao ZIF-8 e identificar a presença de Mo na estrutura do material (amarelo na Figura 4.45.), o que confirma a presença de PMo_{12} em ambas as amostras.

A combinação dos resultados obtidos para a caracterização destas amostras permite assumir a possibilidade de preparar com sucesso estes compósitos através de diferentes misturas de solventes. As duas amostras foram caracterizadas por ICP-OES para identificar a influência do solvente utilizado na extensão da imobilização do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ na estrutura do ZIF-8. Os resultados obtidos permitiram calcular conteúdos de 307 mg(Mo)/g e 336 mg(Mo)/g, o que se traduz na presença de 168 e 185 μmol de PMo_{12} por g de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(G)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(H)}$, respetivamente. Estes valores representam um incremento da quantidade de POM imobilizado em relação à amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(C)}$.

Avaliou-se o desempenho destas amostras na catálise de reações de ODS, de acordo com as mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios anteriores. Os resultados dos ensaios catalíticos (Figura 4.46) mostram que as amostras (G) e (H) apresentam um comportamento catalítico muito semelhante, de novo com o mesmo padrão de dessulfurização e resultados de dessulfurização total de 92,4 e 91,8 %, respetivamente.

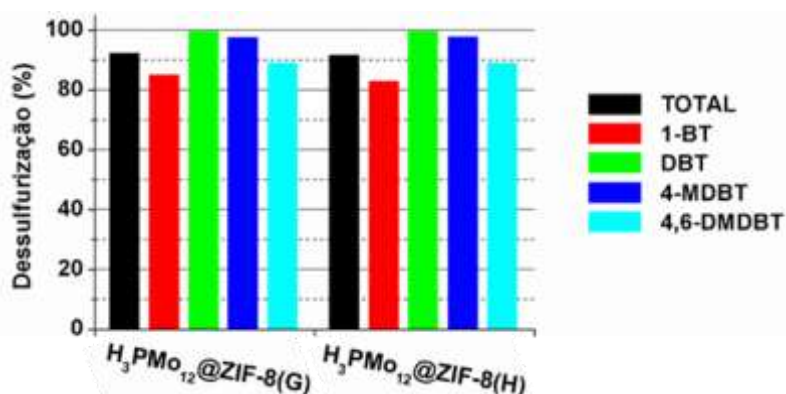


Figura 4.46. Desempenho catalítico das amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(G)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(H)}$, no final de 4 h de reação

4.4. Apreciação dos resultados obtidos

O ZIF-67 foi sintetizado com êxito e o sucesso da preparação dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$, de acordo com a análise dos resultados da caracterização desses materiais, pode ser considerado como muito provável. No entanto, os resultados obtidos na sua aplicação na catálise de reações de ODS não corresponderam às expectativas reservadas para estes materiais pela indicação, dada pela análise da caracterização dos materiais recuperados, de que os centros ativos destes compósitos estão inacessíveis aos substratos. Será necessário reinventar o seu papel explorando estratégias de diversificação das propriedades dos compósitos, como por exemplo a sua carbonização, na tentativa de viabilizá-los enquanto candidatos à catálise das reações de ODS.[27]

Os estudos conduzidos em torno do ZIF-8 e seus derivados materializou-se em resultados bastante interessantes e promissores. O MOF foi preparado com sucesso por via de duas metodologias de preparação distintas. Embora os ensaios de imobilização de PMo_{12} através do método de síntese assistida por micro-ondas não tenham satisfeito a expectativa da preparação dos materiais compósitos, é necessário explorar um maior número de parâmetros experimentais para afirmar que a incorporação de POM não pode realizar-se por essa via.

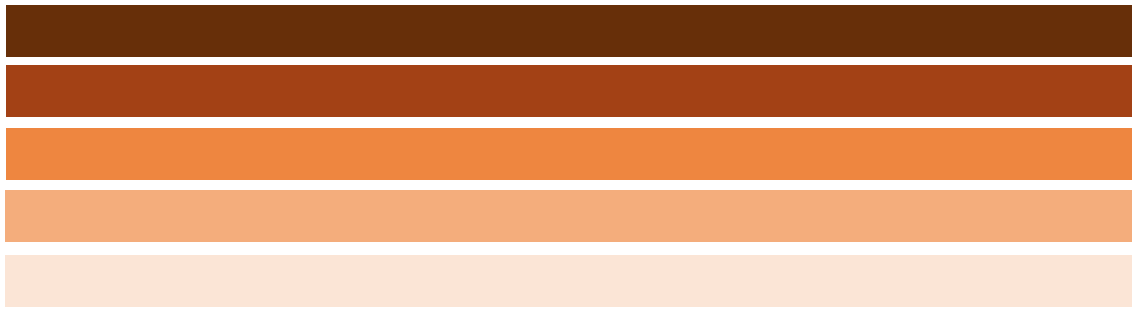
A preparação dos compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ através do método de preparação à temperatura ambiente revelou-se uma estratégia eficaz, sendo que os resultados da caracterização das amostras obtidas sustentam a preparação dos materiais compósitos pela incorporação de todos os derivados de PMo_{12} experimentados. Para além disso, os resultados obtidos da aplicação desses materiais na catálise de reações de ODS permitem considerá-los catalisadores muitíssimo promissores, uma vez que todos se revelaram catalisadores ativos e capazes da conversão de mais de 90 % do OM e, em particular, o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(C)}$ mostrou-se apto para atuar em pelo menos dez ciclos catalíticos subsequentes sem registo de perda de atividade. O mesmo catalisador provou-se capaz da dessulfurização de 76,6 % de uma amostra de gasóleo real. A necessidade de garantir uma maior eficiência destes materiais conduziu a ensaios de aperfeiçoamento da preparação dos catalisadores que permitiram aumentar a taxa de imobilização de POM nas cavidades do MOF e resultaram na obtenção de materiais compósitos responsáveis pela dessulfurização de 98,5 % de um óleo modelo num segundo ciclo catalítico, o que é já um resultado muito próximo da dessulfurização completa. Estes ensaios reforçam a expectativa admissível da preparação de amostras $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ capazes da dessulfurização total do óleo modelo e de resultados superiores da dessulfurização de gasóleo real.

O interesse reservado aos catalisadores baseados em $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ não termina nos resultados obtidos nesta sua aplicação. As transformações físicas e químicas evidenciadas pela caracterização dos catalisadores recuperados motivam em igual medida um estudo mais aprofundado destes catalisadores, uma vez que não foi possível determinar a natureza da sua estrutura. Ao considerar que o catalisador não perde atividade catalítica em ciclos subsequentes, é possível especular que é a transformação do material de partida que viabiliza a atividade do material, o que reflete a importância da sua elucidação. Uma vez conseguida, poderá ser possível conceitualizar uma estratégia de pré-ativação dos catalisadores que permita resultados catalíticos mais imediatos.

4.5. Referências Bibliográficas

1. Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2006, 103, (27), 10186-10191.
2. Phan, A.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Knobler, C. B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Accounts of Chemical Research* 2010, 43, (1), 58-67.
3. Huang, X. C.; Lin, Y. Y.; Zhang, J. P.; Chen, X. M., Ligand-Directed Strategy for Zeolite-Type Metal–Organic Frameworks: Zinc(II) Imidazolates with Unusual Zeolitic Topologies. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45, (10), 1557-1559.
4. Pimentel, B. R.; Parulkar, A.; Zhou, E. k.; Brunelli, N. A.; Lively, R. P., Zeolitic Imidazolate Frameworks: Next-Generation Materials for Energy-Efficient Gas Separations. *ChemSusChem* 2014, 7, (12), 3202-3240.
5. Bhattacharjee, S.; Jang, M.-S.; Kwon, H.-J.; Ahn, W.-S., Zeolitic Imidazolate Frameworks: Synthesis, Functionalization, and Catalytic/Adsorption Applications. *Catalysis Surveys from Asia* 2014, 18, (4), 101-127.
6. Chen, B.; Yang, Z.; Zhu, Y.; Xia, Y., Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *Journal of Materials Chemistry A* 2014, 2, (40), 16811-16831.
7. Chizallet, C.; Lazare, S.; Bazer-Bachi, D.; Bonnier, F.; Lecocq, V.; Soyer, E.; Quoineaud, A.-A.; Bats, N., Catalysis of Transesterification by a Nonfunctionalized Metal–Organic Framework: Acido-Basicity at the External Surface of ZIF-8 Probed by FTIR and ab Initio Calculations. *Journal of the American Chemical Society* 2010, 132, (35), 12365-12377.
8. Tran, U. P. N.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., Expanding Applications of Metal–Organic Frameworks: Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 as an Efficient Heterogeneous Catalyst for the Knoevenagel Reaction. *ACS Catalysis* 2011, 1, (2), 120-127.
9. Nguyen, L. T. L.; Le, K. K. A.; Phan, N. T. S., A Zeolite Imidazolate Framework ZIF-8 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *Chinese Journal of Catalysis* 2012, 33, (4), 688-696.
10. Llabrés i Xamena, F. X.; Casanova, O.; Galiasso Tailleur, R.; Garcia, H.; Corma, A., Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of Cu²⁺ and Co²⁺ MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation. *Journal of Catalysis* 2008, 255, (2), 220-227.
11. Zhang, A.; Li, L.; Li, J.; Zhang, Y.; Gao, S., Epoxidation of olefins with O₂ and isobutyraldehyde catalyzed by cobalt (II)-containing zeolitic imidazolate framework material. *Catalysis Communications* 2011, 12, (13), 1183-1187.
12. Li, Q.; Kim, H., Hydrogen production from NaBH₄ hydrolysis via Co-ZIF-9 catalyst. *Fuel Processing Technology* 2012, 100, 43-48.
13. Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; DuChene, J. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Loo, S. C. J.; Wei, W. D.; Yang, Y.; Hupp, J. T.; Huo, F., Imparting functionality to a metal–organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation. *Nature Chemistry* 2012, 4, 310.
14. Chaikittisilp, W.; Hu, M.; Wang, H.; Huang, H.-S.; Fujita, T.; Wu, K. C. W.; Chen, L.-C.; Yamauchi, Y.; Ariga, K., Nanoporous carbons through direct carbonization of a zeolitic imidazolate framework for supercapacitor electrodes. *Chemical Communications* 2012, 48, (58), 7259-7261.
15. Moh, P. Y.; Cubillas, P.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P., Revelation of the Molecular Assembly of the Nanoporous Metal Organic Framework ZIF-8. *Journal of the American Chemical Society* 2011, 133, (34), 13304-13307.
16. Zaręba, J. K.; Nyk, M.; Samoć, M., Co/ZIF-8 Heterometallic Nanoparticles: Control of Nanocrystal Size and Properties by a Mixed-Metal Approach. *Crystal Growth & Design* 2016, 16, (11), 6419-6425.

17. Kaba, M. S.; Song, I. K.; Duncan, D. C.; Hill, C. L.; Barteau, M. A., Molecular Shapes, Orientation, and Packing of Polyoxometalate Arrays Imaged by Scanning Tunneling Microscopy. *Inorganic Chemistry* 1998, 37, (3), 398-406.
18. Mukhopadhyay, S.; Debgupta, J.; Singh, C.; Kar, A.; Das, S. K., A Keggin Polyoxometalate Shows Water Oxidation Activity at Neutral pH: POM@ZIF-8, an Efficient and Robust Electrocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57, (7), 1918-1923.
19. Dai, J.; Li, C.; Xiao, S.; Liu, J.; He, J.; Li, J.; Wang, L.; Lei, J., Fabrication of novel ZIF-67 Composite Microspheres for Effective Adsorption and Solid-phase Extraction of Dyes from Water. *ChemistrySelect* 2018, 3, (21), 5833-5842.
20. Lin, K.-Y. A.; Chang, H.-A., Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2015, 53, 40-45.
21. Marcio Jose da, S.; Cesar Macedo de, O., Catalysis by Keggin Heteropolyacid Salts. *Current Catalysis* 2018, 7, (1), 26-34.
22. Adnan, M.; Li, K.; Xu, L.; Yan, Y., X-Shaped ZIF-8 for Immobilization Rhizomucor miehei Lipase via Encapsulation and Its Application toward Biodiesel Production. *Catalysts* 2018, 8, (3), 96.
23. Si, Y.; Li, Y.; Zou, J.; Xiong, X.; Zeng, X.; Zhou, J., Photocatalytic Performance of a Novel MOF/BiFeO₃ Composite. *Materials* 2017, 10, (10), 1161.
24. Yin, H.; Kim, H.; Choi, J.; Yip, A. C. K., Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. *Chemical Engineering Journal* 2015, 278, 293-300.
25. Julião, D.; Barbosa, A. D. S.; Peixoto, A. F.; Freire, C.; de Castro, B.; S. Balula, S.; Cunha-Silva, L., Improved catalytic performance of porous metal-organic frameworks for the ring opening of styrene oxide. *CrystEngComm* 2017, 19, (29), 4219-4226.
26. Ranga Rao, G.; Rajkumar, T.; Varghese, B., Synthesis and characterization of 1-butyl 3-methyl imidazolium phosphomolybdate molecular salt. *Solid State Sciences* 2009, 11, (1), 36-42.
27. Cai, J.; Jiang, L.; Wei, H.; Wang, C.; Yu, L.; Zhang, L., Preparation of carbon/cobalt composite from phenolic resin and ZIF-67 for efficient tannic acid adsorption. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 287, 9-17.



