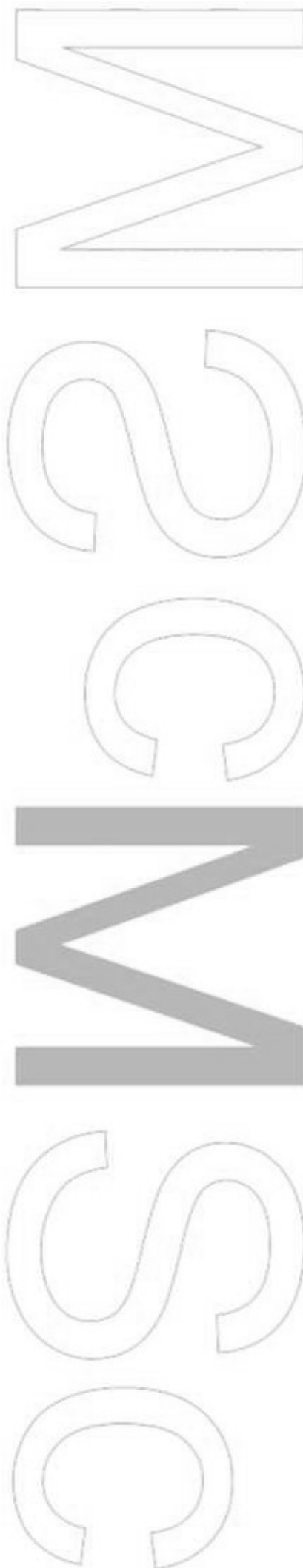


# **Desenvolvimento de Materiais Avançados Funcionais Derivados de Redes Metal-Orgânicas Porosas**

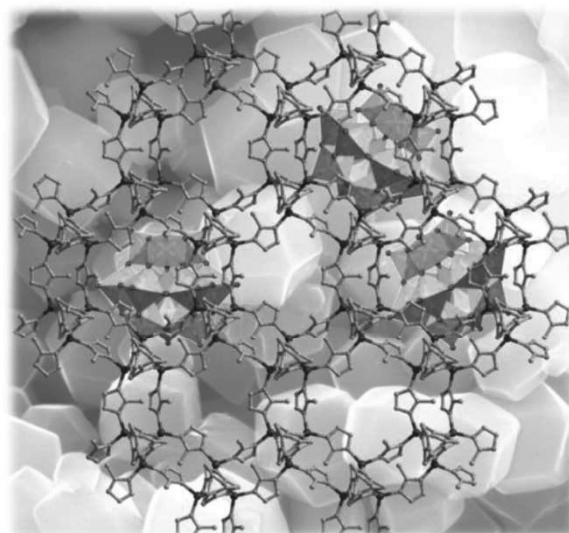
Rui Gonçalo Pereira Faria

Dissertação de Mestrado apresentada   
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em  
Química  
2020









# Desenvolvimento De Materiais Avançados Funcionais Derivados De Redes Metal- Orgânicas Porosas

Rui Gonçalo Pereira Faria

Mestrado em Química

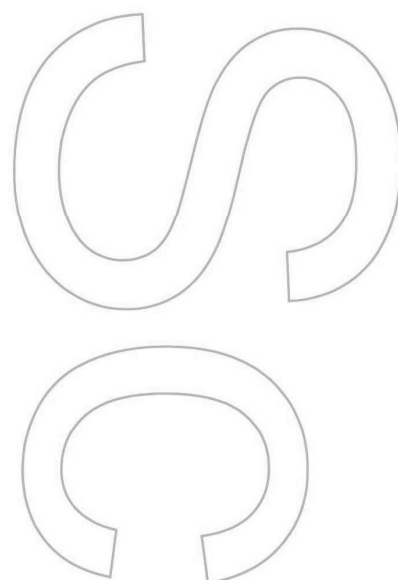
Departamento de Química e Bioquímica  
2020

## **Orientador**

Luís Miguel de Brito e Cunha Álvares Ribeiro, Professor Auxiliar  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## **Coorientador**

Luís Manuel Cunha Silva, Investigador Auxiliar  
LAQV/REQUIMTE





## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Luís Ribeiro, meu orientador, por me conceder a oportunidade de trabalhar neste projeto e pela disponibilidade.

Ao Doutor Luís Cunha Silva, meu coorientador, por toda a disponibilidade, acompanhamento, paciência, confiança e apoio.

À Doutora Salete Balula, à Doutora Diana Julião, ao Doutor Carlos Granadeiro e à Doutora Fátima Mirante, por todo o apoio.

À Doutora Salomé Soares do LSRE-LCM, FEUP, pelo fundamental contributo no sucesso deste projeto.

Ao mestre Alexandre Viana, aos Licenciados Miguel Chaves de Sousa, Daniel Silva e Clara Ponte, colegas e amigos do grupo POMOF, pelo companheirismo.

À Vânia Costa, pela paciência, carinho e motivação.

Aos meus pais, irmão, avô e madrinha, por desde sempre acreditarem em mim.

O trabalho experimental que possibilitou a preparação desta dissertação foi suportado pela Unidade de investigação LAQV / REQUIMTE (Refs. UIDB/50006/2020 e UIDP/50006/2020) 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 necessidade crescente e emergente de limitar as emissões de enxofre provenientes da queima de combustíveis fósseis tem motivado a investigação e desenvolvimento de processos sustentáveis que assegurem a sua remoção. A dessulfurização oxidativa (ODS) catalítica é um processo promissor para este objetivo, cuja viabilidade económica depende da utilização de catalisadores adequados.

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de óxidos metálicos aniónicos, que possuem interessantes propriedades físicas e químicas, e são objeto de estudo nas mais diversas áreas, incluindo a catálise homogénea. No entanto, as suas limitações a nível de reutilização reduzem o interesse da sua aplicação a nível industrial, sendo necessário o desenvolvimento de estratégias para a sua imobilização em materiais de suporte apropriados. As redes metalo-orgânicas (MOFs) são polímeros de coordenação porosos, formados por centros metálicos interligados por ligandos orgânicos numa enorme diversidade de estruturas tridimensionais. Estes materiais podem possuir propriedades desejáveis para serem aplicados como suportes de espécies ativas homogéneas.

Neste projeto de investigação confirmou-se o potencial do POM ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{PMo}_{12}$ ) como catalisador homogéneo num sistema bifásico de ODS, no qual foram também ensaiados diferentes solventes de extração, verificando-se uma enorme sinergia deste heteropolianião com o líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ( $\text{bmImPF}_6$ ). Esta combinação permitiu a remoção da totalidade do conteúdo refratário de enxofre do óleo modelo (OM), representativo de um combustível real, em apenas 90 minutos de reação.

Procedeu-se, então, à preparação dos MOFs porosos ZIF-8 [ $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ] e ZIF-67 [ $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ] por métodos sustentáveis, e à sua utilização como materiais de suporte na preparação de compósitos POM@MOF, resultantes da incorporação do  $\text{PMo}_{12}$  nas suas estruturas ( $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-8 e  $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67, através de uma metodologia simples *bottle around the ship*. Todos os materiais preparados foram, posteriormente, sujeitos a processos térmicos de modificação pós-síntese (TPSM), com o intuito de promover alterações estruturais conducentes a melhores desempenhos catalíticos. Os materiais preparados foram caracterizados por variadas técnicas de análise estrutural, tais como, FTIR-ATR, PXRD, TGA, SEM/EDS e isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  e ICP-OES.

Os materiais preparados foram testados como potenciais catalisadores heterogêneos em sistemas ODS semelhantes ao utilizado para o catalisador homogêneo, destacando-se o desempenho do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , capaz de catalisar a remoção de 89% do conteúdo refratário de enxofre do OM em apenas 1 hora de reação, apesar da perda de atividade catalítica em ciclos subsequentes de reação. A TPSM deste material compósito a temperaturas superiores a 500 °C levou a um aumento da sua atividade catalítica e tornou-o reutilizável em, pelo menos, cinco ciclos consecutivos de ODS sem perda de actividade, atingindo, no caso do compósito tratado a 550 °C, dessulfurização total do OM a partir do 3º ciclo de reutilização. Notavelmente, a TPSM revelou-se também uma estratégia aplicável para a ativação destes catalisadores. O compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , inicialmente inativo em ODS, apresentou atividade catalítica quando foi tratado por TPSM a 500 °C, e esta é igualmente mantida por 5 ciclos consecutivos.

**Palavras-chave:**

Catálise heterogênea, sustentabilidade, dessulfurização oxidativa, polioxometalatos, redes metalo-orgânicas, modificação pós-síntese.

## Abstract

The emergent need to limit sulfur emissions has led to the research and development of sustainable processes that ensure their removal from fossil fuels. Catalytic oxidative desulfurization (ODS) shows promise as a sustainable alternative for obtaining clean fuels, however, its economic viability is dependent on the utilization of suitable catalysts.

Polyoxometalates (POMs) are anionic metal oxides which possess interesting physical and chemical properties, as well as applications in several areas such as homogeneous catalysis, however, the inability to recover and reuse them severely limits their applicability in the industry. This limitation has motivated the development of heterogenization strategies for these active species, in order to ensure their reusability in subsequent catalytic cycles. Metal-organic frameworks (MOFs) are a class of porous coordination polymers, built by metal centres coordinated with organic linkers, resulting in hundreds of possible three-dimensional structures, with desirable properties for the support of catalytically active species, POMs.

In this research project, phosphomolybdic acid ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{PMo}_{12}$ ) was confirmed as an active catalyst for a two-phase ODS system, showing remarkable synergy with ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ( $\text{bmImPF}_6$ ) over other extraction solvents. This POM/extraction solvent combination allowed total desulfurization of a model fuel (MF), representative of real fuel, after just 90 minutes of reaction.

Porous MOFs ZIF-8 [ $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ] and ZIF-67 [ $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2)_2$ ] were prepared using sustainable methodologies and used as support materials for the preparation of POM@MOF composite materials through the immobilization of  $\text{PMo}_{12}$  using a simple “bottle around the ship” strategy ( $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-8 and  $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67). All the obtained materials were then subjected to thermal post-synthetic modification processes (TPSM), aiming to promote structural transformations which can enhance their catalytic performances. The structures of the materials were investigated by a myriad of techniques such as FTIR-ATR, PXRD, TGA, SEM/EDS,  $\text{N}_2$  adsorption isotherms and ICP-OES.

The materials were investigated as potential heterogeneous catalysts in ODS systems similar to the one used to test the homogeneous catalyst.  $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-8 attained the removal of 89% of the sulfur content in the MF after just 1 hour of reaction, but its catalytical activity progressively decreased over the following cycles. Interestingly,

TPSM of this material at temperatures above 500 °C increased its activity and also made it reusable for at least 5 subsequent cycles with no loss of activity. In particular, the use of  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{550}$ , a catalyst obtained from TPSM of  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  at 550 °C, promoted the removal of 100% of sulfur content from the MF after its 3<sup>rd</sup> cycle. Remarkably, TPSM also revealed to be a useful strategy towards the activation of catalysts. The composite material  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , a previously inactive catalyst for ODS, became active after thermal treatment at 500 °C, and was used in 5 consecutive cycles with no loss of activity.

**Keywords:**

Heterogeneous catalysis, sustainability, oxidative desulfurization, polyoxometalates, metal-organic frameworks, post-synthesis modification.



## Índice Geral

|                                                             |       |
|-------------------------------------------------------------|-------|
| Agradecimentos .....                                        | I     |
| Resumo.....                                                 | III   |
| Abstract.....                                               | V     |
| Índice de Figuras.....                                      | XI    |
| Índice de Tabelas .....                                     | XXI   |
| Lista de Abreviaturas.....                                  | XXIII |
| 1. Enquadramento Científico.....                            | 1     |
| Resumo.....                                                 | 2     |
| 1.1 Enxofre como Poluente Atmosférico.....                  | 3     |
| 1.2 Catálise Sustentável.....                               | 4     |
| 1.2.1 O Processo Catalítico .....                           | 5     |
| 1.2.2 Processos Catalíticos de Dessulfurização .....        | 7     |
| 1.3 Design Racional de Catalisadores.....                   | 8     |
| 1.3.1 Polímeros de Coordenação .....                        | 10    |
| 1.3.2 Redes Metalo-Orgânicas .....                          | 14    |
| 1.3.3 Potencial de MOFs em Catálise.....                    | 19    |
| 1.3.4 Catalisadores Derivados de MOFs.....                  | 21    |
| 1.3.5 MOFs com Estruturas Zeolíticas .....                  | 25    |
| 1.4 Objetivos do Trabalho .....                             | 28    |
| 1.5 Referências Bibliográficas .....                        | 29    |
| 2. Polioxometalatos: catalisadores homogêneos para ODS..... | 35    |
| Resumo.....                                                 | 36    |
| 2.1 Breve Enquadramento.....                                | 37    |
| 2.2 Avaliação Catalítica Inicial .....                      | 39    |
| 2.3 Considerações Finais .....                              | 43    |
| 2.4 Referências Bibliográficas .....                        | 44    |