5. Outras estratégias de preparação de catalisadores heterogêneos

Índice

5. Outras estratégias de preparação de catalisadores heterogêneos.....	107
Resumo	108
5.1. Breve contextualização	109
5.2. Materiais compósitos por combinação de POM@ZIFs e NH ₂ -MIL-125.....	109
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-8@NH ₂ -MIL-125.....	109
H ₃ PMo ₁₂ @ZIF-67@NH ₂ MIL-125.....	113
5.3. Materiais compósitos derivados de POM@ZIFs e SBA-15.....	116
5.4. Apreciação dos resultados obtidos	119
5.5. Referências Bibliográficas	120

Resumo

Neste capítulo, e tomando como ponto de partida as conclusões discutidas nos anteriores, são relatados os primeiros passos associados a duas estratégias para a estudar o aumento da complexidade estrutural dos catalisadores previamente descritos. Com o intuito de encontrar formas de compensação da estabilidade e atividade dos catalisadores, explorou-se a diversificação das suas propriedades pela combinação de NH₂-MIL-125 com compósitos H₃PMo₁₂@ZIF e pela conjugação desses compósitos com SBA-15.

5.1. Breve contextualização

A aplicação dos materiais preparados na catálise de reações de ODS permitiu verificar o grande potencial da maioria dos materiais compósitos descritos e observar resultados catalíticos muito promissores. No entanto, a necessidade de colmatar algumas insuficiências que detêm alguns catalisadores de se aproximar de um desempenho mais eficiente sugere a oportunidade de conceber novos desafios e diferentes abordagens para a preparação de catalisadores heterogêneos capazes de superar os materiais relatados. Nesse sentido, e com base nos resultados obtidos, avançou-se com os primeiros passos de duas estratégias distintas para a preparação de novos catalisadores heterogêneos baseados na imobilização de PMo_{12} : (i) pela preparação de materiais compósitos derivados da combinação de $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e ZIFs; (ii) pela preparação de materiais compósitos derivados da incorporação de POM@MOFs em materiais inorgânicos mesoporosos.[1, 2]

5.2. Materiais compósitos por combinação de POM@ZIFs e $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@NH}_2\text{-MIL-125}$

Enquanto catalisador de reações de ODS, o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ exibiu uma atividade seletiva muito interessante para a conversão do 1-BT, mas a sua capacidade para a conversão dos derivados de dibenzotiofeno revelou-se mais limitada. Já para os compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, capazes de um melhor desempenho catalítico global, o 1-BT representa a espécie cuja conversão se revela mais problemática e que impede, em grande medida, a dessulfurização total do óleo modelo. Dada a complementaridade entre as atividades catalíticas dos dois materiais, a preparação de catalisadores derivados da combinação entre $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ representa uma abordagem bastante aliciante.

Para estudar a viabilidade desta estratégia, realizaram-se alguns ensaios baseados em procedimentos adaptados a partir de métodos experimentais previamente descritos para a preparação de compósitos $\text{ZIF-8@NH}_2\text{-MIL-125}$. [3] A preparação das amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@NH}_2\text{-MIL-125(A)}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ foi executada a partir da mistura de uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8(B)}$ [(A) : 50 mg; (B) : 100 mg; (C) : 200 mg] com os reagentes precursores do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ em DMF/MeOH. A preparação dos materiais foi conduzida em ambiente solvotérmico, por aquecimento a 150 °C e durante 16 ou 24 horas, no final das quais os produtos foram isolados por centrifugação, lavados extensivamente com DMF e MeOH e secos por aquecimento a pressão reduzida. As

amostras obtidas apresentam-se como pó amarelo de tom verde e foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros vibracionais obtidos para estes novos materiais são apresentados na Figura 5.1. É possível identificar nos espectros de todas as amostras o conjunto de bandas características do NH₂-MIL-125 em todos eles, o que aponta para o sucesso da construção deste MOF na presença do H₃PMo₁₂@ZIF-8. A intensidade e a definição dessas bandas parece tender a diminuir com o aumento da quantidade de H₃PMo₁₂@ZIF-8(B) adicionada à mistura reacional, o que é claro pela observação da evolução da intensidade das bandas atribuídas às ligações O—Ti—O, no intervalo de 400 a 800 cm⁻¹. Este é um indício interessante para admitir uma conjugação das diferentes estruturas, embora não seja possível identificar com clareza nenhuma das bandas vibracionais características do ZIF-8 ou do POM. Ainda assim, e em particular para a amostra H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(A), os espectros adquiridos apresentam perturbações de baixa intensidade na região entre 800 e 1180 cm⁻¹ (coluna amarela na Figura 5.1.) cuja natureza pode estar relacionada com a vibração de ligações associadas ao ZIF-8 ou ao H₃PMo₁₂.

Os difratogramas obtidos para as amostras H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125 são representados na Figura 5.2. A observação dos perfis de difração de todas as amostras permite a identificação do conjunto de picos de difração característicos do NH₂-MIL-125, o que confirma o êxito da formação deste MOF através do procedimento adotado. A análise dos perfis de difração permite verificar um ligeiro aumento de amplitude desses picos, o que aponta para o menor grau de cristalinidade das amostras por comparação

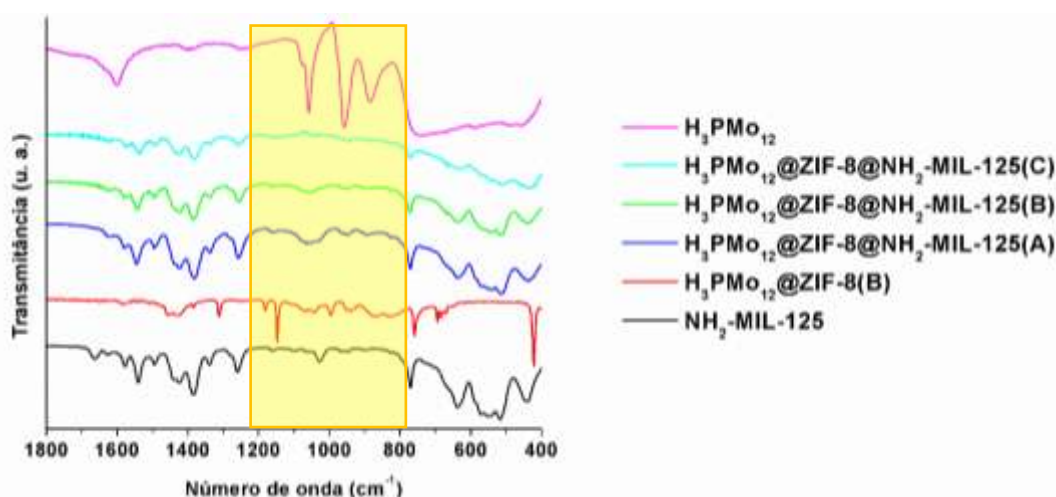


Figura 5.1. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(A) (azul escuro), H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(B) (verde) e H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(C) (azul claro), acompanhados dos espectros correspondentes ao NH₂-MIL-125 (preto), H₃PMo₁₂@ZIF-8(B) (vermelho) e H₃PMo₁₂ (magenta), no intervalo de 400 a 1800 cm⁻¹.

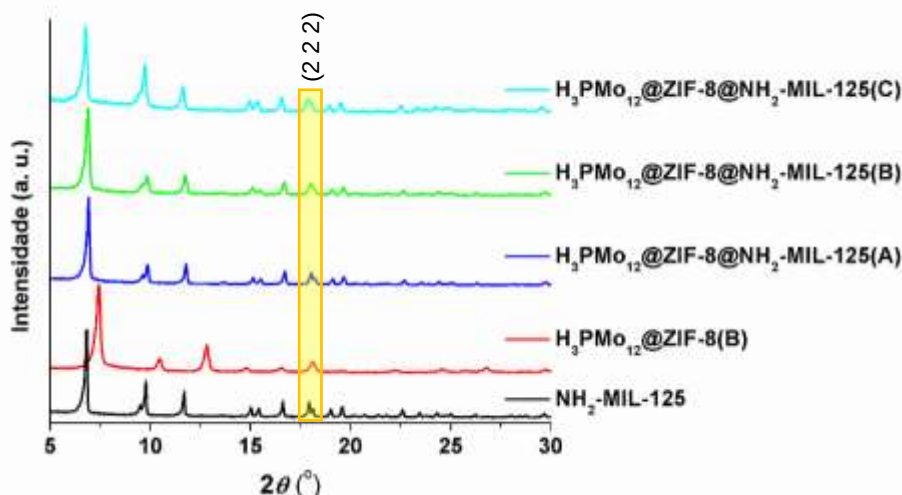


Figura 5.2. Difractogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (azul escuro), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (verde) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ (azul claro), em conjunto com os espectros correspondentes ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 °.

com o perfil de difração do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, o que se relaciona com a presença de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$ no meio reacional e poderá eventualmente associar-se à conjugação dos dois materiais. Todavia, não é possível identificar qualquer outro pico de difração associável ao $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$, o que indica que o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ é, no mínimo, a estrutura cristalina mais representativa das amostras. O acompanhamento da evolução dos picos de difração correspondentes aos planos cristalográficos (3 1 2) e (2 1 3) do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (coluna amarela na Figura 5.2.) permite observar a progressiva acoplagem dos dois picos, o que pode estar relacionado com a sua sobreposição com o pico associado ao plano cristalográfico (2 2 2) do ZIF-8. Contudo, o facto de não se registar qualquer outro pico característico do ZIF-8 não suporta este indício.

As micrografias captadas para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ são apresentadas na Figura 5.3., juntamente com os respetivos resultados de EDS. Observam-se micropartículas de morfologia regular (discos quadrangulares) e aparente homogeneidade estrutural para ambas as amostras, à semelhança do observado para o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$. Para a amostra (B), registam-se partículas com um menor grau de regularidade, associadas a uma maior distribuição de tamanhos. A determinação da composição elementar identifica, para além do Ti, O e C associados ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, a presença de Zn, para ambas as amostras, e Mo para a amostra (B), com distribuição uniforme na amostra. Este registo é um forte indicador da existência de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ na amostra e, na medida em que a sua presença não é identificável pela observação das micrografias, um bom indicador do sucesso da

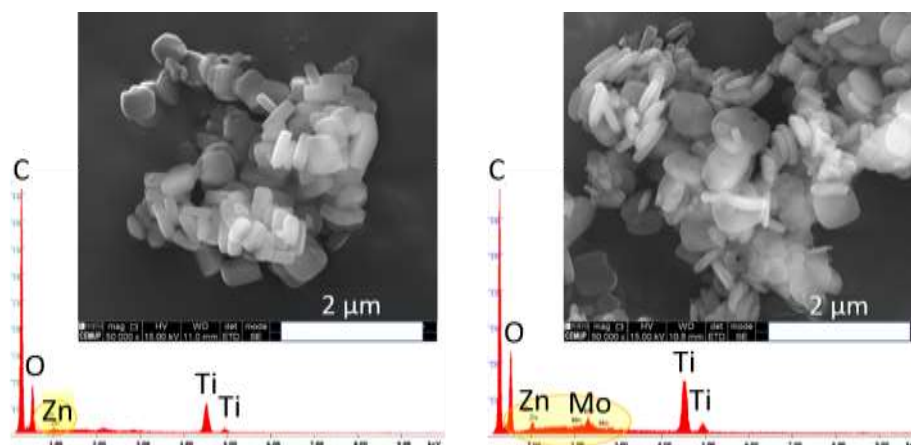


Figura 5.3. Micrografias obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (esquerda) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (direita), acompanhadas dos correspondentes espectros de EDS.