|                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. Catalisadores Baseados em ZIF-8.....                                                  | 47  |
| Resumo.....                                                                              | 48  |
| 3.1 Breve Enquadramento.....                                                             | 49  |
| 3.2 Material ZIF-8 Base.....                                                             | 50  |
| 3.2.1 Síntese e Caracterização do ZIF-8 .....                                            | 50  |
| 3.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-8 .....                                     | 54  |
| 3.2.2 Estudo Catalítico do ZIF-8 e Seus Derivados TPSM.....                              | 58  |
| 3.3 Material Compósito $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ .....                              | 60  |
| 3.3.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ .....                   | 60  |
| 3.3.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do Compósito $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ .....  | 65  |
| 3.3.3 Estudos Catalíticos dos Materiais Baseados em $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ ..... | 71  |
| 3.4 Considerações Finais .....                                                           | 82  |
| 3.5 Referências Bibliográficas .....                                                     | 84  |
| 4. Catalisadores Baseados em ZIF-67 .....                                                | 87  |
| Resumo.....                                                                              | 88  |
| 4.1 ZIF-67 .....                                                                         | 89  |
| 4.1.1 Síntese e Caracterização do ZIF-67.....                                            | 89  |
| 4.1.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-67 .....                                    | 92  |
| 4.1.3 Desempenho Catalítico do ZIF-67 e Seus Derivados.....                              | 95  |
| 4.2 Material Compósito $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ .....                             | 96  |
| 4.2.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ .....                  | 96  |
| 4.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ .....           | 101 |
| 4.2.3 Desempenho Catalítico do $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ e Seus Derivados .....    | 104 |
| 4.3 Considerações Finais .....                                                           | 107 |
| 4.4 Referências Bibliográficas .....                                                     | 109 |
| 5. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras .....                                        | 111 |
| Resumo.....                                                                              | 112 |
| 5.1 Conclusões Finais .....                                                              | 113 |

|                                                                                                                           |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.2 Perspectivas Futuras.....                                                                                             | 115 |
| 5.2.1 Preparação de Compósitos Bimetálicos.....                                                                           | 116 |
| 5.2.2 Modificação Pós-Síntese Por Troca De Ligando.....                                                                   | 119 |
| 5.3 Referências Bibliográficas .....                                                                                      | 123 |
| 6. Secção Experimental .....                                                                                              | 125 |
| Resumo.....                                                                                                               | 126 |
| 6.1 Materiais, Reagentes e Solventes .....                                                                                | 127 |
| 6.2 Preparação dos Materiais.....                                                                                         | 127 |
| 6.2.1 Materiais Baseados em ZIF-8 .....                                                                                   | 127 |
| 6.2.2 Materiais Baseados em ZIF-67 .....                                                                                  | 129 |
| 6.2.3 Materiais Modificados Termicamente.....                                                                             | 129 |
| 6.3 Sistema de Dessulfurização Oxidativa .....                                                                            | 130 |
| 6.4 Técnicas de Caracterização e Instrumentação.....                                                                      | 131 |
| 6.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada ( <i>FTIR-ATR</i> )..... | 131 |
| 6.4.2 Difração de Raios-X de Pós ( <i>PXRD</i> ).....                                                                     | 132 |
| 6.4.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raio-X de Energia Dispersiva (EDS) .....             | 133 |
| 6.4.4 Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196°C.....                                                                      | 134 |
| 6.4.5 Análise Termogravimétrica ( <i>TGA</i> ).....                                                                       | 135 |
| 6.4.6 Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....                                    | 135 |
| 6.4.7 Cromatografia Gasosa (GC) .....                                                                                     | 136 |
| 6.5 Referências Bibliográficas .....                                                                                      | 138 |
| Anexos .....                                                                                                              | 139 |
| A1 Derivados do ZIF-8 .....                                                                                               | 140 |
| A2 Derivados do PMo <sub>12</sub> @ZIF-8.....                                                                             | 141 |
| A3 Derivados do ZIF-67 .....                                                                                              | 141 |
| A4 Derivados do PMo <sub>12</sub> @ZIF-67 .....                                                                           | 145 |



## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.1</b> Ilustração da diminuição da energia de ativação de uma dada reação por um catalisador. ....                                                                                                                  | 4  |
| <b>Figura 1.2</b> - Repartição dos diferentes tipos de processos catalíticos utilizados efetivamente em contexto industrial. As vantagens inerentes à catálise heterogénea tornam-se especialmente apetecível neste meio. .... | 5  |
| <b>Figura 1.3</b> – Ilustração do processo típico da reação de catálise heterogénea.....                                                                                                                                       | 6  |
| <b>Figura 1.4</b> – Classificação IUPAC para os distintos tipos de isotérmicas de adsorção. 9                                                                                                                                  |    |
| <b>Figura 1.5</b> – Unidades estruturais e esquema de formação de algumas estruturas zeolíticas.....                                                                                                                           | 9  |
| <b>Figura 1.6</b> – Representação esquemática da dimensionalidade dos polímeros de coordenação.....                                                                                                                            | 11 |
| <b>Figura 1.7</b> – Representação da influência da coordenação do cluster metálico na estrutura final de polímeros de zircónio. (Adaptado da referência <sup>23</sup> ) .....                                                  | 11 |
| <b>Figura 1.8</b> – Ilustração de alguns ligandos utilizados na síntese de polímeros de coordenação. O requerimento de pelo menos dois locais de coordenação é evidenciado nestas moléculas. ....                              | 12 |
| <b>Figura 1.9</b> - Representação das diferentes gerações de polímeros de coordenação. H - Moléculas hóspede (adaptado da referência <sup>27</sup> ).....                                                                      | 13 |
| <b>Figura 1.10</b> - Representação da variedade estrutural encontrada nas diferentes famílias de MOFs.....                                                                                                                     | 14 |
| <b>Figura 1.11</b> - Micrografias de alta resolução obtidas por SEM para amostras de UiO-66 preparadas por via solvotérmica e por síntese assistida por microondas (adaptado da referência <sup>33</sup> ).....                | 15 |
| <b>Figura 1.12</b> – Distinção das diferentes metodologias de preparação de MOFs, e a frequência com que são reportadas na literatura. (Adaptado da referência <sup>37</sup> ).....                                            | 16 |
| <b>Figura 1.13</b> – Ilustração da possibilidade de preparação de diferentes MOFs variando a SBU ou o ligando orgânico. (Adaptado da referência <sup>42</sup> ).....                                                           | 17 |
| <b>Figura 1.14</b> – Ilustração do princípio isoreticular, ou seja, a utilização de ligandos orgânicos de diferentes dimensões e funcionalizações permite a obtenção de materiais                                              |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| com topologias semelhantes, mas propriedades de poro distintas. (Adaptado da referência <sup>44</sup> ).....                                                                                                                                                       | 18 |
| <b>Figura 1.15</b> – Ilustração da seletividade conferida pela presença de um MOF como catalisador de uma determinada reação (Adaptado da referência <sup>71</sup> ).....                                                                                          | 21 |
| <b>Figura 1.16</b> – Ilustração dos métodos <i>bottle around the ship</i> e <i>ship in a bottle</i> para o encapsulamento de espécies ativas em MOFs. ....                                                                                                         | 22 |
| <b>Figura 1.17</b> - Ilustração de possíveis estratégias de PSM para um determinado MOF. Adaptado da referência <sup>91</sup> .....                                                                                                                                | 24 |
| <b>Figura 1.18</b> – Ilustração dos defeitos pontuais na estrutura do MOF UiO-66 (Adaptado da referência <sup>94</sup> ) .....                                                                                                                                     | 24 |
| <b>Figura 1.19</b> - Comparação entre os ângulos de ligação presentes nos zeólitos (a) e nas ZIFs (b). O ângulo de ligação é semelhante, mas a diferença entre a distância M-IM-M é superior à O-Si-O, originando poros de dimensões superiores. ....              | 26 |
| <b>Figura 1.20</b> - Topologias zeolíticas comumente encontradas nos ZIFs. Os tetraedros azuis representam os centros metálicos, e os poliedros de cores diferentes representam os diferentes tipos de gaiolas (poros internos). ....                              | 27 |
| <b>Figura 2.1</b> - Classificação estrutural de POMs. A rede de óxidos metálicos encontra-se representada a verde. Os heteroátomos são representados como tetraedros laranja ou violeta. ....                                                                      | 38 |
| <b>Figura 2.2</b> - Representação da estrutura de um heteropolianião de Keggin. Os átomos de oxigénio podem ser distinguidos pela sua posição na estrutura.....                                                                                                    | 38 |
| <b>Figura 2.3</b> – Ilustração do mecanismo de formação da espécie ativa peroxo-POM para ODS.....                                                                                                                                                                  | 39 |
| <b>Figura 2.4</b> – Representação esquemática do processo de ODS e produtos de oxidação de um dos SCCs presentes no óleo modelo (1-BT). ....                                                                                                                       | 40 |
| <b>Figura 2.5</b> - Perfis cinéticos dos ensaios de catálise homogénea usando o PMo <sub>12</sub> , comparando MeCN e bmlmPF <sub>6</sub> como fases de extração. Encontra-se também representada a percentagem de remoção de cada SCC após o passo oxidativo..... | 41 |
| <b>Figura 2.6</b> – Representação das estruturas químicas dos componentes utilizados nas preparações dos DES investigados como potenciais solventes de extração. ....                                                                                              | 42 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 2.7</b> - Resultados dos ensaios de catálise homogénea recorrendo aos diferentes DES, comparados com o resultado obtido para o LI $\text{bmImPF}_6$ , após 90 minutos de reação. ....                                                                                                   | 42 |
| <b>Figura 3.1</b> – a) Ilustração dos precursores envolvidos na formação do ZIF-8. b) Ilustração da correspondência dimensional entre o POM e o ZIF-8. ....                                                                                                                                       | 50 |
| <b>Figura 3.2</b> - Representação dos espectros de absorção no infravermelho obtidos por FTIR-ATR para a amostra de ZIF-8 preparada, no intervalo de 400 a 1800 $\text{cm}^{-1}$ . Apresenta-se também o espectro do ligando 2-mIm, para efeitos comparativos.....                                | 52 |
| <b>Figura 3.3</b> - Representação do difratograma obtido para o ZIF-8 e correspondência entre os picos de difração e respetivos índices de Miller <sup>13</sup> . ....                                                                                                                            | 53 |
| <b>Figura 3.4</b> - Perfil termogravimétrico obtido para a amostra de ZIF-8, no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C.....                                                                                                                                                                   | 53 |
| <b>Figura 3.5</b> - Isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto para o ZIF-8 preparado....                                                                                                                                                                                                         | 54 |
| <b>Figura 3.6</b> – Espectro de EDS e micrografias obtidas por SEM para a amostra de ZIF-8, a duas ampliações distintas. ....                                                                                                                                                                     | 55 |
| <b>Figura 3.7</b> - Representação dos espectros de absorção no infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras de ZIF-8 sujeitas a várias TPSM entre 100 e 600 °C, no intervalo de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . O espectro do ZIF-8 é também representado, para efeitos de comparação. ....  | 56 |
| <b>Figura 3.8</b> - Representação dos difratogramas obtidos para as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM entre 100 e 500 °C. O difratograma obtido para o ZIF-8 não tratado é também apresentado, para efeitos comparativos.....                                                                     | 57 |
| <b>Figura 3.9</b> - Perfil termogravimétrico obtido para diversas amostras de ZIF-8 sujeitas a várias TPSM (ZIF-8_200, ZIF-8_300, ZIF-8_500, ZIF-8_550 e ZIF-8_600).....                                                                                                                          | 58 |
| <b>Figura 3.10</b> - Micrografias obtidas por SEM para as amostras de ZIF-8_300, ZIF-8_550 e ZIF-8_600, acompanhadas dos respetivo espetros EDS. ....                                                                                                                                             | 59 |
| <b>Figura 3.11</b> – Perfis cinéticos da reação de ODS até 4 horas de reacção (gráfico de linhas) e percentagem de remoção de cada SCCapós o passo de extração, utilizando o ZIF-8 base e alguns dos respetivos derivados obtidos por TPSM.....                                                   | 60 |
| <b>Figura 3.12</b> - Representação do espectro de absorção no infravermelho obtido por FTIR-ATR para o composto $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , no intervalo de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Para efeitos de comparação apresentam-se também os espectros do $\text{PMo}_{12}$ e do ZIF-8. .... | 62 |

- Figura 3.13** - Representação dos difratogramas obtidos para o ZIF-8 e o compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , entre os ângulos de 5 e 30°. É também representado o difratograma do  $\text{PMo}_{12}$ , obtido através de uma simulação da estrutura de XRD de cristal único. .... 62
- Figura 3.14** - Perfil termogravimétrico obtido para o  $\text{PMo}_{12}$  e compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  no intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C, apresentando-se igualmente os perfis do ZIF-8 e de uma mistura física  $\text{PMo}_{12} + \text{ZIF-8}$  para efeitos de comparação..... 63
- Figura 3.15** - (a) Micrografias obtidas por SEM para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  e espectros de EDS para as zonas Z1 (esquerda) e Z2 (direita) deste material. (b) Mapas de distribuição elementar para o Mo (verde) e Zn (vermelho)..... 64
- Figura 3.16** - Isotérmicas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a -196 °C para o compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ ..... 65
- Figura 3.17** - Representação dos espectros de FTIR-ATR para os diversos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_X$  sujeitos a TPSM entre 100 e 600 °C, no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para efeitos de comparação mostra-se igualmente o espectro do compósito base,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ ..... 67
- Figura 3.18** - Difratogramas dos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_X$  obtidos por TPSM entre 100 e 600 °C, representados entre os ângulos de 5 e 50°. O difratograma do  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  é também apresentado, para efeitos comparativos ..... 68
- Figura 3.19** - Perfis termogravimétricos dos materiais obtidos por TPSM:  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{200}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{300}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{400}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ . Apresenta-se também o perfil do compósito base,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , para efeitos de comparação..... 69
- Figura 3.20** - Micrografias obtidas por SEM para os materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{200}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{400}$ , acompanhadas do espectro EDS obtido para esta última amostra..... 69
- Figura 3.21** - (a) Micrografias obtidas por SEM dos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ , juntamente com o espectro de EDS obtido para esta último material. (b) Mapas de distribuição elementar para o Zn (vermelho) e Mo (verde) no material  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{500}$ . .... 70
- Figura 3.22** - Perfil cinético do ensaio catalítico utilizando o compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  como catalisador, comparado com o obtido para o material de suporte nas mesmas condições (linhas). Encontra-se, também, representada a percentagem de remoção de cada SCC após 4 h de reacção com ambos os materiais (barras)..... 73