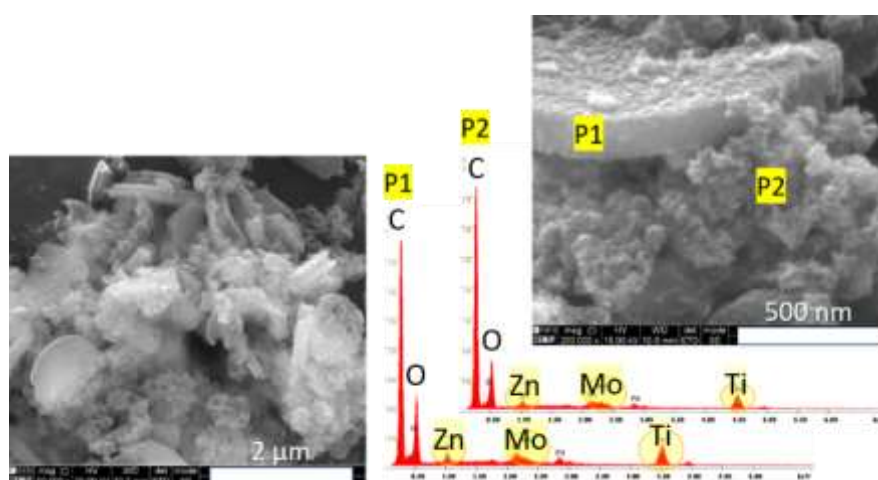


Figura 5.4. Resultados da análise de SEM/EDS efetuada para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$.

combinação das duas estruturas. Este é um indício muito interessante a que é dada sequência na análise da Figura 5.4., onde se apresentam as micrografias e respetivos espectros de EDS recolhidos para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$.

A observação das micrografias captadas para o material $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(C)}$ permite identificar à primeira vista dois tipos de estruturas distintas: partículas de morfologia de regularidade variável que se apresentam como discos aproximadamente circulares, assim como por estruturas de morfologia irregular, sendo que as duas fases apresentam entre si uma forte tendência para a agregação. Na verdade, a análise da micrografia de maior ampliação permite verificar aquilo que aparentam ser diferentes graus de organização da mesma estrutura. A análise da composição elementar das duas fases sugere composições muito próximas entre si, registando-se para ambas a presença dos elementos constituintes do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e

do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8$. Estas evidências são indicadores muito fortes do sucesso da combinação de ambas as estruturas.

O conjunto dos resultados da caracterização das amostras obtidas nestes ensaios apontam para a possibilidade de conjugação entre materiais compósitos derivados de ZIFs e o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67@NH_2\text{MIL-125}$

Mesmo não se verificando um desempenho catalítico promissor para os materiais derivados do ZIF-67, a exploração da conjugação dos materiais $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ com o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ pode representar também uma estratégia interessante para reinventar o papel do ZIF-67 e seus compósitos derivados na catálise de reações de ODS, utilizando-o para a exploração da diversificação da composição e das propriedades deste tipo de materiais conjugados. Nesse sentido, realizaram-se dois ensaios de preparação de materiais $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67@NH_2\text{-MIL-125}$ a partir de um procedimento adaptado a partir do anteriormente descrito, através da adição de uma determinada quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67(\text{C})$ à mistura reacional [$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67@NH_2\text{-MIL-125}(\text{A})$: 50 mg; $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67@NH_2\text{-MIL-125}(\text{B})$: 200 mg]. As amostras obtidas apresentam-se como pó de cor verde e foram caracterizadas por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

Os espectros vibracionais obtidos para as amostras são apresentados na Figura 5.5. À semelhança do que se verificou para os espectros dos materiais $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-8@NH_2\text{-MIL-125}$, é possível observar as bandas características do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, que indica o êxito da construção deste MOF em ambas as amostras. Porém, é possível reconhecer nestes espectros transformações mais evidentes. No caso destes materiais, identificam-se de forma clara bandas adicionais de baixa intensidade na região entre 800 e 1180 cm^{-1} , particularmente evidentes para a amostra (B), cuja atribuição não é imediata. Para além disso, observa-se de novo a diminuição da intensidade e definição do conjunto de bandas associadas à vibração das ligações O-Ti-O . Mais ainda, regista-se nitidamente o aparecimento de uma banda adicional a 1308 cm^{-1} no espectro da amostra (B) que pode estar relacionada com a vibração das ligações C-N do anel imidazol dos ligandos do ZIF-8. Estas observações são indicadores iniciais para a conjugação do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ e do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$.

Os perfis de difração obtidos para as duas amostras (Figura 5.6) permitem identificar para ambas o conjunto de picos de difração específico do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ que confirma a formação deste MOF. Verifica-se uma maior amplitude dos picos de difração da amostra (B), do mesmo modo que se nota que a intensidade relativa dos três

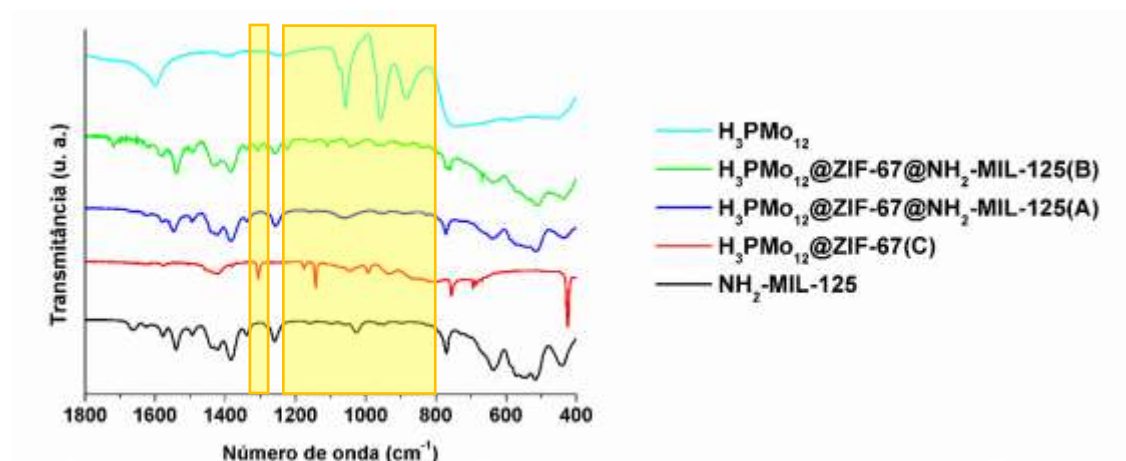


Figura 5.5. Espectros de infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras H₃PMo₁₂@ZIF-67@NH₂-MIL-125(A) (azul escuro) e H₃PMo₁₂@ZIF-67@NH₂-MIL-125(B) (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao NH₂-MIL-125 (preto), H₃PMo₁₂@ZIF-67(C) (vermelho) e H₃PMo₁₂ (azul claro), no intervalo de 400 a 1800 cm⁻¹.

primeiros picos de difração não se conserva, o que aponta para um menor grau de cristalinidade do NH₂-MIL-125 que constitui a amostra. Estas observações não se registam para a amostra (A). É ainda possível, observar um pico de difração adicional a 14,54 ° (coluna amarela na Figura 5.6.) para a amostra (B). Este pico isolado não permite clarificar se a amostra (B) representa uma mistura simples ou uma conjugação propriamente dita dos materiais.

As micrografias captadas para os dois novos materiais e respetivos espectros de EDS são apresentadas na Figura 5.7. A amostra (A) apresenta-se aparentemente homogénea baseada em micropartículas de morfologia idêntica à do NH₂-MIL-125. Na sua composição elemental identifica-se a presença de Co, o que pode indicar o sucesso da conjugação entre os materiais, embora a sua identificação se faça ao nível do limite de deteção da técnica. Já para a amostra (B), é possível registar uma mistura de estruturas de aparência distinta com elevada tendência para a agregação, podendo observar-se estruturas lamelares com aproximadamente 5 µm de largura (P1, na Figura), micropartículas com morfologia de variável regularidade que se apresentam como placas ou discos de espessura fina (P2, na Figura), semelhantes às observadas para o NH₂-MIL-125 ou para a amostra (A), e partículas de morfologia irregular e menor dimensão (P3, na Figura). Esta análise elemental permitiu identificar todos os elementos expectáveis para composição da amostra, embora a sua distribuição pela amostra não seja uniforme. O elevado grau de heterogeneidade observável impede que se considere o êxito da preparação da amostra (B).

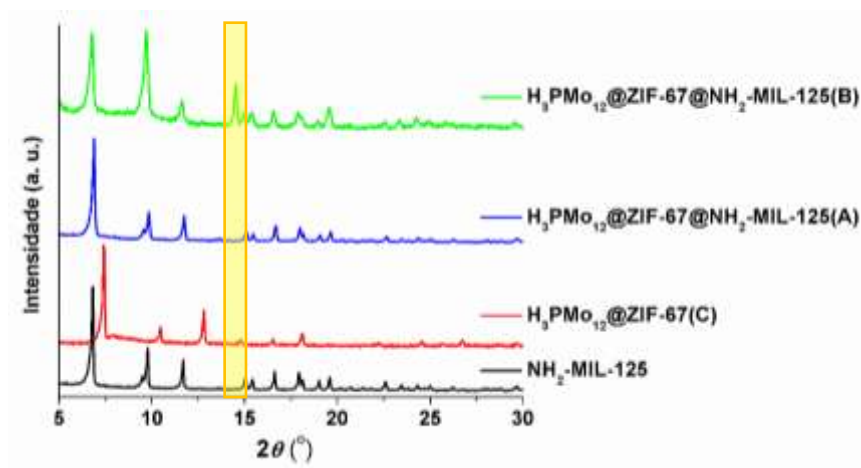


Figura 5.6. Difractogramas obtidos por PXRD para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67@NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (azul escuro) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (verde), acompanhados dos espectros correspondentes ao $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ (preto), $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67(C)}$ (vermelho), no intervalo de 5 a 30 °.

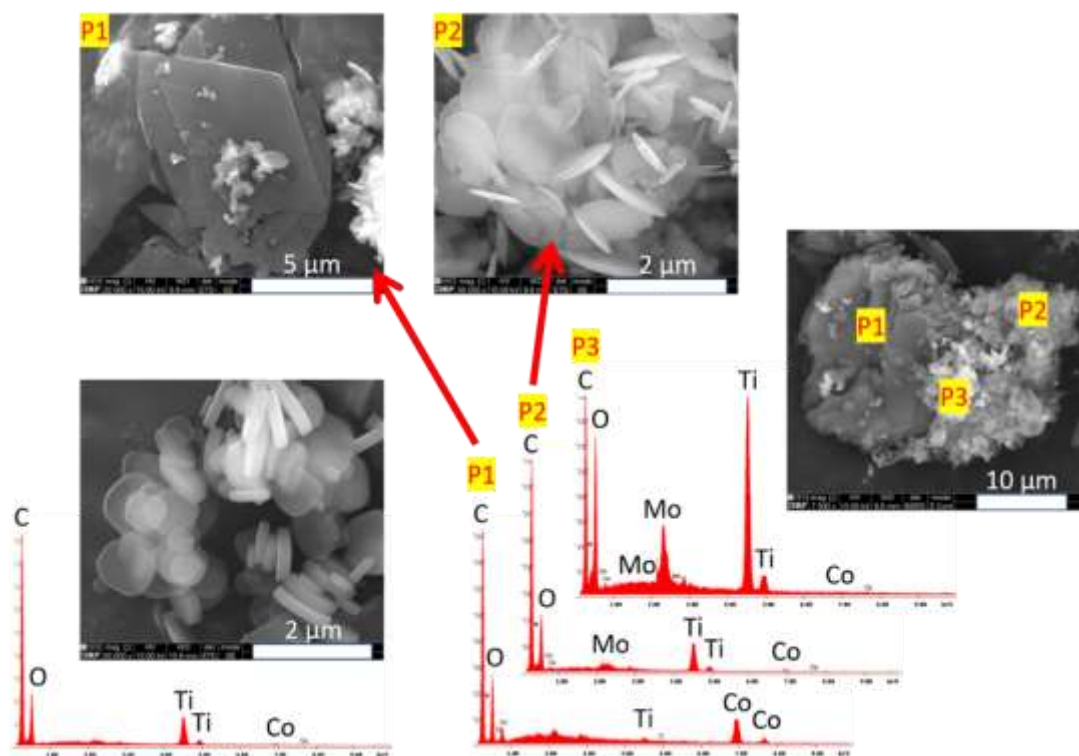


Figura 5.7. Imagens de alta resolução obtidas por SEM para as amostras $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67@NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ (esquerda, em baixo) e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$ (acima e à direita), acompanhadas dos correspondentes espectros de EDS.

5.3. Materiais compósitos derivados de POM@ZIFs e SBA-15

A preparação de materiais compósitos derivados da incorporação de POM@MOFs em materiais inorgânicos mesoporosos é uma estratégia interessante para a otimização dos catalisadores cujo interesse está relacionado com: (i) a exploração da dependência da difusão das espécies em solução com a porosidade específica de cada catalisador; (ii) o incremento de estabilidade do catalisador.[1] O interesse do primeiro ponto aplica-se ao intuito da preparação de catalisadores baseados na conjugação dos ZIFs ou do NH₂-MIL-125 com um material inorgânico mesoporoso uma vez que, para ambos os MOFs enquanto materiais de suporte, o PMo₁₂ é confinado numa estrutura microporosa e a combinação de micro e mesoporosidade pode promover a acessibilidade dos centros ativos dos catalisadores. O confinamento dos MOFs na estrutura mesoporosa rígida de um material inorgânico adequado também pode promover a estabilidade dos catalisadores, o que é uma necessidade que se verifica para a viabilização dos compósitos baseados no ZIF-67.

A sílica (SiO₂) é utilizada como unidade de construção de uma numerosa família de materiais caracterizados por uma variedade de motivos estruturais, cujo interesse se deve em grande parte à sua excecional estabilidade química e térmica. O SBA-15 é um material baseado em sílica de estrutura hexagonal mesoporosa e altamente ordenada, ilustrada na Figura 5.8, caracterizada por amplitudes de poro facilmente manipuláveis entre 40 e 300 Å e por uma elevada área superficial (> 1000 m².g⁻¹).[4, 5] A sua síntese, tradicionalmente em meio ácido, é assistida pela utilização de surfactantes poliméricos que atuam como molde para a sua construção.[5] É possível adotar-se diferentes processos de modificação e funcionalização do SBA-15, onde se incluem estratégias *in situ* e de pós-modificação, por forma a diversificar as suas propriedades superficiais, como a ativação com diferentes metais ou a introdução de grupos orgânicos, e assim promovê-lo como material de suporte na preparação de materiais compósitos, por conjugação com diversas espécies e materiais ativos, no sentido da sua aplicação em catálise.[6]

O SBA-15 foi sintetizado com o intuito da preparação de novos materiais derivados dos compósitos previamente descritos. O procedimento experimental adotado é descrito em detalhe no Capítulo 7 e a sua caracterização pode ser consultada no Anexo A3. Procedeu-se a um conjunto de ensaios piloto para a preparação de compósitos POM@ZIF@SBA-15 através de duas estratégias distintas de incorporação do PMo₁₂@ZIF-8 nas cavidades do SBA-15.

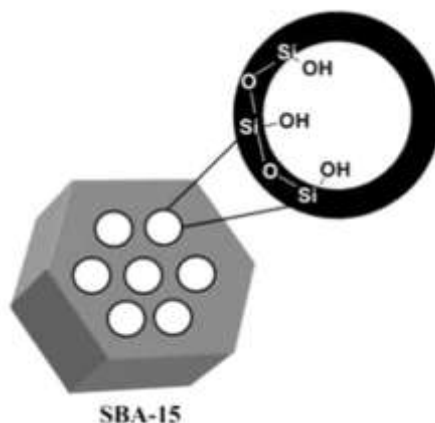


Figura 5.8. Ilustração da estrutura mesoporosa do SBA-15, adaptada a partir de [7].

A amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@SBA-15(A)}$ foi preparada a partir da adaptação do procedimento adotado na síntese dos compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, no sentido de verificar a viabilidade da preparação destes compósitos por via da síntese do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ na presença de SBA-15. Assim, procedeu-se à preparação do ZIF-8 em condições experimentais análogas às mencionadas anteriormente, adicionando-se uma determinada quantidade de SBA-15 à mistura reacional. A amostra isolada apresenta-se como pó branco e foi caracterizada por SEM/EDS.

Os resultados da análise de SEM/EDS (Figura 5.9) mostram que a amostra resultante consiste numa mistura heterogénea de SBA-15 e $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$, o que é evidente pela observação de micropartículas de morfologia idêntica à registada para as amostras de $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ previamente descritas que coexistem distintamente com os arranjos macroestruturais característicos do SBA-15. A análise elementar por EDS permitiu identificar todos os elementos expectáveis, e assumir que parte do

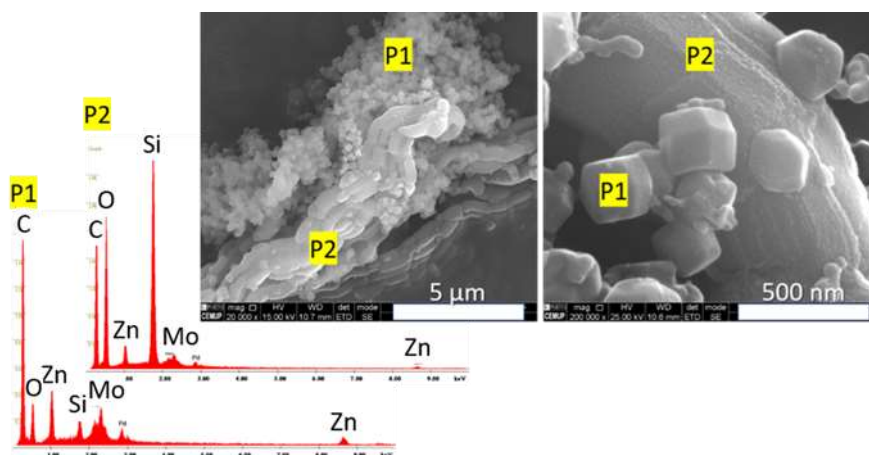


Figura 5.9. Micrografias obtidas por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8@SBA-15(A)}$ e respetivos resultados das análises de EDS.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ foi introduzido nas cavidades do SBA-15, uma vez que foi possível identificar a presença de Zn e Mo distribuídos de forma uniforme na estrutura da sílica. Ainda assim, e mesmo admitindo esse êxito, não é possível considerar o sucesso total da preparação destes compósitos, uma vez que uma parte considerável do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ se encontra à superfície do SBA-15 ou completamente destacado da sua estrutura.

Daí, experimentou-se um procedimento experimental baseado em síntese solvotérmica do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ na presença do SBA-15, adaptado a partir de um procedimento previamente descrito.[8] A amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}\text{@SBA-15(B)}$ foi preparada pela adição de uma solução aquosa de 2-mlm a uma mistura aquosa de nitrato de zinco(II) tetrahidratado, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ e SBA-15. À mistura reacional, adicionou-se uma determinada quantidade de butilamina até se alcançar um valor de pH de 10. A mistura resultante foi aquecida a 120 °C e durante 24 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado com MeOH e seco por aquecimento a pressão reduzida. A amostra recuperada apresenta-se como pó branco e foi caracterizada por SEM/EDS.

Os resultados da caracterização da amostra por SEM/EDS são apresentados na Figura 5.10. A observação da micrografia permite imediatamente retirar as mesmas conclusões registadas para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}\text{@SBA-15(A)}$, na medida em que se observa uma mistura heterogénea de SBA-15 e ZIF-8. Neste caso, a análise elemental efetuada não permitiu a identificação de nenhuma banda associável ao Mo. De novo, estas observações não permitem considerar o sucesso da preparação destes compósitos.

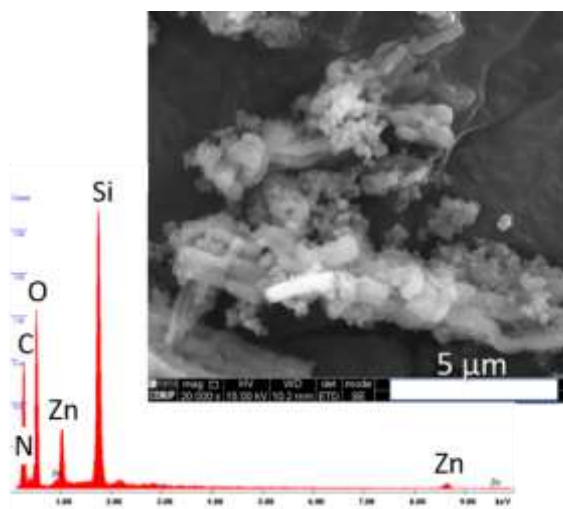


Figura 5.10. Micrografia obtida por SEM para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}\text{@SBA-15(B)}$

5.4. Apreciação dos resultados obtidos

Os resultados apresentados e discutidos neste capítulo devem entender-se como ensaios preliminares de um estudo que terá necessariamente de ser mais completo: Ainda que à partida possam parecer inconclusivos ou infrutíferos, são instrumentais na formulação dos passos seguintes e permitem reforçar alguma expectativa sobre as estratégias adotadas.

Os esforços destinados à viabilização do ZIF-67, através das tentativas da combinação do compósito seu derivado com o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, revelaram-se algo desmotivantes. Contudo, será ainda interessante explorar a adição de quantidades de $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ intermédias às utilizadas para averiguar sobre padrões de construção das diferentes estruturas identificadas para a amostra $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67@NH}_2\text{-MIL-125(B)}$, o que será útil para apurar a real exequibilidade desta estratégia. Já as conclusões que se retiram dos resultados obtidos das tentativas de combinação do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ como o $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ são, por comparação, mais promissoras e permitem olhar este método com algum otimismo, uma vez que oferecem indícios construtivos para a conjugação dos dois MOFs. De igual modo, será interessante dar continuidade à exploração dos parâmetros experimentais da preparação desses compósitos e, depois, selecionar a amostra mais aliciante para avaliar o seu real potencial de aplicação em catálise de reações de ODS.

A estratégia de combinação dos compósitos POM@ZIF com SBA-15 é, também, uma hipótese cujo interesse se mantém e que não deve ser descartada pela avaliação dos resultados discutidos. Para a viabilizar, será importante estudar a adaptação dos procedimentos adotados, por forma a garantir a construção do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF}$ apenas nas cavidades do SBA-15, o que não foi tido em conta no processo experimental conduzido. Para além disso, será relevante investigar a influência da funcionalização do SBA-15 na promoção da introdução do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ nas suas cavidades. Ainda, experimentar a preparação destes compósitos pela combinação de SBA-15 com os derivados de ZIF-67 e $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$, assim como a conjugação dos catalisadores preparados com outros materiais mesoporosos.

5.5. Referências Bibliográficas

1. Li, S.-W.; Gao, R.-M.; Zhang, R.-L.; Zhao, J.-s., Template method for a hybrid catalyst material POM@MOF-199 anchored on MCM-41: Highly oxidative desulfurization of DBT under molecular oxygen. *Fuel* 2016, 184, 18-27.
2. Abdelhameed, R. M.; El-Shahat, M., Fabrication of ZIF-67@MIL-125-NH₂ nanocomposite with enhanced visible light photoreduction activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2019, 7, (3), 103194.
3. Bhadra, B. N.; Song, J. Y.; Khan, N. A.; Jhung, S. H., TiO₂-Containing Carbon Derived from a Metal–Organic Framework Composite: A Highly Active Catalyst for Oxidative Desulfurization. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, (36), 31192-31202.
4. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *Journal of the American Chemical Society* 1998, 120, (24), 6024-6036.
5. Huirache-Acuña, R.; Nava, R.; Peza-Ledesma, C. L.; Lara-Romero, J.; Alonso-Núñez, G.; Pawelec, B.; Rivera-Muñoz, E. M., SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. *Materials* 2013, 6, (9), 4139-4167.
6. Rahmat, N.; Abdullah, A. Z.; Mohamed, A. R., A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *American Journal of Applied Sciences* 2010, 7, (12), 1579-1586.
7. Bhuyan, D.; Gogoi, A.; Saikia, M.; Saikia, R.; Saikia, L., Facile synthesis of gold nanoparticles on propylamine functionalized SBA-15 and effect of surface functionality of its enhanced bactericidal activity against gram positive bacteria. *Materials Research Express* 2015, 2, (7), 075402.
8. Saeedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Bazmi, M.; Rashidi, A., Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2018, 82, 10-22.