- Figura 3.23** - Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  durante 5 ciclos consecutivos de ODS. .... 74
- Figura 3.24** - Comparação da remoção de cada SCC entre o 1º e 5º ciclo de ODS, utilizando o compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  como catalisador. .... 74
- Figura 3.25** - Difractograma obtido para o compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  recuperado do sistema catalítico de ODS após 5 ciclos de reutilização. .... 75
- Figura 3.26** - Micrografia obtida por SEM para a amostra de  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  recuperada do sistema catalítico de ODS após 5 ciclos de reutilização. Encontra-se também representada uma micrografia do material antes de ser aplicado como catalisador no sistema de ODS, para efeitos comparativos. .... 75
- Figura 3.27** - Resultados dos ensaios de ODS usando diversos catalisadores  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  sujeitos a TPSM até 400 °C, após uma hora de passo de oxidação. (Em cada uma das barras a cor mais clara representa o passo de extração e a coloração mais escura o passo oxidativo em ODS). .... 76
- Figura 3.28** - Resultados dos ensaios de reutilização usando  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{200}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{400}$  como catalisadores em ODS, durante 5 ciclos consecutivos. .... 77
- Figura 3.29** – Espectro vibracional obtido por FTIR-ATR do compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  após 5 ciclos consecutivos de ODS. Apresentam-se também espectros vibracionais do material pré-catálise e do POM para efeitos comparativos. .... 78
- Figura 3.30** – Padrões de difração do compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  após o 1º e 5º ciclos de reutilização em ODS. Os difratogramas obtidos para este material pré-catálise, e aquele obtido para o compósito base após 5 ciclos de reutilização são também representados, para efeitos de comparação. .... 79
- Figura 3.31** - Resultados dos ensaios de ODS recorrendo aos catalisadores  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  sujeitos a TPSM entre 500 e 600 °C, após decorrer uma hora de passo de oxidação. .... 79
- Figura 3.32** - Resultados dos testes de reutilização usando catalisadores  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  sujeitos a TPSM a 500, 550 e 600 °C, durante 5 ciclos consecutivos de ODS, após 1 h de reacção. .... 80
- Figura 3.33** - Espectros vibracionais obtidos para os compostos  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{600}$  após 5 ciclos consecutivos de ODS. O espectro vibracional do

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| compósito $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{300}$ após 5 ciclos de catálise é também representado, para efeitos comparativos. ....                                                                                                                                                                                                                        | 81 |
| <b>Figura 3.34</b> - Difratomogramas obtidos para os compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{550}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ após o 5º ciclo de reutilização em ODS. Encontram-se também representados os respetivos difratogramas pré-catálise, para efeitos comparativos. ...                                                         | 82 |
| <b>Figura 3.35</b> - Difratomogramas obtidos para os compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{300}$ , $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{550}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ após o 5º ciclo de reutilização em ODS, comparados com uma simulação do difratograma da sulfona de DBT, um dos produtos da reação de ODS no sistema utilizado. .... | 82 |
| <b>Figura 4.1</b> - Espectro de FTIR-ATR para o ZIF-67 preparado, representado no intervalo de 1800 a 400 $\text{cm}^{-1}$ . Encontram-se também representados os espectro obtidos para o ZIF-8 e para o 2-mlm, para efeitos comparativos. ....                                                                                                        | 90 |
| <b>Figura 4.2</b> - Representação do difratograma do ZIF-67 e correspondência entre os picos de difração e respetivos índices de Miller. Para comparação, o padrão de difracção do ZIF-8 é também apresentado. ....                                                                                                                                    | 91 |
| <b>Figura 4.3</b> - Perfil termogravimétrico obtido para a amostra de ZIF-67, no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C. ....                                                                                                                                                                                                                      | 91 |
| <b>Figura 4.4</b> - Representação do espectro de EDS e micrografias de SEM para o ZIF-67, obtidas com duas ampliações distintas. Para comparação a micrografia do ZIF-8 é também apresentada. ....                                                                                                                                                     | 92 |
| <b>Figura 4.5</b> - Representação do espectro de FTIR-ATR para a amostra de ZIF-67 obtida por TPSM a 300 °C, no intervalo 1800 - 400 $\text{cm}^{-1}$ . Encontra-se também representado o espectro do material de partida, para efeitos comparativos. ....                                                                                             | 93 |
| <b>Figura 4.6</b> - Representação do difratograma obtido para a amostra de ZIF-67 sujeita a TPSM a 300 °C. O difratograma obtido para a ZIF-67 é também representando, para efeitos de comparação. ....                                                                                                                                                | 94 |
| <b>Figura 4.7</b> - Perfil termogravimétrico do ZIF-67 <sub>300</sub> , em comparação com o do material base (ZIF-67), no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C. ....                                                                                                                                                                             | 94 |
| <b>Figura 4.8</b> - Espectro de EDS e micrografia obtida por SEM para o ZIF-67 <sub>300</sub> e do seu precursor (ZIF-67) para efeitos comparativos. ....                                                                                                                                                                                              | 95 |
| <b>Figura 4.9</b> - Perfis cinéticos obtidos após 4 horas de reação de ODS utilizando o ZIF-67 e o ZIF-67 <sub>300</sub> (linhas). Comparação da remoção de cada SCC pelo dois materiais após 4 horas do passo de oxidação (barras). ....                                                                                                              | 96 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura 4.10</b> - Representação do espectro de FTIR-ATR para o compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , no intervalo de 400 a $1800\text{ cm}^{-1}$ , acompanhado dos espectros do $\text{PMo}_{12}$ e do ZIF-67 para comparação. ....                                                                                                                         | 97  |
| <b>Figura 4.11</b> - Representação dos difratogramas do compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-6$ entre os ângulos de 5 e $30^\circ$ , bem como dos espectros do ZIF-67 e $\text{PMo}_{12}$ (obtido por simulação a partir da estrutura de cristal único) para comparação. ....                                                                                       | 98  |
| <b>Figura 4.12</b> - Perfis termogravimétricos do compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , do $\text{PMo}_{12}$ e do ZIF-67, estes dois últimos para efeitos de comparação, no intervalo de temperatura entre 25 e $600\text{ }^\circ\text{C}$ .....                                                                                                               | 99  |
| <b>Figura 4.13</b> - Espectro de EDS e micrografias obtidas por SEM para o $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , bem como a micrografia do $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ para comparação. ....                                                                                                                                                                                 | 100 |
| <b>Figura 4.14</b> - Isotérmicas de adsorção /dessorção de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ para o compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ .....                                                                                                                                                                                                        | 100 |
| <b>Figura 4.15</b> - Representação dos espectros de FTIR-ATR do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_300$ e $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_300$ , no intervalo de 1800 a $400\text{ cm}^{-1}$ . O espectro do material de partida encontra-se também representado, para efeitos de comparação.....                                                                              | 102 |
| <b>Figura 4.16</b> - Representação dos difratogramas do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_300$ e $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_500$ , entre 5 e $30^\circ$ .....                                                                                                                                                                                 | 103 |
| <b>Figura 4.17</b> – Resultado da análise termogravimétrica ao compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_300$ . Encontra-se também representado o perfil de degradação térmica obtido para o compósito de partida, para efeitos de comparação. ....                                                                                                                  | 103 |
| <b>Figura 4.18</b> – Perfil cinético dos ensaios de ODS usando o catalisador $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , comparado com o obtido para o material de suporte nas mesmas condições (linhas), e representação da percentagem de remoção de cada SCC após 4 h de reação com os dois materiais (barras). ....                                                        | 105 |
| <b>Figura 4.19</b> – Perfil cinético dos ensaios de ODS recorrendo aos catalisadores $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_300$ e $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_500$ , comparados com o obtido para o material de partida nas mesmas condições (linhas), Percentagem de remoção de cada SCC após 4 horas de reação usando cada um dos materiais (representação em barras). .... | 106 |
| <b>Figura 4.20</b> Resultados dos ensaios de reutilização do compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67\_500$ durante 5 ciclos consecutivos de ODS (1 hora de reacção em cada ciclo). ....                                                                                                                                                                             | 107 |
| <b>Figura 4.21</b> - Comparação da remoção de cada SCC entre o 1º e 5º ciclo de ODS, utilizando o compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ .....                                                                                                                                                                                                                    | 107 |

- Figura 5.1** – Ilustração das estruturas de MOFs bimetálicos com distribuição homogênea (direita) ou arranjo *core-shell* (esquerda). (Adaptado da referência <sup>4</sup>) ... 116
- Figura 5.2** - Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@\text{Cu-ZIF-8}$ , apresentado no intervalo  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ ..... 117
- Figura 5.3** – Difratograma obtido por PXRD para o compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{Cu-ZIF-8}$ , representado entre  $5$  e  $30^\circ$ . Encontra-se também representado o difratograma do  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  (capítulo 3), para efeitos comparativos..... 117
- Figura 5.4** - Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{ZIF-67}$  preparada, apresentado no intervalo  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ . ..... 118
- Figura 5.5** - Representação do difratograma obtido para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{ZIF-67}$  entre  $5$  e  $30^\circ$ . O difratograma obtido para o compósito de partida é também representando, para efeitos de comparação. .... 119
- Figura 5.6** – Ilustração do aumento da dimensão de poro do MOF SALEM-5 pela SALE com ligandos de maiores dimensões. (Adaptado da referência <sup>8</sup>) ..... 120
- Figura 5.7** – Ilustração do efeito do processo SALE, trocando o ligando 2-mlm por mlm no ZIF-8. (Adaptado da referência <sup>10</sup>) ..... 120
- Figura 5.8** – Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@\text{SALE\_ZIF-8}$  preparada, apresentado no intervalo  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , e do ligando Im. .... 121
- Figura 5.9** - Representação do difratograma obtido para a amostras de  $\text{PMo}_{12}@\text{SALE\_ZIF-8}$  entre  $5$  e  $30^\circ$ . O difratograma obtido para o compósito de partida e um difratograma obtido por uma simulação de estrutura de cristal único do POM são também representandos, para efeitos de comparação. .... 122
- Figura 6.1** – Fotografias da unidade de controlo e câmara de forno do equipamento utilizado para a modificação térmica dos materiais preparados. .... 130
- Figura 6.2** - Representação esquemática do sistema de ODS utilizado nos ensaios de catálise. Adaptado da referência<sup>5</sup>. .... 131
- Figura A1.1** – Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras ZIF-8\_100, ZIF-8\_200 e ZIF-8\_500. A micrografia e espetro EDS do material de partida, ZIF-8, é também apresentada, para efeitos comparativos..... 140

|                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figura A1.2</b> – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C obtidas para a amostra de ZIF-8_200 .....                                                                                                                                             | 141 |
| <b>Figura A2.1</b> – Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras de PMo12@ZIF-8_100 e PMo12@ZIF-8_300. Encontram-se também representados o espectro EDS e uma micrografia obtida para o compósito de partida, PMo12@ZIF-8, para efeitos comparativos. .... | 142 |
| <b>Figura A2.2</b> – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a -196 °C obtidas para as amostras PMo <sub>12</sub> @ZIF-8_200, PMo <sub>12</sub> @ZIF-8_300 e PMo <sub>12</sub> @ZIF-8_400 .....                                                              | 142 |
| <b>Figura A3.1</b> - Representação dos espectros de FTIR-ATR para as amostras de ZIF-67 obtidas por TPSM a 100 e 200 °C, no intervalo 1800 - 400 cm <sup>-1</sup> . Encontra-se também representado o espectro do material de partida, para efeitos comparativos.....    | 143 |
| <b>Figura A3.2</b> - Representação dos difratogramas obtidos para as amostras de ZIF-67 sujeitas a TPSM a 100 e 200 °C. O difratograma obtido para a ZIF-67 é também representando, para efeitos de comparação.....                                                      | 144 |
| <b>Figura A3.3</b> - Perfil termogravimétrico do ZIF-67_200, em comparação com o do material base (ZIF-67), no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C.....                                                                                                           | 144 |
| <b>Figura A3.4</b> - Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras de ZIF-67_100 e ZIF-67_200. Encontram-se também representados o espectro EDS e uma micrografia obtida para o material de partida, ZIF-67, para efeitos comparativos. ....                 | 145 |
| <b>Figura A4.1</b> – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> para as amostras de PMo12@ZIF-67 obtidas por TPSM a 300 (esquerda) e 500 °C (direita).....                                                                                                      | 145 |



## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabela 1.1</b> – SCCs derivados do tiofeno presentes em combustíveis. ....                                                                                                                                                                                                      | 3   |
| <b>Tabela 3.1</b> - Correspondência entre a posição e tipo de vibração para o espectro de infravermelho da ZIF-8.....                                                                                                                                                              | 52  |
| <b>Tabela 3.2</b> – Características texturais do ZIF-8 preparado, obtidas através das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto. ....                                                                                                                                             | 54  |
| <b>Tabela 3.3</b> - Resumo das características texturais do composto $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , obtidas pelas isotérmicas de adsorção e dessorção de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....                                                                            | 65  |
| <b>Tabela 3.4</b> - Características texturais dos compostos $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ obtida por TPSM entre $200$ e $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e do $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ base para comparação, obtidas através das isotérmicas de adsorção / dessorção de azoto. ....        | 71  |
| <b>Tabela 3.5</b> - Quantificação da concentração de Mo nos materiais compostos sujeitas a TPSM, obtida por ICP-OES. Apresenta-se também a quantificação no composto base, para efeitos comparativos. ....                                                                         | 71  |
| <b>Tabela 4.1</b> - Correspondência entre a posição das bandas e tipo de vibração do espectro de infravermelho do ZIF-67.....                                                                                                                                                      | 90  |
| <b>Tabela 4.2</b> - Resumo das características texturais do composto $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , obtidas pelas isotérmicas de adsorção /dessorção de $\text{N}_2$ a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....                                                                           | 100 |
| <b>Tabela 4.3</b> – Resumo das características texturais obtidas por adsorção de $\text{N}_2$ para o composto $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ e respetivos derivados TPSM a $300$ e $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ....                                                                  | 104 |
| <b>Tabela A1.1</b> - Características texturais do ZIF-8 obtido por TPSM a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , obtidas através das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto. São também apresentadas as características texturais do ZIF-8 preparado, para efeitos de comparação..... | 141 |





## Lista de Abreviaturas

|                     |                                                                                            |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1-BT                | 1-benzotiofeno                                                                             |
| 2-mlm               | 2-metilimidazol                                                                            |
| 4-MDBT              | 4-metildibenzotiofeno                                                                      |
| 4,6-DMDBT           | 4,6-dimetildibenzotiofeno                                                                  |
| bmlmPF <sub>6</sub> | hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol                                               |
| DBT                 | dibenzotiofeno                                                                             |
| DMSO                | dimetilsulfóxido                                                                           |
| EDS                 | espectroscopia de energia dispersiva de raio-X                                             |
| FTIR-ATR            | espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier por refletância total atenuada |
| GC                  | cromatografia gasosa                                                                       |
| HDS                 | hidrodessulfurização                                                                       |
| ICP-OES             | espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente                          |
| Im                  | imidazol                                                                                   |
| MeCN                | acetonitrilo                                                                               |
| MeOH                | metanol                                                                                    |
| MOF                 | rede metalo-orgânicas, <i>metal-organic framework</i>                                      |
| OM                  | óleo modelo                                                                                |
| ODS                 | dessulfurização oxidativa, <i>oxidative desulfurization</i>                                |
| PEG                 | polietilenoglicol                                                                          |
| POM                 | polioxometalato                                                                            |
| ppm                 | partes por milhão                                                                          |
| PSM                 | modificação pós-síntese, <i>post synthetic modification</i>                                |
| PXRD                | difração de raio-X de pós                                                                  |
| SALE                | troca de ligando assistida por solvente, <i>solvent assisted linker exchange</i>           |
| SCC                 | composto refratário de enxofre, <i>sulfur containing compound</i>                          |
| S <sub>BET</sub>    | área de superfície BET                                                                     |
| SBU                 | unidade de construção secundária, <i>secondary building unit</i>                           |
| SEM                 | microscopia eletrónica de varrimento                                                       |
| TBA                 | cloreto de tetrabutylamónio                                                                |
| TBP                 | cloreto de tetrabutylfosfónio                                                              |
| TGA                 | análise termogravimétrica                                                                  |
| TPSM                | modificação térmica pós-síntese, <i>thermal post-synthetic modification</i>                |
| ZIF                 | redes imidazolato-zeolíticas, <i>zeolitic imidazolate framework</i>                        |



# 1. Enquadramento Científico

*“Sulfur pollution (...) is extreme, but new chemistry could clean it up.” Anton Alexandrovich Toutov em **phys.org**, 2019*

## Índice

|                                                     |    |
|-----------------------------------------------------|----|
| 1. Enquadramento Científico.....                    | 1  |
| Resumo.....                                         | 2  |
| 1.1 Enxofre Como Poluente Atmosférico.....          | 3  |
| 1.2 Catálise Sustentável.....                       | 4  |
| 1.2.1 O Processo Catalítico .....                   | 5  |
| 1.2.2 Processos Catalíticos de Dessulfurização..... | 7  |
| 1.3 Design Racional de Catalisadores.....           | 8  |
| 1.3.1 Polímeros de Coordenação .....                | 10 |
| 1.3.2 Redes Metalo-Orgânicas .....                  | 14 |
| 1.3.3 Potencial dos MOFs em Catálise .....          | 19 |
| 1.3.4 Catalisadores Derivados de MOFs.....          | 21 |
| 1.3.5 MOFs com Estruturas Zeolíticas .....          | 25 |
| 1.4 Objetivos do Trabalho .....                     | 28 |
| 1.5 Referências Bibliográficas .....                | 29 |

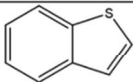
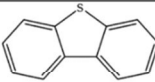
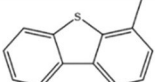
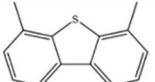
## Resumo

Neste capítulo são introduzidos os conceitos-chave para melhor compreensão do trabalho desenvolvido durante o projeto de investigação no âmbito desta dissertação do Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. É exposta a problemática da emissão de enxofre para a atmosfera, resultante da combustão de combustíveis fósseis, e os processos catalíticos são apresentados como alternativas sustentáveis para a remoção destas espécies poluentes. São, também, apresentadas diferentes estratégias de preparação de catalisadores heterogêneos, e as redes metalo-orgânicas (MOFs), particularmente as que possuem estruturas zeolíticas, são descritas como potenciais materiais para esta finalidade.

## 1.1 Enxofre como Poluente Atmosférico

Apesar da recente adoção à escala mundial de métodos sustentáveis de produção de energia, a queima de combustíveis fósseis continua a ser a principal fonte energética no planeta, com o petróleo a contribuir com cerca de 50% da energia proveniente de fontes fósseis<sup>1</sup>. A combustão destes materiais resulta, em graves consequências a nível ambiental, como as chuvas ácidas, derivadas da reação entre a água presente na atmosfera e os óxidos de enxofre resultantes desse processo, para além de outros problemas a nível de poluição das águas, agravamento acentuado das alterações climáticas, aumento da instabilidade ecológica e impactos negativos na biosfera<sup>2</sup>. Além disso, do ponto de vista da produção industrial de combustíveis, a presença de compostos refratários de enxofre (SCCs, *sulfur containing compounds*), como mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos, é também totalmente indesejada. Estas espécies, encontradas no petróleo, podem desativar os catalisadores utilizados no processo de refinação e provocar corrosão dos equipamentos. Entre os SCCs encontrados mais frequentemente em combustíveis, e mais difíceis de remover, destacam-se alguns derivados do tiofeno (benzotiofeno, dibenzotiofeno, 4-metildibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno) ilustrados na tabela 1.1.

Tabela 1.1 – SCCs derivados do tiofeno presentes em combustíveis.

| SCC                                   | Estrutura Molecular                                                                 | Massa Molecular/g·mol <sup>-1</sup> | Dimensões       |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|
| Benzotiofeno (1-BT)                   |  | 134,20                              | 5,63 Å x 7,43 Å |
| Dibenzotiofeno (DBT)                  |  | 184,26                              | 6,07 Å x 9,81 Å |
| 4-Metildibenzotiofeno (4-MDBT)        |  | 198,28                              | 6,01 Å x 9,82 Å |
| 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) |  | 212,31                              | 6,26 Å x 9,80 Å |

A crescente e emergente necessidade de proteção ambiental tem originado a elaboração e aprovação de legislação que visa limitar o conteúdo em enxofre dos combustíveis comercializados, materializando-se assim a diretiva 2009/30/EC<sup>3</sup> da União Europeia, que definiu um limite de 10 ppm de enxofre para gasolina e gasóleo comercial (denominados combustíveis livres de enxofre, *sulfur free fuels*). Esta legislação, associada aos supramencionados efeitos nefastos da presença de enxofre nos

equipamentos industriais das refinarias, tem aumentado a necessidade do desenvolvimento de métodos sustentáveis para a remoção destas espécies, com o objetivo de promover uma maior sustentabilidade ambiental na indústria petrolífera. Actualmente, os processos catalíticos apresentam-se como as alternativas com maior potencial de aplicabilidade industrial, devido à sua capacidade de produzir *sulfur free fuels* em condições sustentáveis e com uma boa relação custo/benefício.

## 1.2 Catálise Sustentável

A primeira definição adequada de catálise foi introduzida por Ostwald em 1894, tendo escrito que a catálise é “a aceleração de uma reação química lenta pela presença de uma material alheio à reação”<sup>4</sup>. Actualmente, a definição está consideravelmente mais desenvolvida, e os catalisadores são reconhecidos como espécies que, não fazendo parte dos reagentes ou produtos de uma reação química, promovem um caminho de reação alternativo, com energia de ativação inferior (mais favorável), através da criação de passos intermédios<sup>5</sup>, acelerando a reação, conforme ilustrado na Figura 1.1.

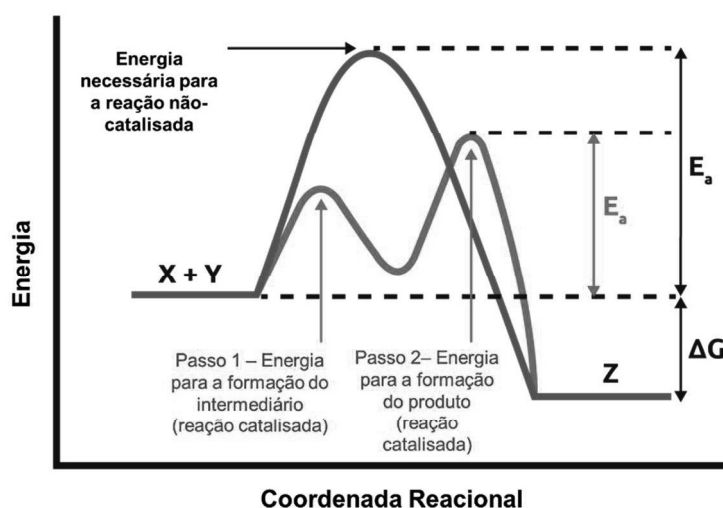
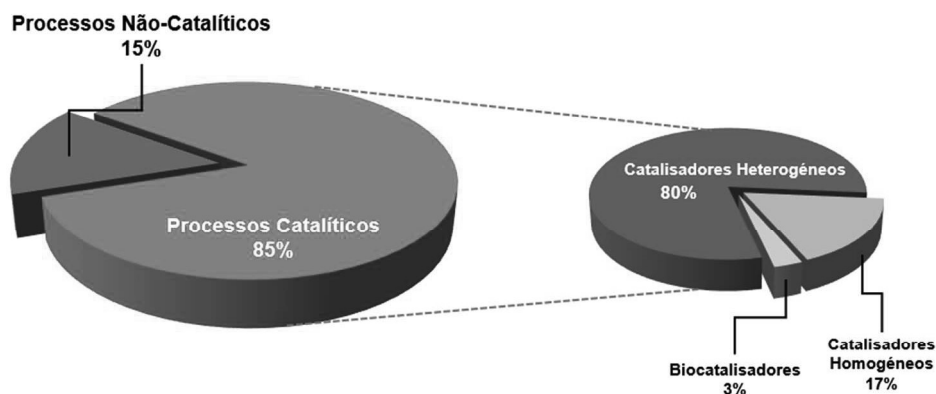


Figura 1.1 Ilustração da diminuição da energia de ativação de uma dada reação por um catalisador.

Esta formação de uma espécie intermediária é, normalmente, reversível e cíclica, o que significa que o catalisador não é consumido e pode ser reutilizado. Posto tudo isto conclui-se, então, que a catálise é um fenómeno puramente cinético, que visa reduzir energias de ativação e acelerar reações, não alterando o seu equilíbrio. Consequentemente, e devido a estas características, a catálise é então uma ferramenta

fundamental da indústria química, estando presente em cerca de 85% dos processos industriais (Figura 1.2)<sup>6</sup>, desde a química fina ou farmacêutica, até à petroquímica e ao tratamento de poluentes, e foi considerada por Paul Anastas e John Warner como o 9º dos 12 postulados da química verde, exaltando até a sua superioridade à utilização de reagentes em proporções estequiométricas<sup>7</sup>.



**Figura 1.2** - Repartição dos diferentes tipos de processos catalíticos utilizados efetivamente em contexto industrial. As vantagens inerentes à catálise heterogênea tornam-na especialmente apetecível neste meio.

### 1.2.1 O Processo Catalítico

Os catalisadores podem ser encontrados sob várias formas: átomos, moléculas, enzimas ou zeólitos são alguns exemplos. A natureza dos processos catalíticos é distinguida pela fase em que atua o catalisador, classificando-se como homogêneo quando este atua na mesma fase da reação (tipicamente catalisadores líquidos), ou heterogêneo se a reação química e o catalisador se identificam em fases diferentes (tipicamente sólidos). Exemplos de catálise homogênea incluem a catálise ácida, organometálica ou enzimática<sup>14</sup>. A catálise homogênea tem como principais vantagens a sua atividade e seletividade, geralmente superiores à dos seus equivalentes heterogêneos. Apesar destas vantagens, a possível decomposição a temperaturas elevadas e dificuldade de recuperação do catalisador do meio reacional tornam a sua utilização a nível industrial menos apelativa. A catálise heterogênea, por outro lado, tende a sacrificar parcialmente a atividade e seletividade com o objetivo de promover maior resistência do catalisador às condições de reação, aumentando o seu potencial de reutilização e reciclagem. Durante as últimas décadas, os materiais porosos, com elevadas áreas superficiais, têm recebido considerável atenção devido à sua capacidade de interação com os substratos não só à superfície do material, mas também nos seus poros. Os locais de maior importância num catalisador heterogêneo

são os chamados centros ativos, localizados na superfície e poros do material, onde os reagentes são adsorvidos e onde a reação efetivamente ocorre. Estes locais atuam como reatores à escala nanoscópica<sup>15</sup>. Durante uma reação catalítica heterogênea, os reagentes e produtos são sujeitos tipicamente a sete passos sobre o catalisador (Figura 1.3)<sup>16</sup>.