6. Considerações finais e perspectivas de futuro

O processo de ODS é um dos métodos mais promissores e sustentáveis para a remoção de compostos de enxofre dos combustíveis fósseis, atendendo à necessidade da diminuição das emissões de gases de enxofre que resultam da sua combustão. Este processo garante a remoção eficiente do conteúdo de enxofre mais refratário, sob condições amenas de temperatura e pressão e sem pôr em causa a sustentabilidade dos processos. Evidentemente, o desenvolvimento de catalisadores eficientes é fundamental para a viabilização e sustentabilidade das reações de ODS. Os POMs são iões poliatômicos construídos principalmente a partir de oxoaniões de metais de transição, reconhecidos pelo seu excelente desempenho como catalisadores homogêneos em diversas reações de oxidação, entre as quais as reações de ODS. A heterogeneização dos POMs, conseguida através da sua imobilização em materiais adequados, é uma estratégia que permite minimizar ou ultrapassar as desvantagens que se lhes atribuem enquanto catalisadores homogêneos. Os MOFs são materiais do tipo polímeros de coordenação tridimensionais, muitas vezes cristalinos e porosos, formados por centros metálicos interligados por ligandos orgânicos através de ligações de coordenação. São reconhecidos pela enorme variedade estrutural, interessantes propriedades e vasto leque de aplicações, de entre elas a catálise heterogênea. Para além da atividade intrínseca que possam oferecer, alguns MOFs podem ser utilizados como estruturas hospedeiras (materiais de suporte) de outras espécies/compostos efetivamente ativos em catálise. Os principais objetivos do projeto de investigação que esteve na base desta dissertação centraram-se na preparação de MOFs e materiais derivados por incorporação de POMs nesses MOFs, e sua aplicação como catalisadores de processos de ODS de OM e combustível real (fornecido pela empresa Galp).

Inicialmente, diversos POMs derivados de PMo_{12} , desde os comerciais $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ e $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ aos $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ sintetizados, foram testados e provaram ser catalisadores homogêneos muito eficientes para reações de ODS, na medida em que todos foram capazes de garantir a dessulfurização praticamente total do OM para um curto tempo de reação. A relevância que demonstraram no âmbito deste projeto estimula a continuidade das experiências da sua heterogeneização, que deve ser diversificada pela seleção de novos MOFs candidatos à sua imobilização.

Os estudos da preparação de catalisadores baseados no MOF $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ provaram-na um desafio complexo. O MOF foi preparado com sucesso e revelou um interessante desempenho para a conversão seletiva de 1-BT e DBT. No entanto, os problemas de estabilidade que se lhe associaram puseram em causa a sua viabilidade enquanto catalisador heterogêneo e material de suporte. A preparação dos compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ por impregnação pós-síntese distinguiu-se dos ensaios baseados

na estratégia de imobilização *in situ* pela sua aparentemente maior praticabilidade, mas revelou-se, ainda assim, pouco eficaz. Mesmo que para os materiais $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$ esta abordagem não tenha sido eficiente, não é despropositado admitir que a preparação dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{NH}_2\text{-MIL-125}$ tenha resultado na imobilização de PMo_{12} nas cavidades do MOF, numa extensão de incorporação que não satisfaz ainda as expectativas. Assim, em termos futuros será necessário reconsiderar as condições experimentais utilizadas nos ensaios realizados e refletir sobre outras estratégias de preparação de compósitos deste tipo.

O ZIF-67 foi sintetizado e caracterizado com êxito, e o sucesso da preparação dos compósitos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-67}$ parece ser perfeitamente admissível. Curiosamente, a elevada estabilidade destes materiais compósitos aparenta estar associada ao impedimento dos seus centros ativos (PMo_{12}), como os resultados da aplicação dos materiais derivados do ZIF-8 parecem indicar.

Preparou-se o MOF ZIF-8 com sucesso, tanto por via de síntese assistida por micro-ondas como através de um método de preparação à temperatura ambiente. Depois de se verificar que este segundo método seria o mais promissor para a síntese de materiais compósitos, prepararam-se quatro famílias de amostras diferenciadas entre $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-8}$, $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-8}$, $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-8}$ e $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-8}$. Diversos destes materiais foram testados como catalisadores em reações de ODS, tendo revelado desempenhos muitíssimo promissores, uma vez que todos foram capazes de dessulfurações do OM superiores a 90 % em 4 horas de reação. Em particular, o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@ \text{ZIF-8(C)}$ mostrou-se apto para atuar em, pelo menos, dez ciclos catalíticos subsequentes sem se registar de perda de atividade catalítica. Além disso, testou-se esse mesmo catalisador na dessulfuração de uma amostra de gasóleo real que resultou na remoção de 76,6 % do seu conteúdo total de enxofre. A atividade destes catalisadores, contrastante com resultados obtidos com os derivados de ZIF-67, aparenta estar diretamente relacionada com transformações estruturais profundas e evidentes cuja natureza ainda não foi possível elucidar. Naturalmente, esse será um próximo passo fundamental no estudo destes catalisadores, que clarificará a extensão do seu real potencial de aplicação e poderá permitir conceber estratégias úteis de pré-ativação. Ainda assim, e no sentido garantir uma maior eficiência para estes materiais, realizaram-se já alguns ensaios de aperfeiçoamento da sua preparação que resultaram no aumento do seu desempenho catalítico e na dessulfuração de 98,5 % do OM.

Por fim, realizaram-se ainda alguns estudos preliminares, que podem ser vistos já como os primeiros passos para trabalho futuro, no sentido da preparação de outros catalisadores baseados no aumento da complexidade estrutural dos compósitos, com o

propósito de explorar a diversificação das propriedades dos catalisadores preparados e reinventar os materiais menos promissores. Ensaçou-se a combinação do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ com compósitos $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ e $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$, assim como a conjugação de $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ com SBA-15. A carbonização dos compósitos preparados também pode revelar-se uma estratégia interessante que deve ser considerada no futuro.

Os objetivos definidos para este projeto de investigação foram cumpridos, sendo que os importantes resultados obtidos permitem abordar novos desafios e encará-los com otimismo.



7. Secção experimental

Índice

7. Secção experimental	125
7.1. Materiais, reagentes e solventes	128
7.2. Procedimentos experimentais de síntese	128
7.2.1. Preparação de derivados do PMo_{12}	128
$\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ e $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}$	128
7.2.2. Preparação do $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ e materiais seus derivados	129
$\text{NH}_2\text{-MIL-125}$	129
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(is)}$	129
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ e (B)	129
$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ a (C)	129
7.2.3. Preparação do ZIF-67 e seus materiais derivados	130
ZIF-67	130
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(A)}$ a (C)	130
7.2.4. Preparação do ZIF-8 e materiais seus derivados	130
ZIF-8	130
ZIF-8-MW	131
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ a (H)	131
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8-MW}$	131
$\text{Na}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ a (C)	132
$\text{Bpy}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ e $\text{bmIm}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$	132
7.2.5. Preparação de outros materiais	132
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ a (C)	132
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-6}@\text{NH}_2\text{-MIL-125(A)}$ e (B)	132
SBA-15	132
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{SBA-15(A)}$	133
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{SBA-15(B)}$	133
7.3. Processo de dessulfurização oxidativa	134
7.4. Técnicas de caracterização e instrumentação	134

Difração de raio-X de pós (PXRD).....	134
Espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR)	135
Microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS).....	135
Análise termogravimétrica (TGA)	136
Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	136
Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN).....	136
Cromatografia gasosa (GC)	136
Espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-X (EDXFS) ...	137
7.5. Referências bibliográficas	138

7.1. Materiais, reagentes e solventes

O ácido 2-aminotereftálico ($C_8H_7NO_4$, 99,0 %, NH_2 -BDC), o isopropóxido de titânio(IV) ($Ti[O(CH_3)_2]_4$, 97,0 %, $Ti(iPrO)_4$), o ácido fosfomolibdénico ($H_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, *for microscopy*, H_3PMo_{12}), o fosfomolibdato de sódio ($Na_3PMo_{12}O_{40} \cdot xH_2O$, *technical*, Na_3PMo_{12}), o nitrato de cobalto(II) hexahidratado ($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, > 99,8 %), o nitrato de zinco(II) hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, > 99,0 %), o 2-metilimidazol ($C_4H_6N_2$, 99,0%, 2-mlm), o 1-butilpiridínio ($C_9H_{14}BrN$, > 99,0%, bPyBr), o ortosilicato de tetraetilo ($SiC_8H_{20}O_4$, 98,0 %, TEOS), a butilamina ($C_4H_{11}N$, 98,0 %), o tetradecano ($C_{14}H_{30}$, > 99,0 %), o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol ($C_8H_{15}F_6N_2P$, > 97 %, bmlmPF₆), o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , aq. 30 %), o Pluronic P123 ($M_n \sim 5800$), o dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$, 98 %, DBT) e o 4-metildibenzotiofeno ($C_{12}H_{10}S$, 96 %, 4-MDBT) foram adquiridos à Sigma-Aldrich. A dimetilformamida (C_3H_7NO , 99,99 %, DMF), o metanol (CH_3OH , *analytical reagent grade*, MeOH), o ácido clorídrico (HCl, ~ 37 %) foram adquiridos à Fisher. O acetonitrilo (CH_3CN , > 99,5 % MeCN), o brometo de 1-butil-3-metilimidazol ($C_8H_{15}BrN_2$, >97 %, bmlmBr) e o 1-benzotiofeno (C_8H_6S , > 95 %, 1-BT) foi adquirido à Fluka. O nitrato de zinco(II) tetrahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, > 98,5 %) foram adquiridos à Merck. O n-octano (C_8H_{18} , > 99,0%) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno ($C_{14}H_{12}S$, 95 %, 4,6-DMDBT) foram adquiridos à Acros Organic. Nenhum reagente foi sujeito a qualquer tratamento de purificação.

7.2. Procedimentos experimentais de síntese

A descrição detalhada dos procedimentos experimentais utilizados para a preparação de todos os materiais descritos é feita de acordo com a ordem pela qual são mencionados na presente tese.

7.2.1. Preparação de derivados do PMo_{12}

bPy₃PMo₁₂ e bmlm₃PMo₁₂

Este procedimento experimental foi adotado a partir de um método descrito na literatura.[1] Dissolveu-se 1,1 g (5,0 mmol) de bPyBr ou bmlmBr em 5,0 mL de água ultrapura. A solução resultante foi agitada magneticamente durante 1 hora à temperatura ambiente, após a qual se adicionou lentamente uma solução de 1,8 g (1,0 mmol) de H_3PMo_{12} em 5 mL de água ultrapura. A mistura resultante foi agitada magneticamente durante 1 h, à temperatura ambiente. Os respectivos materiais resultantes (bPy_3PMo_{12} ou $bmlm_3PMo_{12}$) foram recuperados por filtração, lavados extensivamente com água ultrapura e devidamente secos por aquecimento (80 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

7.2.2. Preparação do NH₂-MIL-125 e materiais seus derivados

NH₂-MIL-125

Adaptando o procedimento experimental previamente descrito,[2] adicionaram-se, num reator de Teflon, 0,69 g (3,8 mmol) de NH₂-BDC e 0,75 mL (2,5 mmol) de Ti(iPrO)₄ a uma mistura de 10,0 mL de DMF e 2,5 mL de MeOH. A mistura resultante foi agitada magneticamente durante 5 minutos, à temperatura ambiente, o reator foi encerrado num autoclave e sujeito a aquecimento a 150 °C, durante 24 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado sob refluxo a 60 °C e durante 2 horas, primeiro com 25 mL de DMF e depois com igual quantidade de MeOH, e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(is)

Num reator de Teflon adicionou-se 0,55 g (0,30 mmol) de H₃PMo₁₂ a uma mistura de 10,0 mL de DMF e 2,5 mL de MeOH que se conservou sob agitação magnética durante 30 minutos. Adicionaram-se então 0,69 g (3,8 mmol) de NH₂-BDC e 0,75 mL (2,5 mmol) de Ti(iPrO)₄. Posteriormente, seguiu-se exatamente o procedimento descrito anteriormente para o MOF, NH₂-MIL-125.

H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(A) e (B)

Adicionou-se uma determinada quantidade de H₃PMo₁₂ [0,27 g (0,15 mmol) no caso do material (A) e 0,55 g (0,30 mmol) para o material (B)] a 20,0 mL de MeCN, e a mistura resultante foi sujeita a agitação magnética durante 30 minutos. Juntou-se 0,248 g de NH₂-MIL-125 a cada uma misturas previamente preparadas, as quais se conservaram em agitação e à temperatura ambiente durante 5 dias. Os dois materiais resultantes foram isolados por centrifugação lavados por 3 vezes com MeCN, 3 vezes com MeOH e secos por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

Na₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(A) a (C)

Dissolveu-se uma determinada quantidade de Na₃PMo₁₂ [0,28 g (0,15 mmol) para a amostra (A); 0,57 g (0,30 mmol) para a (B) e 1,13 g (0,60 mmol)) para a (C)] em 20,0 mL de MeCN, e as três soluções resultantes foram sujeitas a agitação magnética durante 30 minutos. Posteriormente, adicionou-se cerca de 0,250 g de NH₂-MIL-125 a cada uma das soluções, que se mantiveram sob agitação magnética e à temperatura ambiente durante 5 dias. O procedimento de separação, purificação e secagem do materials seguiu o procedimento descrito acima para os materiais H₃PMo₁₂@NH₂-MIL-125(A) e (B).

7.2.3. Preparação do ZIF-67 e seus materiais derivados

ZIF-67

O procedimento experimental usado foi adaptado a partir de um método previamente relatado na literatura.[3] Resumidamente, adicionou-se 0,72 g (2,5 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 25,0 mL de MeOH e conservou-se a solução sob agitação magnética durante 15 minutos. De seguida, juntou-se 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 25,0 mL de MeOH e conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação durante 2,5 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(A)}$ a (C)

O procedimento experimental aplicado e que agora se descreve foi baseado naquele descrito para o ZIF-67. Para o material $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(A)}$, adicionou-se uma solução de 0,72 g (2,5 mmol) de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25,0 mL de MeOH a uma solução de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ 75,0 mg (0,041 mmol) em 10,0 mL de água ultra pura e conservou-se a solução sob agitação magnética durante 30 minutos. Adicionou-se à mistura anterior uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 25,0 mL de MeOH, mantendo-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação durante 2,5 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

Este procedimento foi replicado usando 100 mg (0,055 mmol) e 125 mg (0,068 mmol) de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ para o materiais $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67(B)}$ a (C), respectivamente.

7.2.4. Preparação do ZIF-8 e materiais seus derivados

ZIF-8

Por adaptação de um método descrito na literatura [3], adicionou-se 0,65 g (2,5 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a 25,0 mL de MeOH e esta solução foi agitada magneticamente durante 15 minutos. Juntou-se então uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 25,0 mL de MeOH e conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação durante 2,5 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

ZIF-8-MW

O procedimento experimental adotado foi baseado em métodos previamente reportados.[4, 5] Num reator de borossilicato, misturou-se 0,32 g (1,2 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a 15,0 mL de DMF e manteve-se a solução sob agitação magnética durante 15 minutos, adicionando-se então uma solução de 0,33 g (9,9 mmol) de 2-mlm em 10,0 mL de DMF e conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação magnética durante 5 minutos. A mistura reacional foi sujeita a aquecimento a 150 °C num microondas durante 3 horas, em condições de 80 W (potência) e 100 psi (pressão). O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 3 vezes com DMF, 2 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$ a (H)

O procedimento experimental aplicado para a preparação destes oito materiais compósitos com ZIF-8 foi baseado naquele utilizado para a preparação do próprio ZIF-8 acima descrito.

Para o material $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(A)}$, adicionou-se uma solução de 0,65 g (2,5 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 25,0 mL de MeOH a uma solução de 75,0 mg (0,041 mmol) de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ em 10 mL de água pura, mantendo-se sob agitação magnética vigorosa durante 30 minutos. Juntou-se uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 25,0 mL de MeOH e conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação durante 2,5 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

O procedimento descrito foi repetido para os restantes materiais alterando apenas a quantidade de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ utilizado: 100 mg (0,055 mmol) para o $\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8(B)}$; 125 mg (0,068 mmol) para os (C, G, H); 150 mg (0,082 mmol) para o (D); 175 mg (0,096 mmol) para o (E) e 200 mg (0,110 mmol) para o (F); além disso, no caso das amostras (G) e (H) usou-se respetivamente MeOH e DMF, em vez de água ultra pura.

$\text{H}_3\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8-MW}$

A preparação deste material compósito foi baseada no procedimento experimental utilizado para a síntese do ZIF-8-MW. Num reator de borossilicato adicionaram-se 0,32 g (1,2 mmol) de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 125 mg (0,068 mmol) de $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ a 15,0 mL de DMF e manteve-se a solução sob agitação magnética durante 30 minutos. Juntou-se uma solução de 0,33 g (9,9 mmol) de 2-mlm em 10,0 mL de DMF e conservou-se a mistura resultante à temperatura ambiente e sob agitação durante 5 minutos. O restante procedimento foi exatamente igual ao descrito para o ZIF-8-MW.

Na₃PMo₁₂@ZIF-8(A) a (C)

A preparação deste dois materiais compósitos seguiu exatamente o procedimento experimental descrito para os análogo H₃PMo₁₂@ZIF-8(A): nestes casos usaram-se 78,0 mg (0,041 mmol), 104 mg (0,55 mmol) e 129 mg (0,068 mmol) de Na₃PMo₁₂ nas sínteses do Na₃PMo₁₂@ZIF-8(A), (B) e (C), respetivamente.

Bpy₃PMo₁₂@ZIF-8 e bmlm₃PMo₁₂@ZIF-8

O procedimento experimental usado na preparação destes dois materiais compósitos foi o mesmo já descrito para H₃PMo₁₂@ZIF-8(A), utilizando cerca de 107 mg (0,055 mmol) de Bpy₃PMo₁₂ ou bmlm₃PMo₁₂ em lugar do H₃PMo₁₂.

7.2.5. Preparação de outros materiais***H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(A) a (C)***

O procedimento experimental adotado para a preparação destas amostras foi adaptado a partir de um método previamente descrito.[6] Para o H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(A) dispersaram-se 50 mg de H₃PMo₁₂@ZIF-8(B) previamente preparado em 15,0 mL de uma mistura de MeOH e DMF (1:1) num reator de Teflon, mantendo-se a em agitação magnética durante 1 hora. No final, adicionaram-se 0,72 g (4,0 mmol) de NH₂-BDC e 0,75 mL (2,5 mmol) de Ti(iPrO)₄ e conservou-se a mistura resultante sob agitação magnética durante 5 minutos após os quais se sujeitou a mistura reacional a aquecimento a 150 °C durante 16 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 3 vezes com DMF, 3 vezes com MeOH e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

O procedimento descrito foi replicado para os restantes materiais alterando apenas a quantidade de H₃PMo₁₂@ZIF-8(B) usada: 100 mg ou 200 mg para os materiais H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(B) e (C), respetivamente.

H₃PMo₁₂@ZIF-6@NH₂-MIL-125(A) e (B)

O procedimento experimental aplicado para a síntese destes dois novos materiais compósitos foi similar ao descrito para o H₃PMo₁₂@ZIF-8@NH₂-MIL-125(A), utilizando-se 50 mg e 200 mg de H₃PMo₁₂@ZIF-67(C) previamente preparado para H₃PMo₁₂@ZIF-67@NH₂-MIL-125(A) e (B), respetivamente, em vez de H₃PMo₁₂@ZIF-8(B).

SBA-15

O procedimento experimental adotado para a reparação do SBA-15 foi adaptado a partir de um método previamente descrito.[7] Dissolveram-se 2,0 g de Pluronic P123 numa

mistura de 60,0 mL de uma solução aquosa de HCl (2 mol.L^{-1}) e 15 mL de água ultrapura, agitando-se magneticamente durante 10 minutos. Adicionaram-se lentamente 4,4 g (0,02 mol) de TEOS à mistura resultante que se preservou em agitação durante 24 horas e à temperatura de 40 °C. A mistura reacional foi depois repartida em reatores de teflon e encerradas em autoclaves sujeitos a aquecimento a 100 °C durante 24 horas. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com água ultrapura, seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar) e calcinado a 500 °C, com rampa de aquecimento de 1 °C/min, durante 5 horas.

H₃PMo₁₂@ZIF-8@SBA-15(A)

O procedimento experimental adotado para a preparação deste material foi adaptado do método utilizado na síntese dos compósitos H₃PMo₁₂@ZIF-8. Resumidamente, dispersaram-se 0,10 g de SBA-15 previamente preparado em 25,0 mL de MeOH e manteve-se a mistura resultante em agitação num banho de ultrassons durante 1 hora. Daí, adicionaram-se 0,65 g (2,5 mmol) de Zn(NO₃)₂.4H₂O à dispersão mantendo-se em agitação magnética durante 30 minutos, após os quais se adicionou uma solução de 125 mg (0,068 mmol) de H₃PMo₁₂ em 10,0 mL de água ultra pura (agitando-se durante mais 30 minutos). Adicionou-se à mistura anterior uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 25,0 mL de MeOH e conservou-se o meio reacional à temperatura ambiente e sob agitação, durante 2,5 horas. O processo de separação, purificação e secagem do materials obtido foi efectuado da forma descrita para o SBA-15.

H₃PMo₁₂@ZIF-8@SBA-15(B)

O procedimento experimental adotado para a preparação desta amostra foi adaptado a partir de um método previamente descrito.[8] Adicionaram-se-se 0,25 g de SBA-15 previamente sintetizado a uma mistura de 0,57 g (2,2 mmol) de Zn(NO₃)₂.4H₂O e 75,0 mg (0,041 mmol) de H₃PMo₁₂ em 5,6 mL de água ultrapura, previamente agitada com recurso a ultrassons durante 15 minutos, e conservou-se a mistura resultante em agitação por 45 minutos. Adicionou-se então uma solução de 0,71 g de 2-mlm em 4,4 mL de água ultrapura e, à mistura resultante, juntou-se cuidadosamente butilamina até alcançar um pH igual a 10. A mistura reacional foi colocada em autoclave e sujeita a aquecimento a 120 °C durante 24 h. O material resultante foi isolado por centrifugação, lavado 5 vezes com água ultrapura e seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar).

7.3. Processo de dessulfurização oxidativa

Para os estudos de dessulfurização oxidativa (ODS) recorreu-se a um óleo modelo preparado com compostos de enxofre constituintes de um conjunto representativo de espécies refratárias presentes em combustíveis: o 1-BT, o DBT, o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT. Para o efeito, dissolveram-se 500 ppm de enxofre a partir de cada composto em 10 mL de n-octano. Testaram-se os diferentes materiais isolados como catalisadores heterogêneos no processo de ODS. As reações foram efetuadas num reator de borossilicato fechado, mergulhado num banho parafínico a 70 °C, com agitação magnética e sob condições atmosféricas normais. As reações de ODS realizaram-se num sistema bifásico formado pelo óleo modelo (OM) e por um determinado solvente de extração (SE).

Numa experiência exemplar, agitou-se magneticamente, durante 10 min, o sistema resultante da adição de uma determinada quantidade de catalisador a 0,75 mL de SE e a 0,75 mL de OM. De seguida, a reação catalítica foi iniciada pela adição de 75 μL de H_2O_2 (aq. 30%) ao sistema. Prolongou-se a reação durante 4 h, no final das quais se recuperou o catalisador por centrifugação. O material foi lavado 3 vezes com MeCN, seguidas de 3 lavagens com EtOH, no final das quais foi seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (175 mbar). O material recuperado pode ser reutilizado de acordo com as mesmas condições reacionais e em ciclos catalíticos subsequentes. Na reação catalítica realizada sobre a amostra de gasóleo real, fornecido pela Galp, recorreu-se a um procedimento experimental equivalente ao descrito para os ensaios efetuados com o OM.

7.4. Técnicas de caracterização e instrumentação

Difração de raio-X de pó (PXRD)

PXRD é uma técnica de análise estrutural que permite determinar a estrutura atômica e molecular de um pó cristalino. Como os átomos dispersam ondas de raio-X, principalmente através da interação do feixe com os seus eletrões, ao fazer-se incidir um feixe de raios-X sobre uma determinada estrutura cristalina, o feixe é difratado em direções específicas, em função da estrutura cristalina da amostra que se está a analisar, o que se traduz num perfil de difração característico do material.[9] Por isso, os materiais preparados foram caracterizados por PXRD de modo a obter informação sobre a sua estrutura cristalina. Os difratogramas (padrões de difração) foram obtidos à temperatura ambiente num difratómetro Rigaku Geigerflex com fonte de radiação de Cu ($\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$; $\lambda_1/\lambda_2 = 0,500$) e uma configuração Bragg-Brentano $\theta/2\theta$ (45 kV, 40 mA), por varrimento contínuo num intervalo entre 3 e 50 °, com um

incremento de 0,026 °. Todas as representações gráficas são apresentadas com unidades arbitrárias de intensidade.

Espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR)

FTIR é uma técnica de espectroscopia que se baseia na interação de radiação infravermelha com uma determinada amostra que se quer analisar. Como a incidência de um feixe de radiação infravermelha sobre a amostra permite-lhe a absorção de radiação de frequência coincidente com as frequências de vibração de ligações covalentes, associadas a variações de momento dipolar, a técnica permite o estudo da natureza das ligações químicas presentes na estrutura da amostra a analisar. ATR é uma técnica utilizada a par da espectroscopia de infravermelho que facilita a análise de amostras sólidas e que explora as ondas evanescentes que têm origem em fenómenos de refletância interna total.[10] A caracterização por espectroscopia de infravermelho foi feita de modo a obter os espectros vibracionais dos materiais para identificar as ligações químicas presentes nas amostras preparadas. Genericamente, os espectros de infravermelho obtiveram-se num intervalo de números de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e através de 64 varrimentos, utilizando um espectrofotómetro Perkin Elmer FT-IR system spectrum BX, adaptado de forma a operar segundo os princípios de refletância total atenuada (ATR). Todas as representações gráficas se apresentam com unidade arbitrárias de transmitância.

Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS)

SEM é um tipo de microscopia eletrónica que permite a obtenção de imagens de alta resolução de uma amostra através do varrimento da sua superfície por um feixe de eletrões incidente que interatua com a amostra para resultar em diversos sinais, que incluem a emissão de eletrões secundários ou retrodifundidos, que traduzem informação topográfica da amostra. O EDS é uma técnica de análise elementar que explora a emissão dispersiva de raios-X da amostra excitada pelo feixe de eletrões.[11] A caracterização por SEM/EDS foi conduzida com o objetivo de obter imagens de alta resolução dos materiais de modo a avaliar a sua estrutura superficial. As medições foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400 FEG ESEM equipado com um espectrómetro EDAX Genesis X4M que operou a 15 kW. Todos os materiais foram estudados como pós e revestidos com um filme fino de Au/Pd por pulverização catódica através de equipamento SPI-Module.

Análise termogravimétrica (TGA)

TGA é uma técnica de análise térmica que acompanha a evolução no tempo da massa da amostra em função da variação da temperatura para dar informação sobre fenómenos físicos como transições de fase ou sorção.[12] A caracterização por TGA foi realizada para avaliar o comportamento de decomposição térmica das amostras. As análises foram efetuadas no laboratório de métodos instrumentais do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da universidade do Porto (DBQ/FCUP). As medições foram feitas sob atmosfera de N₂, (200 mL.min⁻¹) e a uma velocidade de 5 °C.min⁻¹, num intervalo de 25 a 800 °C e com recurso a equipamento Hitachi STA7200RV.

Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

ICP-OES é uma técnica de análise elementar baseada em espectroscopia de emissão que recorre à deteção de radiação eletromagnética característica de determinado elemento, emitida por partículas excitadas produzidas por plasma acoplado indutivamente.[13] Recorreu-se à caracterização por ICP-OES para a quantificação do conteúdo de molibdénio de determinadas amostras. As análises foram realizadas na Universidade de Santiago de Compostela, com recurso a equipamento PerkinElmer Optima 4300 DV.

Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

RMN é uma técnica de análise baseada na observação da interação entre radiação eletromagnética, no intervalo de comprimentos de onda das ondas de rádio, e o núcleo dos átomos que compõem a amostra para produzir um sinal de ressonância magnética. A amostra é sujeita a um determinado campo magnético e, em função da variação da frequência de ressonância do campo magnético intramolecular que envolve um determinado átomo, obtém-se informação sobre a estrutura eletrónica e molecular da amostra que se analisa.[14] As análises de Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P (³¹P RMN), realizadas no CEMUP, foram feitas para caracterizar os derivados de PMo₁₂ sintetizados e efetuadas com recurso a um espectrómetro Bruker Avance III 400.

Cromatografia gasosa (GC)

GC é uma técnica de cromatografia que permite a análise e separação de compostos voláteis.[15] As reações catalíticas realizadas com o OM foram monitorizadas

periodicamente de modo a quantificar o enxofre presente no óleo, através de cromatografia gasosa usando um cromatógrafo Bruker 430-GC-FID, com coluna capilar Supelco SPB-5 (30 m x 250 μm d.i.; 25 μm de espessura de filme), com H_2 como gás de arrasto (55 $\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$). Utilizou-se tetradecano como padrão interno e recorreu-se ao método da curva de calibração para determinar a concentração de enxofre presente no óleo.

Espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-X (EDXFS)

EDXFS é uma técnica de análise elementar que se baseia na exploração da emissão fluorescente de uma amostra excitada por um feixe de raios-X.[16] O conteúdo final de enxofre presente na amostra de gasóleo real foi determinado por espectrometria de fluorescência de energia dispersiva de raio-X (EDXFS) recorrendo a um OXFORD LAB-X, LZ 3125 (método ASTM D4294) e por um método de fluorescência de ultravioleta recorrendo a um equipamento Thermo Scientific com módulo TS-UV (ISO 20846). Esta análise foi efectuada no Laboratório de Análise da empresa GALP, na refinaria de Matosinhos, Portugal.

7.5. Referências bibliográficas

1. Zhang, J.; Wang, A.; Li, X.; Ma, X., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]3PMo12O40. *Journal of Catalysis* 2011, 279, (2), 269-275.
2. Ivanchikova, I. D.; Lee, J. S.; Maksimchuk, N. V.; Shmakov, A. N.; Chesalov, Y. A.; Ayupov, A. B.; Hwang, Y. K.; Jun, C.-H.; Chang, J.-S.; Kholdeeva, O. A., Highly Selective H2O2-Based Oxidation of Alkylphenols to p-Benzoquinones Over MIL-125 Metal–Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2014, 2014, (1), 132-139.
3. Zhang, L.; Mi, T.; Ziaee, M. A.; Liang, L.; Wang, R., Hollow POM@MOF hybrid-derived porous Co3O4/CoMoO4 nanocages for enhanced electrocatalytic water oxidation. *Journal of Materials Chemistry A* 2018, 6, (4), 1639-1647.
4. Lee, Y.-R.; Jang, M.-S.; Cho, H.-Y.; Kwon, H.-J.; Kim, S.; Ahn, W.-S., ZIF-8: A comparison of synthesis methods. *Chemical Engineering Journal* 2015, 271, 276-280.
5. Butova, V. V.; Budnik, A. P.; Bulanova, E. A.; Soldatov, A. V., New microwave-assisted synthesis of ZIF-8. *Mendelev Communications* 2016, 26, (1), 43-44.
6. Bhadra, B. N.; Song, J. Y.; Khan, N. A.; Jhung, S. H., TiO2-Containing Carbon Derived from a Metal–Organic Framework Composite: A Highly Active Catalyst for Oxidative Desulfurization. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2017, 9, (36), 31192-31202.
7. Gao, L.; Wang, Y.; Wang, J.; Huang, L.; Shi, L.; Fan, X.; Zou, Z.; Yu, T.; Zhu, M.; Li, Z., A Novel ZnII-Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled within Aminopropyl-Functionalized Mesoporous SBA-15. *Inorganic Chemistry* 2006, 45, (17), 6844-6850.
8. Saeedirad, R.; Taghvaei Ganjali, S.; Bazmi, M.; Rashidi, A., Effective mesoporous silica-ZIF-8 nano-adsorbents for adsorptive desulfurization of gas stream. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2018, 82, 10-22.
9. Pecharsky, V. K.; Zavalig, P. Y., *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. United States of America: Springer, 2005.
10. Stuart, B., *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. Willey, 2004.
11. Goldstein, J. I.; Lyman, C. E.; Newbury, D. E.; Lifshin, E.; Echlin, P.; Sawyer, L.; Joy, D. C.; Michael, J. R., *Scanning electron microscopy and x-ray analysis*. New York, Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
12. Duval, C., *Inorganic thermogravimetric analysis*. Elsevier, 1963.
13. Mermet, J.-M. (2007) *Fundamental principles in inductively coupled plasmas*. In Hill, S. J. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications* (pp. 27-61). Blackwell Publishing Ltd.
14. Lambert, J. B.; Mazzola, E. P.; Ridge, C. D., *Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods*. Willey, 2019.
15. Jennings, W.; Mittlefehldt, E.; Stremple, P., *Analytical gas chromatography*. Academic Press, 1997.
16. Beckhoff, B.; Kanngießer, B.; Langhoff, N.; Wedell, R.; Wolff, H., *Handbook of practical x-ray fluorescence analysis*. Berlin, Springer, 2003.

Anexos

Índice

A1. Síntese e caracterização de derivados de PMo_{12}	139
A2. Perfis cinéticos de reações catalíticas.....	140
A3. Síntese e caracterização do SBA-15.....	141
A4. Referências Bibliográficas.....	144

A1. Síntese e caracterização de derivados de PMo_{12}

O $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}$ e o $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ foram preparados a partir do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ e através de um método descrito previamente na literatura.[1] Os sólidos isolados apresentam-se de cor verde de tom amarelo e foram caracterizados por FTIR-ATR e ^{31}P RMN.

A Figura A1.1. apresenta os espectros vibracionais obtidos para as amostras preparadas. Os espectros obtidos estão em concordância com os reportados na literatura para estes POMs, o que aponta para o sucesso da sua preparação.[2] Para além das bandas características atribuídas às vibrações das ligações efetuadas pelos diferentes átomos de oxigénio do PMo_{12} , é possível observar nos dois espectros bandas de baixa intensidade atribuíveis ao correspondente contra-catião nos intervalos de 3000 a 3150 cm^{-1} e 1100 a 1580 cm^{-1} .

Os espectros de ^{31}P RMN obtidos para as amostras em acetonitrilo deuterado são expostos na Figura A1.2. e são concordantes com os reportados na literatura.[2] Regista-se para ambas um único pico bem definido a -2,3736 e -2,3904 ppm para o $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}$ e o $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$, respetivamente.

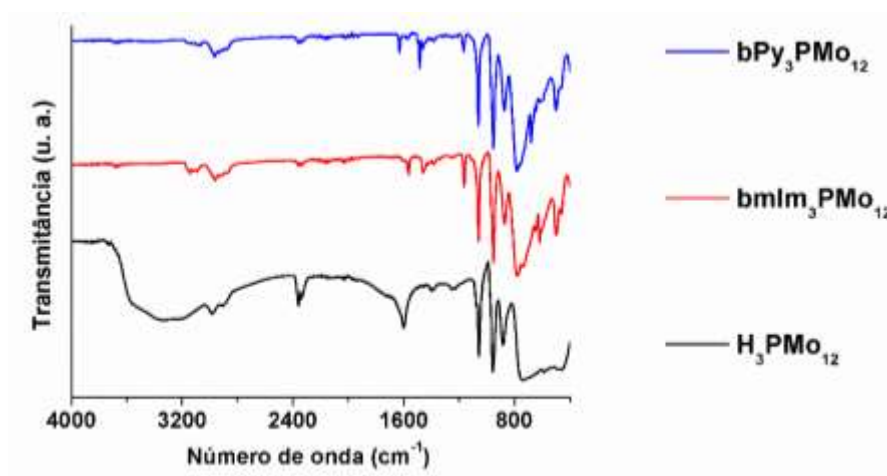


Figura A1.1. Representação gráfica dos espectros vibracionais do $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ (preto), $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}$ (vermelho) e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (azul), obtidos por FTIR-ATR e apresentados no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

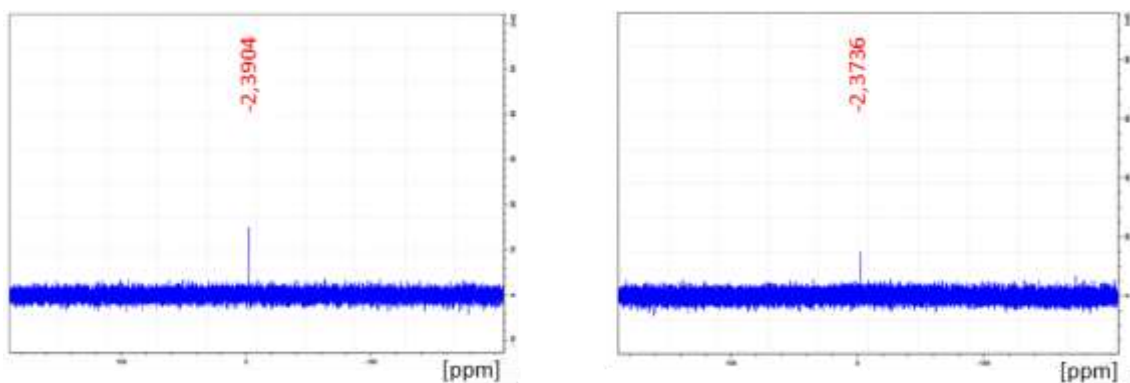


Figura A1.2. Representação gráfica dos espectros de ^{31}P RMN do $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}$ (direita) e do $\text{bPy}_3\text{PMo}_{12}$ (esquerda).