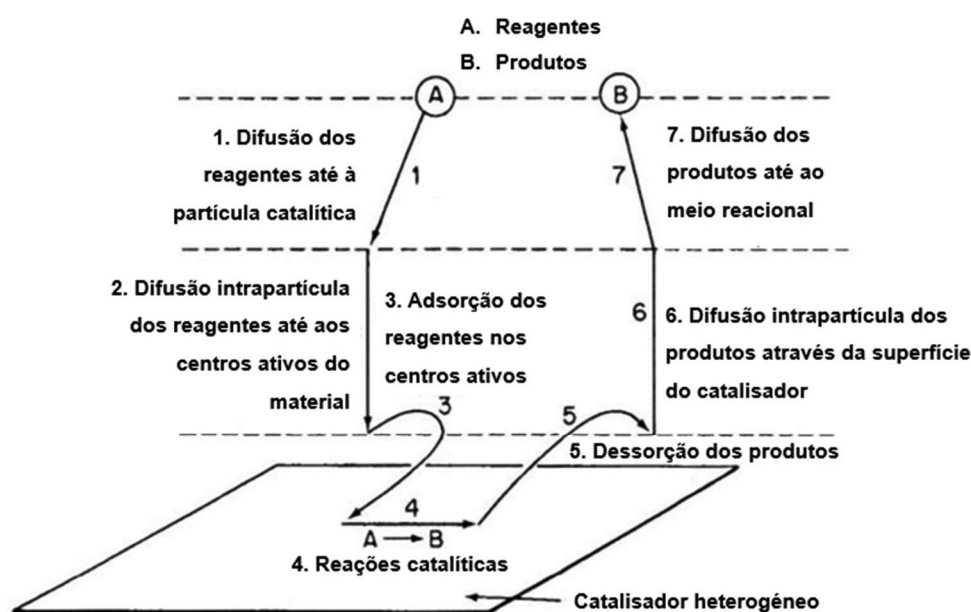


Figura 1.3 – Ilustração do processo típico da reação de catálise heterogênea.

A catálise propriamente dita inicia-se com a adsorção dos substratos à superfície do catalisador, podendo distinguir-se entre adsorção física, em que a interação entre as moléculas e o catalisador é fraca e dominada por forças de van der Waals e outras forças dispersivas, e adsorção química, na qual as moléculas de substrato se ligam quimicamente à superfície do catalisador. Qualquer molécula que interaja com a superfície do catalisador é sujeita, inicialmente, a adsorção de natureza física. Aquando da aproximação aos centros ativos, a formação de ligações químicas entre os substratos e o catalisador leva ao enfraquecimento das suas ligações e, conseqüentemente, à sua ativação. Após a formação dos produtos, estes libertam-se da superfície do catalisador e retornam ao meio por difusão, disponibilizando os centros ativos para novas reações<sup>17</sup>. Este método de ação dos catalisadores heterogêneos leva, naturalmente, à necessidade de determinadas características para que um material possa ser considerado um catalisador eficiente. Um catalisador deve exibir propriedades adequadas de área superficial e volume de poro, possuir boa seletividade e atividade, reduzir a formação de produtos secundários indesejados, permitir o acesso dos substratos aos centros ativos, e ser estável nas condições do meio reacional, permitindo



a sua recuperação e reutilização em ciclos catalíticos subsequentes com perda mínima de atividade. Considerando todas estas características existe, então, a necessidade de o *design* de um catalisador ser adaptado à reação onde este será aplicado, levando a uma colaboração intrínseca entre vários ramos da química e da ciência de materiais. Esta filosofia de *design* pode, naturalmente, ser aplicada à preparação racional de catalisadores para ODS.

### 1.2.2 Processos Catalíticos de Dessulfurização

A hidrodessulfurização (HDS) é, atualmente, o processo catalítico de remoção de SCCs mais utilizado em contexto industrial<sup>8</sup>. Este processo é utilizado para remover enxofre do crude nas refinarias, convertendo os SCCs em sulfureto de hidrogénio através da injeção de hidrogénio gasoso a elevadas pressões (150-3000 psi) e temperaturas (290-455 °C), na presença de catalisadores de metais de transição (Ni, Co ou Mo), como CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O sulfureto de hidrogénio produzido por este processo é depois convertido em enxofre elementar<sup>9</sup>. No entanto, as condições catalíticas deste processo são de sustentabilidade questionável e, apesar da sua eficiência na remoção de compostos como os tiofenos, a eficiência na remoção de compostos heterocíclicos, mais refratários, é reduzida, maioritariamente devido a impedimentos estereoquímicos. Por tudo isto, o método HDS sofre globalmente de eficiência limitada e é muito dispendioso<sup>10</sup>. Assim, têm sido desenvolvidos vários métodos alternativos/complementares à HDS, tais como biodessulfurização<sup>11</sup>, adsorção seletiva<sup>12</sup>, ou dessulfurização oxidativa catalítica (ODS). Este último tem recebido particular atenção como uma alternativa particularmente interessante, devido às condições moderadas de reação, com temperaturas e pressões baixas (muito inferiores à HDS), para além da superior seletividade para compostos aromáticos, associadas ao benefício de não requerer a utilização de hidrogénio, perigoso e dispendioso. A forte afinidade do oxigénio pelo enxofre e o potencial de oxidação inferior dos SCCs em comparação com os hidrocarbonetos promove a sua oxidação seletiva sem danificar significativamente as propriedades dos combustíveis. A facilidade da separação dos produtos de oxidação, sulfonas e sulfóxidos, devido à súbita alteração de polaridade dos compostos após a ODS é também um benefício deste método. Os produtos de oxidação podem ser separados dos hidrocarbonetos através de extração líquido-líquido, adsorção ou destilação. Na extração líquido-líquido, são utilizados solventes polares para extrair as sulfonas dos óleos/combustíveis, apolares. A escolha de um oxidante adequado ao processo é também essencial quando se trata de assegurar sua sustentabilidade.

Apesar da lista de oxidantes historicamente utilizados no processo abranger espécies como ozono, ou até oxigénio molecular, é aceite que o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) é um dos melhores oxidantes para ODS, devido à sua percentagem de oxigénio ativo, 47,1%, e à sua benignidade ambiental, já que o seu produto de decomposição, após doar um átomo de oxigénio, é a água. Além disso, é também um oxidante estável e seguro de armazenar a concentrações, temperaturas e pressões reduzidas<sup>13</sup>. O processo de ODS pode ser realizado pelos oxidantes sem a presença de um catalisador, requerendo, contudo condições reacionais mais extremas e resultando em taxas de extração reduzidas, enfatizando a necessidade da utilização de um catalisador com características adequadas ao processo. Assim, o elevado interesse no *design* direccionado de um catalisador para ser adaptado à reação onde será aplicado tem levado a uma colaboração intrínseca entre vários ramos da química e da ciência de materiais.

### 1.3 Design Racional de Catalisadores

A necessidade de adaptar um catalisador à reação onde este será utilizado leva à adoção de uma filosofia do seu *design* racional. Na verdade, a preparação de materiais com as características desejadas de porosidade, atividade e seletividade, é uma das bases da investigação que tem sido desenvolvida na área da catálise heterogénea.

A porosidade de um material é um dos aspectos mais estudados na ciência de materiais, e um dos parâmetros importantes na definição do seu desempenho catalítico. Geralmente, os materiais podem ser classificados em três categorias, quando considerado o diâmetro dos seus poros: microporoso, com poros < 2 nm, mesoporosos, com poros entre 2 e 50 nm, e macroporosos, com poros > 50 nm<sup>18</sup>. Os diferentes tipos de porosidade tendem a proporcionar interações distintas com as moléculas de adsorbato, e este parâmetro textural de um material pode ser determinado analisando as suas isotérmicas de adsorção. A IUPAC considera seis tipos diferentes de isotérmicas de adsorção, conforme ilustrado na Figura 1.4. O tipo I é característico de materiais microporosos, os tipos II, III e VI de materiais não-porosos e macroporosos e os tipos IV e V de materiais mesoporosos.

No âmbito da preparação de um material catalítico, a combinação de diferentes tipos de porosidade é desejável, utilizando os micro e/ou mesoporos para aumentar a área superficial do material, e os macroporos para facilitar o transporte de substratos através da estrutura de materiais de porosidade ordenada. Entre as classes de materiais

que possuem características de porosidade desejáveis para catálise heterogênea destacam-se os zeólitos, aluminosilicatos formados por unidades tetraédricas  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{Si}, \text{Al}$ ), dispostos em variados arranjos, resultando em estruturas porosas, conforme ilustrado na Figura 1.5.

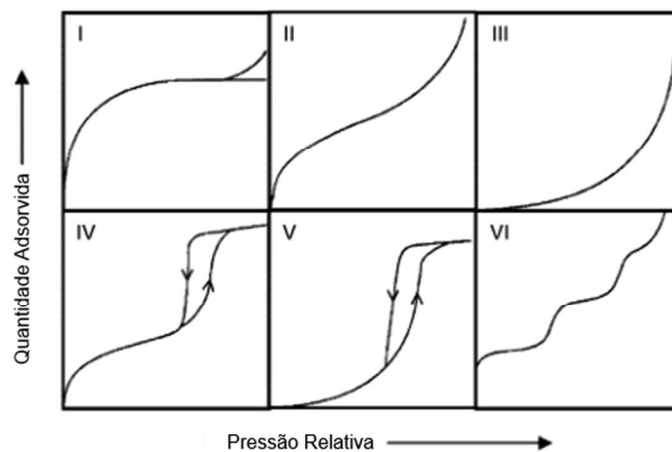


Figura 1.4 – Classificação IUPAC para os distintos tipos de isotérmicas de adsorção.

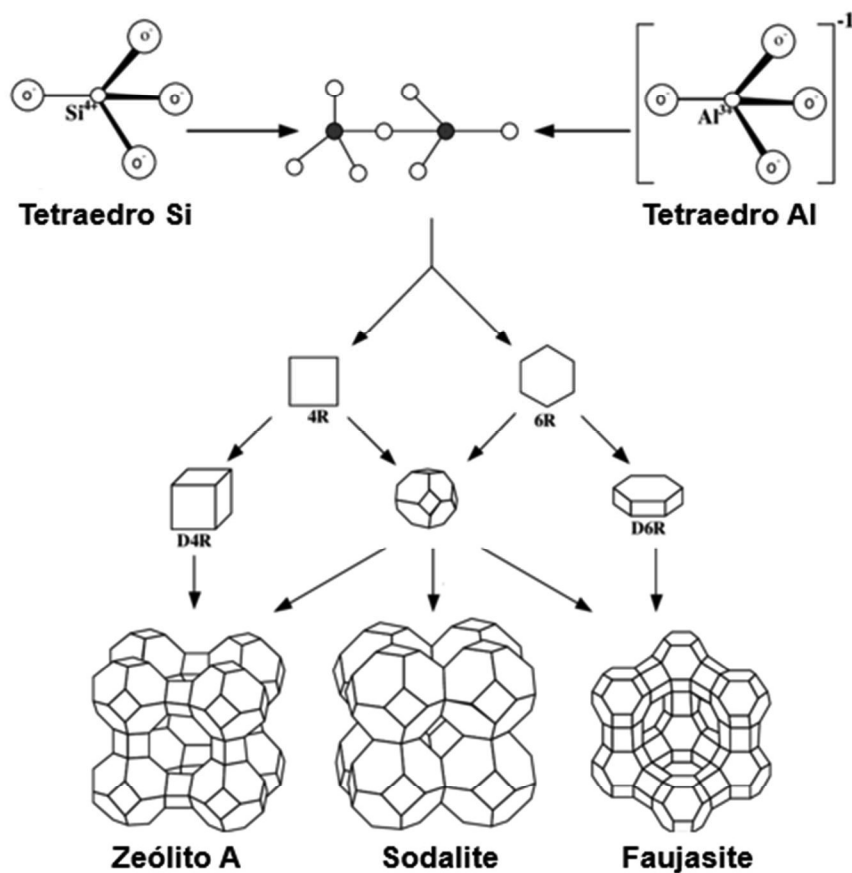


Figura 1.5 – Unidades estruturais e esquema de formação de algumas estruturas zeolíticas.