A2. Perfis cinéticos de reações catalíticas

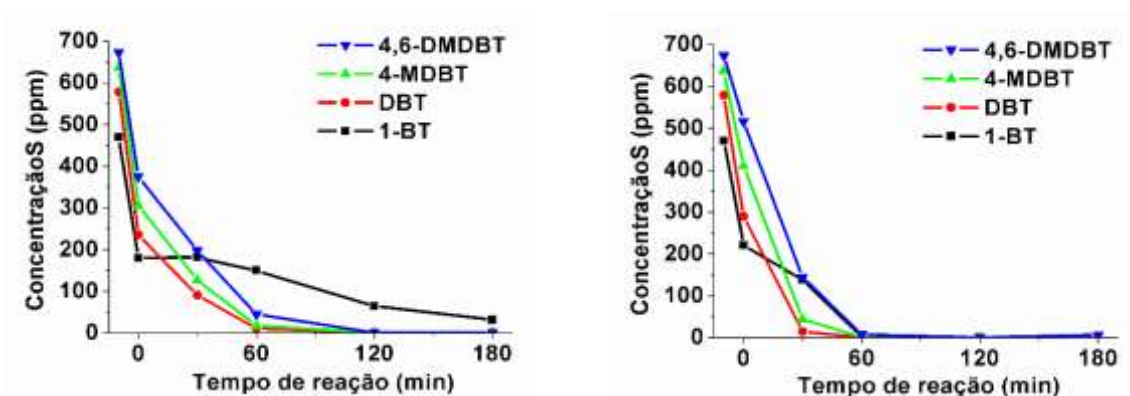


Figura A2.1. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo $\text{Na}_3\text{PMo}_{12}$ com utilizando MeCN (esquerda) ou bImPF_6 (direita) como solventes de extração.

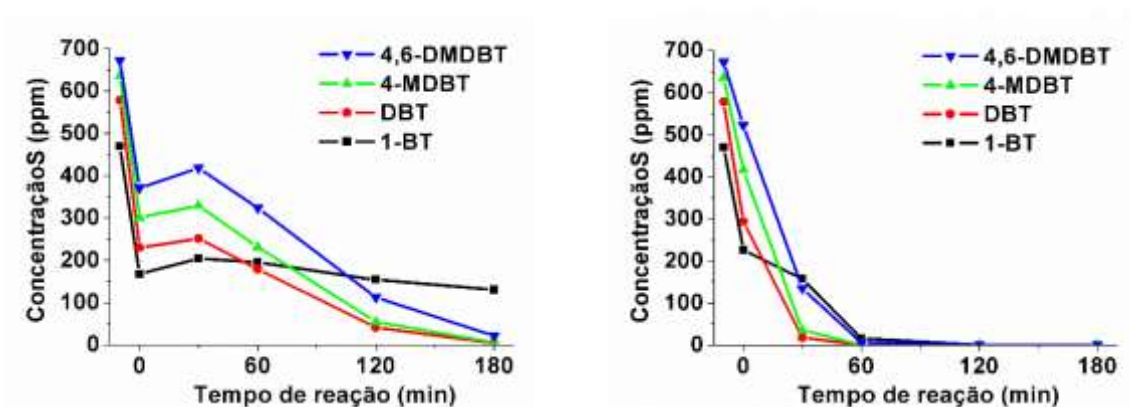


Figura A2.2. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo $\text{bIm}_3\text{PMo}_{12}$ usando a MeCN (esquerda) ou bImPF_6 (direita) como solventes de extração

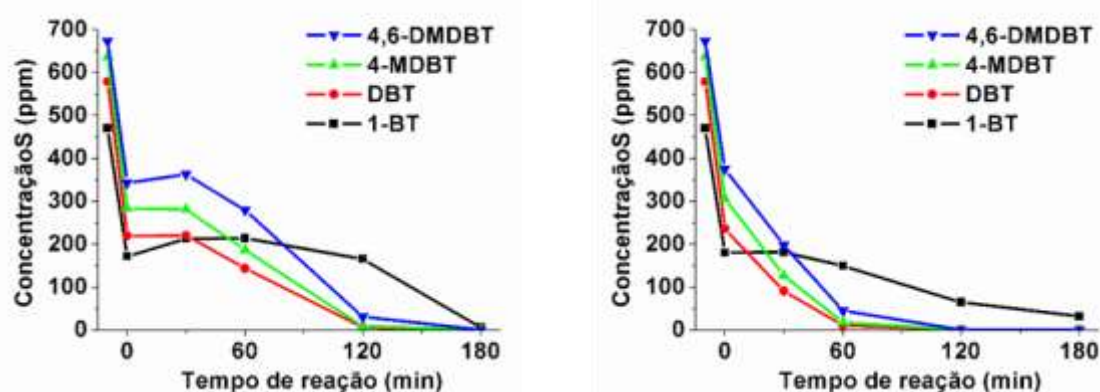


Figura A2.3. Evolução da concentração de cada espécie nas reações de ODS catalisadas pelo bPy_3PMo_{12} com recurso a MeCN (esquerda) ou bmimPF6 (direita) como solventes de extração.

A3. Síntese e caracterização do SBA-15

O SBA-15 foi preparado de acordo com um método experimental previamente descrito.[3] A construção do material foi assistida pelo Pluronic P123, um copolímero de tribloco baseado em óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) de fórmula $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ e massa molecular média de 5800 g.mol^{-1} , e conseguida utilizando TEOS como precursor de sílica por aquecimento a 100°C , em solução aquosa de ácido clorídrico e em ambiente solvotérmico, durante 24 horas. O material isolado por centrifugação foi lavado extensivamente com água destilada, seco a pressão reduzida e calcinado a 500°C e durante 5 horas. A amostra de SBA-15 recuperada apresenta-se como pó branco e foi caracterizada por FTIR-ATR, PXRD e SEM/EDS.

A Figura A3.1 apresenta os resultados da caracterização por FTIR-ATR e a informação mais relevante deles retirados é sistematizada na Tabela A3.1. A observação do espectro de infravermelho obtido permite identificar as bandas características do material, nomeadamente as bandas atribuídas às vibrações de estiramento e deformação dos grupos Si–OH, a 3435 e 1629 cm^{-1} respetivamente, e as bandas atribuídas às vibrações dos grupos Si–O–Si, a 1076 , 806 e 457 cm^{-1} . O espectro vibracional obtido está em concordância com os descritos para o SBA-15.[4]

O difratograma obtido por PXRD (Figura A3.2) apresenta o conjunto de picos de difração característicos do material, associados aos correspondentes índices de Miller na Tabela A3.2. O difratograma obtido é concordante com a literatura associada a este material o que confirma inequivocamente o sucesso da preparação do SBA-15.[5]

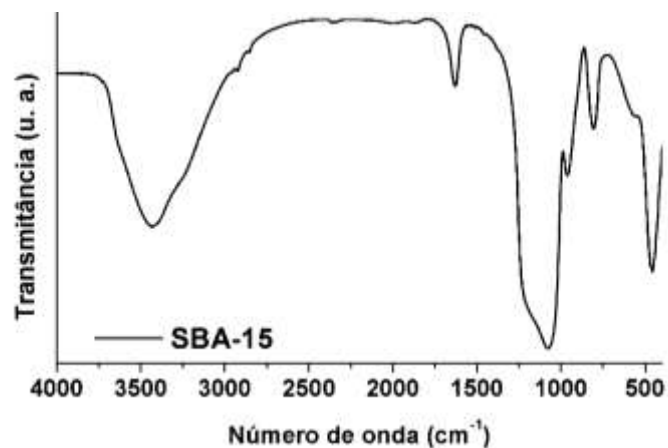


Figura A3.1. Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra SBA-15, apresentado no intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹.

Tabela A3.1.: Bandas características do espectro de infravermelho do SBA-15, com correspondência com o intervalo de número de onda e intensidade relativa.

Vibração de ligação [4]	Número de onda (cm ⁻¹)	Intensidade de vibração
ν(Si-OH)	3435	elevada
β(Si-OH)	1629	média
ν _{as} (Si-O-Si)	1076	elevada
ν _s (Si-O-Si)	806	média
β(Si-O-Si)	457	média

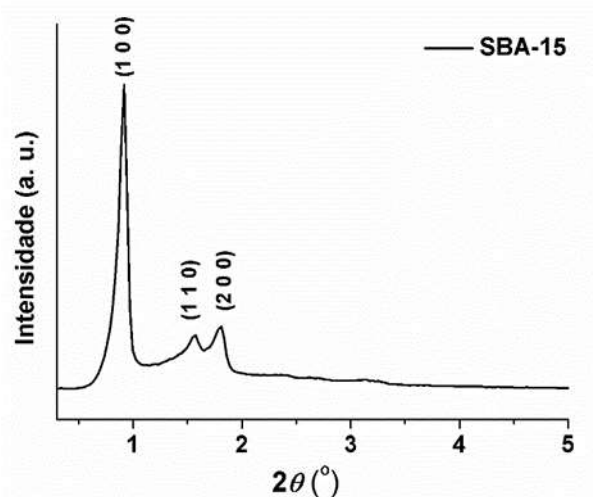


Figura A3.2. Perfil de difração obtido por PXRD para a amostra SBA-15, no intervalo de 0,3 a 5 °.

Tabela A3.2.: Correspondência entre os picos de difração registados para o ZIF-67 e os respetivos índices de Miller.

Índice de Miller [5]	2θ (°)
(1 0 0)	0,9
(1 1 0)	1,6
(2 0 0)	1,8

As micrografias obtidas por SEM para o SBA-15 são apresentadas na Figura A3.3, acompanhadas do resultado de EDS. Verifica-se que a amostra é composta por partículas de morfologia regular e tubular com aproximadamente 400 nm de largura. A análise elemental permitiu identificar uma composição uniforme baseada em Si e O. A deteção de carbono pode dever-se a moléculas de surfactante que resistiram ao processo de calcinação, mas deverá estar maioritariamente associada à fita de carbono utilizada na preparação das amostras.

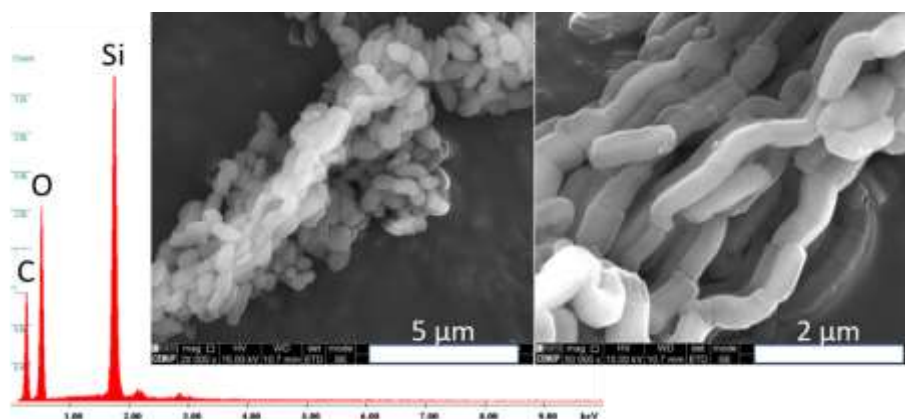


Figura A3.3. Micrografias obtidas por SEM para a amostra SBA-15, acompanhadas do resultado da respetiva análise de EDS.

O conjunto dos resultados obtidos da caracterização confirmou a preparação bem sucedida do SBA-15.

A4. Referências Bibliográficas

1. Zhang, J.; Wang, A.; Li, X.; Ma, X., Oxidative desulfurization of dibenzothiophene and diesel over [Bmim]3PMo12O40. *Journal of Catalysis* 2011, 279, (2), 269-275.
2. Mirante, F.; Gomes, N.; Corvo, M. C.; Gago, S.; Balula, S. S., Polyoxomolybdate based ionic-liquids as active catalysts for oxidative desulfurization of simulated diesel. *Polyhedron* 2019, 170, 762-770.
3. Gao, L.; Wang, Y.; Wang, J.; Huang, L.; Shi, L.; Fan, X.; Zou, Z.; Yu, T.; Zhu, M.; Li, Z., A Novel ZnII-Sensitive Fluorescent Chemosensor Assembled within Aminopropyl-Functionalized Mesoporous SBA-15. *Inorganic Chemistry* 2006, 45, (17), 6844-6850.
4. Wang, X.; Wang, P.; Dong, Z.; Dong, Z.; Ma, Z.; Jiang, J.; Li, R.; Ma, J., Highly Sensitive Fluorescence Probe Based on Functional SBA-15 for Selective Detection of Hg. *Nanoscale Res Lett* 2010, 5, (9), 1468-1473.
5. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Ko, C. H.; Ryoo, R., Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chemistry of Materials* 2000, 12, (7), 1961-1968.