Atualmente, estão identificadas mais de 170 estruturas zeolíticas, com sistemas de poros distintos entre si, garantindo-lhes aplicação em áreas como a permuta iónica, separação de fluidos por adsorção ou catálise heterogénea<sup>19</sup>, em processos como isomerização, alquilação, epoxidação ou até em *cracking* de hidrocarbonetos. As suas redes de microporos bem-definidas são responsáveis pelo efeito de peneira molecular, permitindo a entrada de moléculas de dimensões reduzidas na rede e filtrando moléculas de dimensões superiores às suas janelas. Este efeito garante-lhes, naturalmente, características ajustáveis e desejáveis de seletividade para aplicações catalíticas. No entanto, uma estrutura definida unicamente por microporos não garante o sucesso de um processo catalítico, não só pelo supramencionado efeito peneira, que pode limitar a sua aplicação a reações que envolvam substratos de dimensões superiores, mas também porque a porosidade pode não ser, por si só, suficiente para assegurar a aplicabilidade de um material a um determinado processo. Com estes dois fatores em mente conclui-se, então, que a preparação racional de um catalisador ativo para ODS pode advir da incorporação de uma espécie ativa para esta reação, um catalisador homogéneo, num material de suporte com estrutura do tipo zeolítico, com porosidade ordenada e ajustada às dimensões dos SCCs, num processo conhecido como heterogeneização de um catalisador. Assim, a investigação subjacente ao desenvolvimento e aplicação de novos materiais de suporte, como por exemplo os polímeros de coordenação, tem sido uma área de grande atividade.

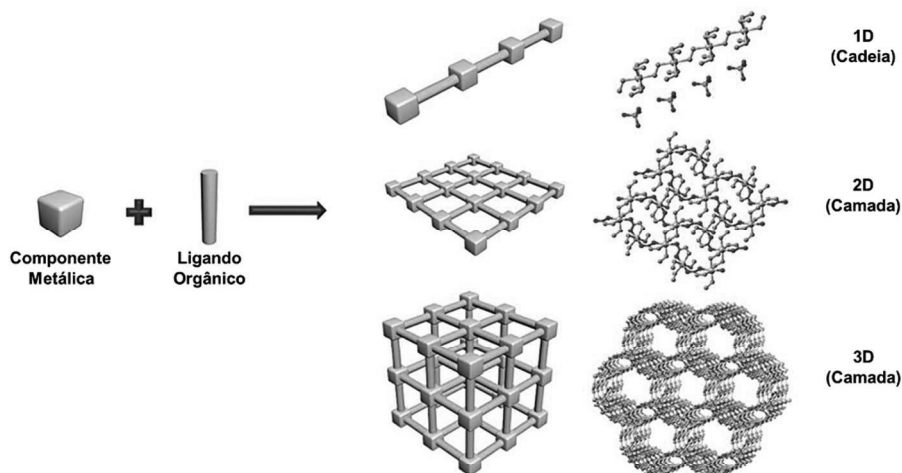
### 1.3.1 Polímeros de Coordenação

O campo dos materiais híbridos orgânico-inorgânico tem emergido, nas últimas décadas, como um dos campos de investigação mais promissores e com desenvolvimento mais célere na área da química de materiais.

Os polímeros de coordenação constituem uma classe de materiais híbridos, formados por uma extensa rede de iões ou *clusters* metálicos (quando constituídos por dois ou mais iões metálicos) coordenados com ligandos orgânicos multidentados. Estes materiais distinguem-se dos polímeros orgânicos ou inorgânicos “comuns” pelo facto de serem constituídos por estruturas infinitas unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D) (Figura 1.6), formadas por iões metálicos interligados por ligandos orgânicos, através de ligações de coordenação, que definem a rede<sup>20</sup>.

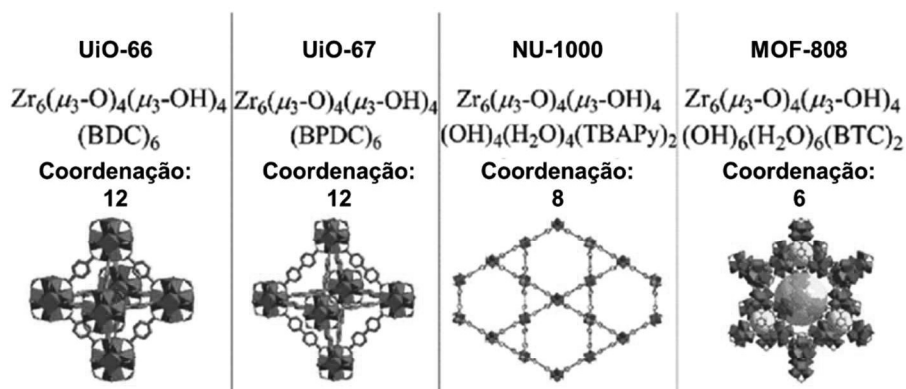
A dimensionalidade de um material é definida pelo tipo de ligações resultantes da interação entre os vários constituintes. Dependendo do número de coordenação e da

existência ou ausência de ligações de hidrogénio e/ou interações  $\pi$ - $\pi$ , podem ser obtidas estruturas 1D, 2D ou 3D.



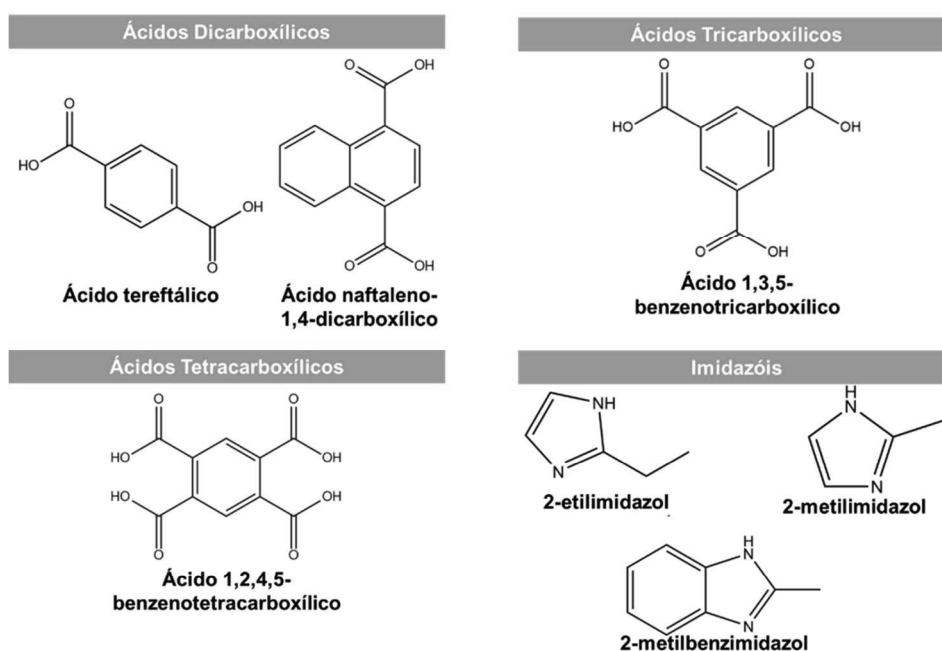
**Figura 1.6** – Representação esquemática da formação e dimensionalidade dos polímeros de coordenação.

As características mais importantes dos centros metálicos são os seus números de oxidação e geometrias de coordenação, utilizando-se frequentemente metais de transição na construção dos polímeros de coordenação<sup>21</sup>. Dependendo do metal ou cluster metálico e do seu estado de oxidação, é possível observar números de coordenação que variam entre 2 e 14, originando geometrias variadas (Figura 1.7). Na verdade, a diversidade estrutural destes materiais é facilmente compreendida quando se considera que a mesma combinação de componentes pode resultar em geometrias distintas, variando parâmetros reacionais como temperatura, pressão, ou solventes utilizados na sua preparação<sup>22</sup>.



**Figura 1.7** – Representação da influência da coordenação do cluster metálico na estrutura final de polímeros de zircónio. (Adaptado da referência<sup>23</sup>).

Além disso, o papel dos ligandos orgânicos (Figura 1.8) é fundamental, dada a variedade de moléculas disponíveis, sendo possível afinar a síntese quanto ao tipo e comprimento de ligação, ou à sua direccionalidade. O requerimento de ligandos, pelo menos, bidentados é também de elevada importância, já que são estes que permitem uma extensão infinita da rede<sup>24</sup>. Para além destes dois componentes principais, a presença de moléculas alheias à estrutura, ligandos de bloqueio, contra-aniões, ligandos não-coordenados ou a utilização de moléculas de *templating* podem ajudar a definir as estruturas e propriedades de um determinado polímero de coordenação<sup>25</sup>.

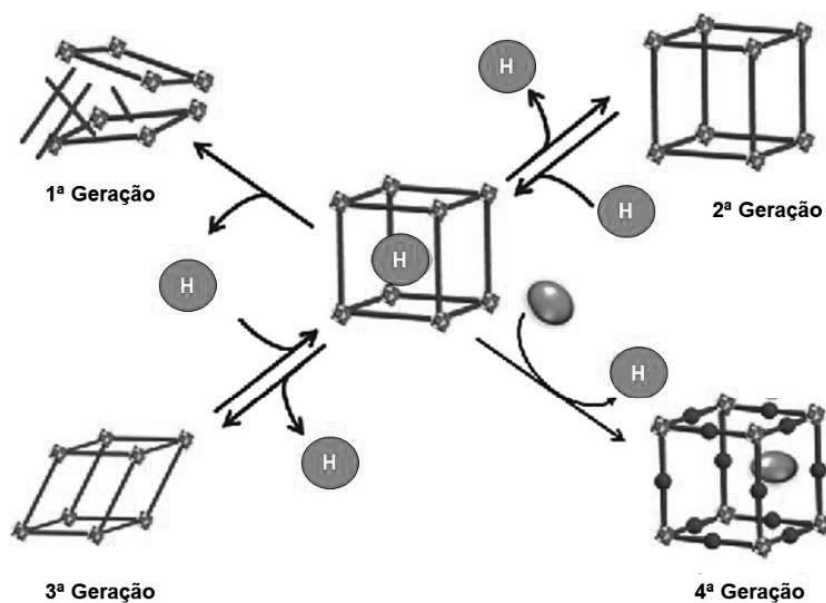


**Figura 1.8** – Ilustração de alguns ligandos utilizados na síntese de polímeros de coordenação. O requerimento de pelo menos dois locais de coordenação é evidenciado nestas moléculas.

O interesse na utilização de polímeros de coordenação para a heterogeneização de catalisadores homogêneos assenta, principalmente, na sua porosidade. Esta pode resultar da presença de cavidades pontuais adimensionais (0D), distribuídas pela estrutura, desconexas entre si e das outras cavidades, e que não permitem a mobilidade de moléculas entre si, canais (1D), cujas propriedades e dimensões podem ser afinadas utilizando diferentes ligandos orgânicos, camadas (2D), que permitem a incorporação de moléculas alheias à estrutura entre si, e/ou intersecções de canais (3D). Estes últimos ocorrem frequentemente em estruturas do tipo zeolítico, e resultam do cruzamento entre canais 1D proveniente de várias direcções. É de notar, no entanto, que o *horror vacui* se verifica também nos polímeros de coordenação, e, durante a síntese, as suas cavidades são normalmente preenchidas por moléculas de solvente e/ou contraíões<sup>25</sup>. Inicialmente, demonstrou-se que a remoção destas espécies alheias

à estrutura provocavam o seu colapso, mas, recentemente, é possível encontrar na literatura descrições de materiais com porosidade permanente, criando-se então uma distinção entre as gerações de polímeros de coordenação (Figura 1.9):

- 1ª Geração – materiais cuja porosidade e integridade estrutural depende da presença de moléculas alheias à estrutura. A remoção destas moléculas leva ao colapso da rede;
- 2ª Geração – materiais que apresentam estrutura rígida, resistente à saída das moléculas hóspede, atribuindo-lhes porosidade permanente;
- 3ª Geração – materiais de porosidade dinâmica, também apelidados de redes flexíveis, uma vez que apresentam redes flexíveis e dinâmicas, capazes de responder a estímulos externos<sup>26</sup>;
- 4ª Geração – materiais com tamanho e propriedades de poro modificáveis após a síntese do polímero de coordenação, recentemente proposta por Liu *et al.*<sup>27</sup>



**Figura 1.9** - Representação das diferentes gerações de polímeros de coordenação. H - Moléculas hóspede (adaptado da referência <sup>27</sup>).

As características referidas para os polímeros de coordenação tornam-nos, então, em excelentes candidatos para a preparação de catalisadores heterogéneos, particularmente para a heterogeneização de catalisadores homogéneos<sup>28</sup>. Uma classe de polímeros de coordenação porosos de especial interesse para este e outros fins são as redes metal-orgânicas, MOFs (do inglês *metal-organic frameworks*).

### 1.3.2 Redes Metalo-Orgânicas

A classe emergente dos materiais do tipo MOF, também denominados de Polímeros de Coordenação Porosos, é constituída por materiais de natureza cristalina e porosa, de segunda, terceira ou quarta geração, com redes infinitas 3D, resultantes da auto-montagem de estruturas por catiões ou *clusters* metálicos, interligados por ligandos orgânicos polidentados<sup>29</sup>. O interesse científico emergente nestes materiais justifica-se pela flexibilidade e variedade das suas estruturas, conforme representado na Figura 1.10, as quais podem ser ajustadas pela utilização de diferentes reagentes de partida, condições reacionais ou até de modificação pós-síntese, e pela sua potencialidade em diversas aplicações tecnológicas e industriais. Os MOFs situam-se como uma ponte entre os materiais micro- e mesoporosos, e possuem, geralmente, elevadas áreas superficiais BET (Brunauer-Emmett-Teller), tornando-os em candidatos ideais para aplicação em armazenamento de gases, conversão energética, libertação controlada de fármacos, sensores e, pelas suas características inerentes, como catalisadores heterogéneos<sup>21</sup>.

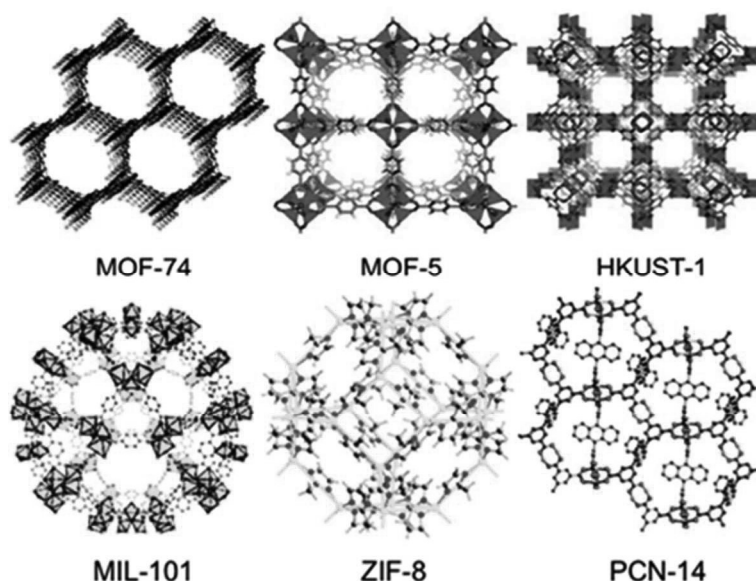
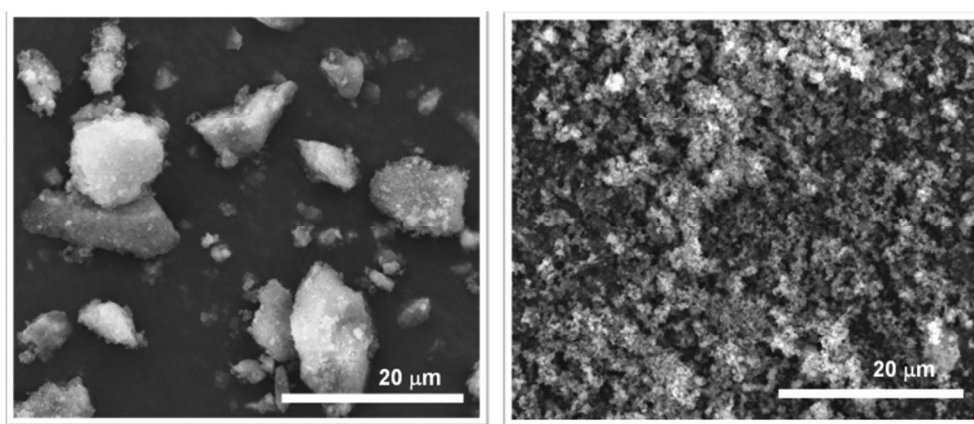


Figura 1.10 - Exemplificação da variedade estrutural encontrada nas diferentes famílias de MOFs.

Independentemente da propriedade e aplicabilidade desejada num determinado MOF, a sua síntese é, sempre, o primeiro passo de investigação. Os MOFs são, na grande maioria dos casos, preparados em solução<sup>30</sup>. Historicamente, emergiram duas estratégias principais de preparação destes materiais, algo independentemente uma da outra. Enquanto os químicos de coordenação se focavam na utilização de condições suaves na preparação de estruturas porosas, os químicos com conhecimentos na área



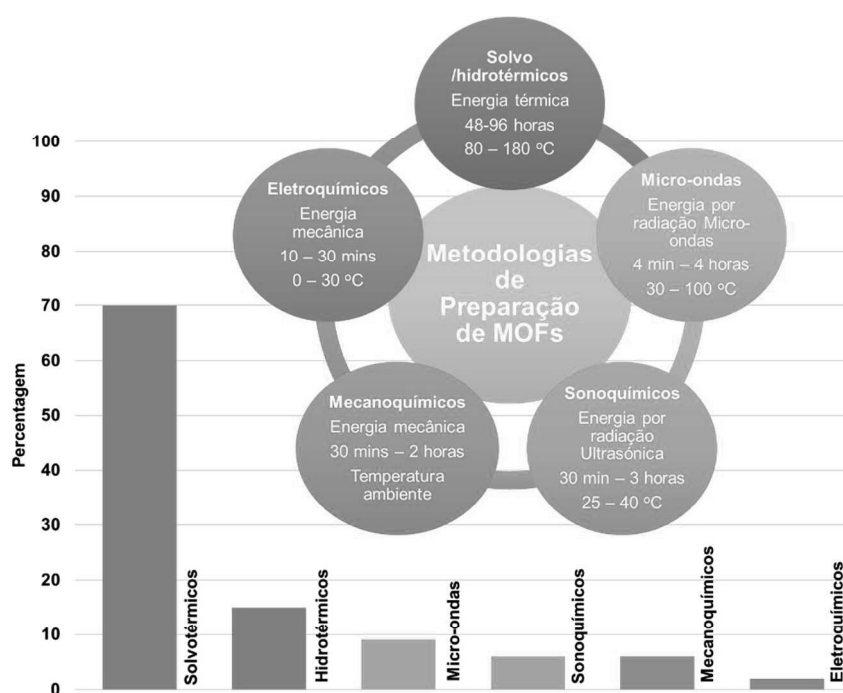
dos zeólitos investigavam a utilização de moléculas orgânicas, não só como moduladoras do crescimento da estrutura, mas também como parte integrante desta<sup>31</sup>. Este último grupo empregou os métodos de síntese hidro/solvotérmicos, onde os reagentes são selados em autoclaves e aquecidos a temperaturas superiores à do ponto de ebulição do solvente, potenciando a solubilidade dos precursores, promovendo a auto-montagem da estrutura, e permitindo algum controlo sobre a morfologia e a distribuição de tamanhos das partículas que se pretendem preparar. Este método de preparação resulta também em rendimentos elevados, e a cristalização lenta dos materiais promove a formação de cristais de morfologia regular. Tradicionalmente, os métodos de síntese hidro/solvotérmicos têm sido os mais utilizados na preparação de novos MOFs. No entanto, a exigência de equipamento específico (fornos e autoclaves) e a duração do processo de síntese, que se pode estender durante vários dias, são desvantagens consideráveis à sua utilização, promovendo a busca por métodos de preparação mais sustentáveis. Assim, recentemente, a síntese através de aquecimento por microondas tem recebido um crescente destaque<sup>32</sup>. Este método de aquecimento permite um aumento da velocidade de nucleação, resultando em diâmetros de partícula menores, como ilustrado na Figura 1.11, e na minimização dos tempos de preparação dos materiais, já que a sua ação assenta num rápido aquecimento da totalidade do volume de reação, em contraste com os métodos clássicos (hidro/solvotérmicos), que dependem da condução do calor através das paredes do vaso reacional.



**Figura 1.11** - Micrografias de alta resolução obtidas por SEM para amostras de UiO-66 preparadas por via solvotérmica (à esquerda) e por síntese assistida por microondas (à direita). (adaptado da referência<sup>33</sup>).

Os métodos sonoquímicos também têm sido empregues na preparação de MOFs, especialmente em caso de utilização de precursores de difícil dissolução, tirando partido da introdução altamente localizada de energia no sistema, devida à cavitação

provocada pelo colapso das bolhas de solvente<sup>34</sup>. Os métodos mecanoquímicos, como o *ball milling*, afiguram-se, também, como alternativas interessantes na preparação de MOFs, devido à possibilidade de efetuar sínteses em intervalos de tempo extremamente reduzidos, e sem a presença de qualquer solvente, promovendo a sustentabilidade do processo<sup>35</sup>. Em contraste com os métodos supracitados, a síntese de alguns MOFs pode também ser efetuada em condições suaves de pressão e temperatura, como procuravam os químicos de coordenação, em sistemas reacionais simples como gobelés ou outros recipientes de vidro, ajustando as concentrações das soluções precursoras, ou o pH do meio reacional<sup>36</sup>.

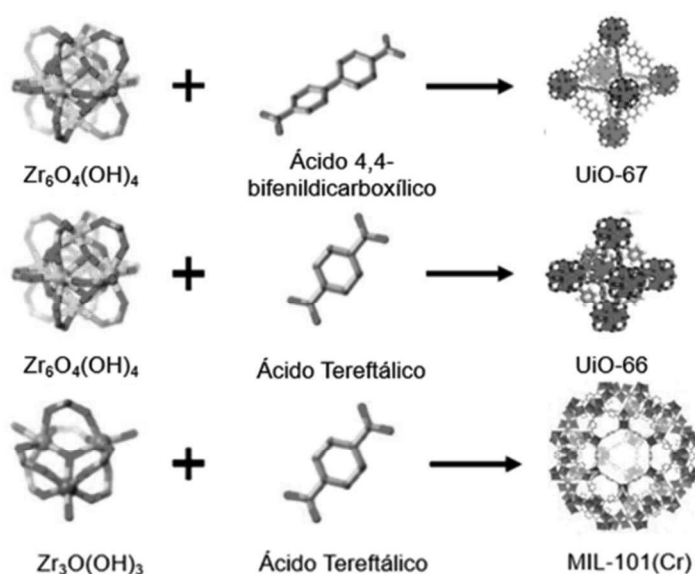


**Figura 1.12** – Distinção das diferentes metodologias de preparação de MOFs, e a frequência com que são reportadas na literatura. (Adaptado da referência <sup>37</sup>).

Independentemente do método de síntese utilizado na preparação dos MOFs, a presença de impurezas na rede cristalina deve ser sempre um fator a considerar, existindo, então, passos de purificação e ativação pós-síntese associados à utilização de MOFs. A purificação destes materiais é de especial importância antes da sua utilização como catalisadores, já que a presença de contaminações pode inibir a sua atividade catalítica, pelo bloqueio dos seus poros e, consequentemente, redução de capacidade adsortiva<sup>38</sup>. Estas impurezas são, normalmente, removidas por tratamentos utilizando lavagens com solventes sob aquecimentos moderados, seguidas de filtração ou por centrifugação. A ativação pós-síntese de um MOF, geralmente para remoção de moléculas de solvente presentes nos seus poros, é também uma exigência prévia à sua

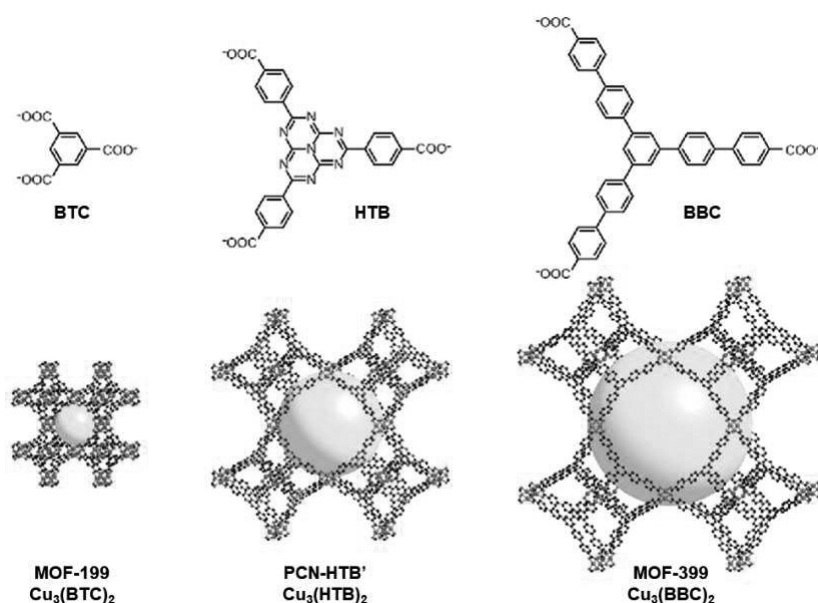
aplicação catalítica, com o objetivo de atingir o máximo de porosidade possível. Esta remoção é, normalmente, efetuada recorrendo a tratamentos térmicos a pressões e temperaturas moderadas, atendendo sempre às condições estruturais do MOF, de forma a assegurar a manutenção da sua integridade.

O interesse na preparação de MOFs assenta principalmente na possibilidade do seu *design* racional, sendo que uma abordagem emergente para este fim é a utilização de unidades de construção secundárias (SBUs, do inglês *secondary building units*), agregados moleculares poliatômicos, que conferem aos materiais estabilidade termodinâmica e química, pelas suas fortes ligações covalentes, e estabilidade mecânica, através do bloqueio das posições dos centros metálicos na rede<sup>39</sup>. Do ponto de vista estrutural, as SBUs funcionam como blocos de construção dos MOFs, cuja organização pela harmonização com os ligandos orgânicos define a estrutura final destes materiais<sup>40</sup>, que tendem a possuir graus de cristalinidade e porosidade superiores a outros polímeros de coordenação. Enquanto que as SBUs definem a estrutura “local” do MOF, as extensões entre estas por parte dos ligandos definem, por sua vez, a estrutura “global” do material, pelo que é necessário considerar parâmetros como os seus ângulos de ligação, comprimento e volume, quiralidade ou grupos funcionais<sup>41</sup>. Assim, a abordagem à preparação facilita um *design* racional da rede, permitindo *a priori* uma montagem conceptual da estrutura, e justifica, também, o extenso número de estruturas de MOFs reportadas na literatura, existindo inúmeras combinações possíveis de SBUs e ligandos orgânicos e até a possibilidade de usar diferentes SBUs ou ligandos orgânicos numa mesma rede.



**Figura 1.13** – Ilustração da possibilidade de preparação de diferentes MOFs variando a SBU ou o ligando orgânico. (Adaptado da referência <sup>42</sup>).

A escolha da combinação apropriada de SBUs e ligandos orgânicos é decisiva na definição dos volumes, formas e ambientes químicos dos poros destes materiais, um poderoso princípio conceptual que permite a adaptação do material à finalidade que se lhe destina.<sup>43</sup> A montagem de estruturas isoreticulares, materiais topologicamente semelhantes, mas com propriedades de poro e/ou superfície distintas, conforme ilustrado na Figura 1.14, é também possível, utilizando uma determinada SBU, em conjugação com ligandos análogos (maiores ou menores) e/ou funcionalizados de um determinado ligando orgânico.



**Figura 1.14** – Ilustração do princípio isoreticular, ou seja, a utilização de ligandos orgânicos de diferentes dimensões e funcionalizações permite a obtenção de materiais com topologias semelhantes, mas propriedades de poro distintas. (Adaptado da referência <sup>44</sup>).

Os ligandos orgânicos quelantes, com grupos funcionais coordenativos, como por exemplo os carboxilatos, continuam a merecer elevado destaque na preparação de MOFs, principalmente devido às suas propriedades de carga, neutralizando as cargas positivas das componentes metálicas e possibilitando a formação de estruturas de carga neutra, à sua capacidade quelante, que providencia rigidez e direccionalidade à estrutura, às suas fortes ligações com as SBUs, que fornecem estabilidade térmica, química e mecânica à estrutura, e à sua harmonização em materiais de geometria de coordenação e conectividade periódica e regular<sup>45</sup>. Grande parte dos ligandos orgânicos empregues na preparação de MOFs apresentam simetria elevada, e são constituídos por fragmentos hidrocarbonados insaturados, contribuindo, similarmente às fortes ligações com as SBUs, para a estabilidade da rede<sup>46</sup>. A utilização preferencial de ligandos rígidos, com sistemas conjugados ou anéis aromáticos, em detrimento de

moléculas orgânicas flexíveis, contribui também para a estabilidade da estrutura cristalina porosa, e assegura a manutenção desta aquando da remoção das moléculas hóspede durante os processos de purificação e ativação pós-síntese<sup>47</sup>.

As características estruturais dos MOFs e a possibilidade da sua adaptação a diferentes processos garante-lhes um elevado interesse no meio científico, tecnológico e industrial. A aplicação destas estruturas como adsorventes de poluentes emergentes em meio aquático tem recebido destaque recentemente, devido às suas capacidades de adsorção seletiva pelo efeito das dimensões e ambiente químico dos seus poros. Desde a primeira publicação que refere o potencial dos MOFs como adsorventes de poluentes corantes em meio aquoso, em 2010<sup>48</sup>, avanços consideráveis nesta aplicação têm sido registados, possibilitando a sua utilização na adsorção de diferentes tipos de tintas orgânicas<sup>49</sup>, produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais<sup>50</sup> e herbicidas/pesticidas<sup>51</sup>. As propriedades fundamentais de elevada porosidade, extensas áreas de superfície, estrutura adaptável e funcionalidade modificável dos MOFs, especificamente quando comparados com materiais como o carvão ativado, as sílicas e os zeólitos, tornam-nos, também, em candidatos a processos de armazenamento e separação de gases, particularmente na adsorção e separação de CO<sub>2</sub><sup>52</sup>. Atributos como a condutividade elétrica, magnetismo e luminescência destes materiais garantem-lhes, também, aplicabilidade como sensores. Os efeitos combinados de dinâmica de transporte de analitos dentro da estrutura do MOFs e de elevada capacidade adsorptiva destes materiais, proveniente das suas extensas áreas superficiais, tornam-nos particularmente sensíveis, reduzindo significativamente os limites analíticos de deteção de determinadas espécies orgânicas<sup>53</sup>. A utilização de nano-MOFs porosos em processos de libertação controlada de fármacos é também uma possibilidade, devido à sua capacidade de adsorver princípios ativos como ibuprofeno<sup>54</sup> ou agentes antivirais/anti-cancerígenos<sup>55</sup> nos seus poros. Os materiais do tipo MOF possuem, também, elevado potencial de aplicabilidade em processos de catálise heterogénea.

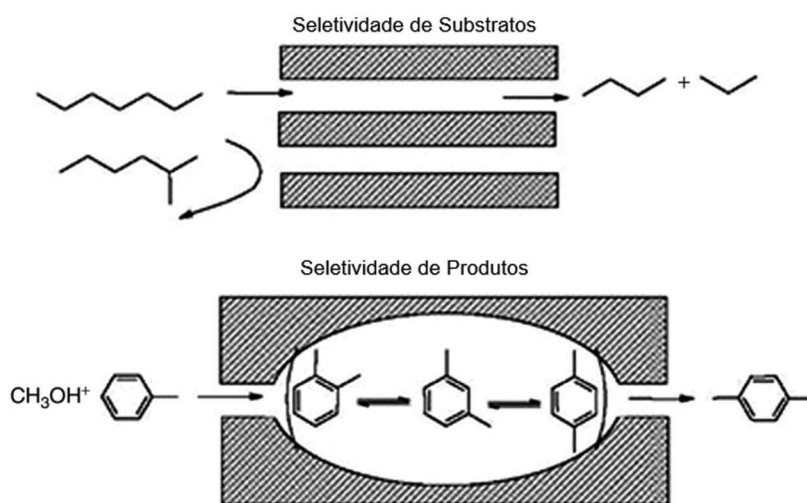
### 1.3.3 Potencial dos MOFs em Catálise

Atendendo às características previamente mencionadas para a preparação de catalisadores heterogéneos, é fácil perceber de onde surgiu o interesse na utilização de MOFs para este fim. Esta classe de materiais combina duas características altamente desejáveis para aplicações catalíticas: porosidade e cristalinidade (regularidade estrutural). As suas características de porosidade, previamente mencionadas, facilitam a difusão de substratos e o contacto interfacial com os centros ativos do material, e a

sua elevada cristalinidade permite um conhecimento mais concreto da localização de cada átomo presente na sua estrutura, bem como o seu número de coordenação e estado de oxidação, possibilitando o estabelecimento de relações entre a estrutura e a atividade dos seus locais catalíticos<sup>56</sup>. Simultaneamente, a cristalinidade dos MOFs permite estabelecer, também, a periodicidade e regularidade do tamanho e forma dos seus poros, analogamente a outros sólidos cristalinos como os zeólitos. A possibilidade de afinação (modificação controlada) de todas estas propriedades atribuem aos MOFs a capacidade de agirem como peneiros moleculares, e a sua estereoseletividade é, também, uma característica de elevada importância na sua aplicação como catalisadores heterogêneos. Os MOFs porosos possuem, então, três componentes principais que lhes podem conferir importância catalítica: a componente metálica, o ligando orgânico e o sistema poroso.

A atividade catalítica devida às componentes metálicas de determinados MOFs advém da sua capacidade de coordenar diretamente com os substratos e catalisar a sua transformação, através de uma expansão da esfera de coordenação do ião metálico, ou uma deslocalização reversível de um ligando lábil<sup>57</sup>. Quanto aos ligandos, estes podem conferir atividade catalítica a um MOF pela presença de grupos funcionais, requerendo, assim, a utilização de um ligando que possua um grupo funcional coordenativo, que se liga às componentes metálicas e assegura a estrutura do MOF, e um grupo funcional reativo, que confere as propriedades catalíticas ao material<sup>31</sup>. Nos casos em que a atividade catalítica de um MOF não advém da sua componente metálica, ou das funcionalidades dos seus ligandos orgânicos, as suas cavidades podem atuar como reatores nanométricos<sup>58,59</sup>, e/ou como o espaço físico onde espécies cataliticamente ativas são encapsuladas<sup>60-62</sup>. No primeiro caso, os poros do MOF atuam como vasos reacionais, e esta limitação do espaço de reação afeta o movimento das espécies envolvidas e a sua flexibilidade conformacional, bem como a interação entre si e com a estrutura do próprio MOF. É então evidente que o sistema poroso de um determinado MOF pode influenciar a seletividade de substratos, a velocidade de uma reação, ou a distribuição dos produtos gerados, quando comparando com a mesma reação a ocorrer no seio da solução na ausência do MOF (Figura 1.15). Esta influência do sistema poroso do MOF na velocidade e seletividade das reações pode advir de interações entre as moléculas de substrato adsorvidas nos poros e os constituintes do próprio MOF, ou da limitação conformacional e estereoquímica criada pelas dimensões das cavidades do material<sup>63</sup>. As características apresentadas tornaram, então, os MOFs em candidatos para aplicação como catalisadores heterogêneos em processos como a

desidratação de álcoois<sup>64</sup>, abertura de anel<sup>65</sup>, ciclização<sup>66</sup>, hidrólise<sup>67</sup>, oxidação<sup>68</sup>, esterificação<sup>69</sup> ou isomerização<sup>70</sup> de compostos orgânicos, entre outros.



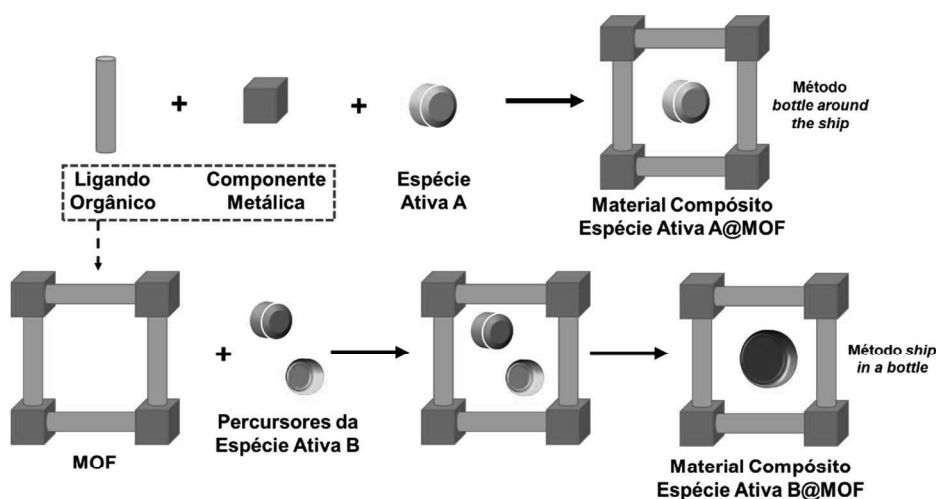
**Figura 1.15** – Ilustração da seletividade conferida pela presença de um MOF como catalisador de uma determinada reação (Adaptado da referência <sup>71</sup>).

Embora a literatura relativa a MOFs erga a esperança da sua aplicação em processos catalíticos a grande escala, a sua estabilidade limitada em condições operacionais extremas, e limitações à sua regeneração para ciclos catalíticos subsequentes, inibem o seu interesse no meio industrial. Consequentemente, é necessário o desenvolvimento de estratégias de preparação de catalisadores derivados de MOFs através da incorporação de espécies cataliticamente ativas, como os polioxometalatos (POMs, Capítulo 2) na sua estrutura, ou de modificações pós-síntese, que lhes incutam ainda mais características desejáveis para aplicação na indústria.

### 1.3.4 Catalisadores Derivados de MOFs

No caso da utilização de MOFs como matrizes de suporte para o encapsulamento de espécies ativas, o objetivo é conferir, ou aumentar, a sua atividade catalítica através da adição, idealmente permanente e irreversível, de catalisadores homogêneos para uma determinada reação. Para satisfazer esta condição é então necessário que as dimensões da espécie ativa a ser adicionada sejam inferiores às dos poros do MOF, mas superiores às dimensões das suas janelas (aberturas). Esta exigência sugere, então, que a utilização de MOFs com estruturas porosas 3D é a mais indicada para o encapsulamento de espécies ativas, devido à interseção de canais na rede. A necessidade de janelas inferiores às dimensões do material a encapsular

levanta, assim, a questão de como o inserir nas cavidades do material. Considerando que as espécies ativas são fisicamente incapazes de atravessar a abertura para o poro, são necessários métodos de encapsulamento específicos, conhecidos como *ship in a bottle* e *bottle around the ship*<sup>72</sup>. No primeiro, a preparação da espécie ativa decorre *in situ* dentro da estrutura do MOF, através da introdução dos seus precursores nos canais ou poros do material de suporte<sup>73,74</sup>. Este método apresenta, no entanto, sucesso variável e limitado, podendo ter resultados desde o encapsulamento de partículas de tamanho e distribuição homogênea nas cavidades do MOF até à deposição de partículas com distribuição de tamanho heterogênea à superfície deste. No método *bottle around the ship*, a preparação do MOF decorre na presença da espécie ativa, assegurando que a auto-montagem da rede ocorre em torno desta, retendo-a nos poros. Este método, tal como o método *ship in a bottle*, apresenta algumas limitações, nomeadamente os requerimentos de a espécie ativa apresentar estabilidade às condições de preparação do material de suporte, e de não perturbar a sua formação ou estrutura cristalina. A escolha do método a utilizar é regida pelas propriedades do material de suporte, e da espécie a ser encapsulada. Comummente, a preparação *ship in a bottle* é indicada nos casos em que a preparação da espécie ativa é relativamente simples, requer poucos passos reacionais e beneficia da elevada concentração de precursores nos poros do material de suporte, como é o caso das nanopartículas metálicas ou óxidos metálicos. Por outro lado, a preparação *bottle around the ship* deve ser empregue quando a espécie ativa é intrinsecamente estável, mas de difícil preparação, como é o caso dos polioxometalatos (POMs).



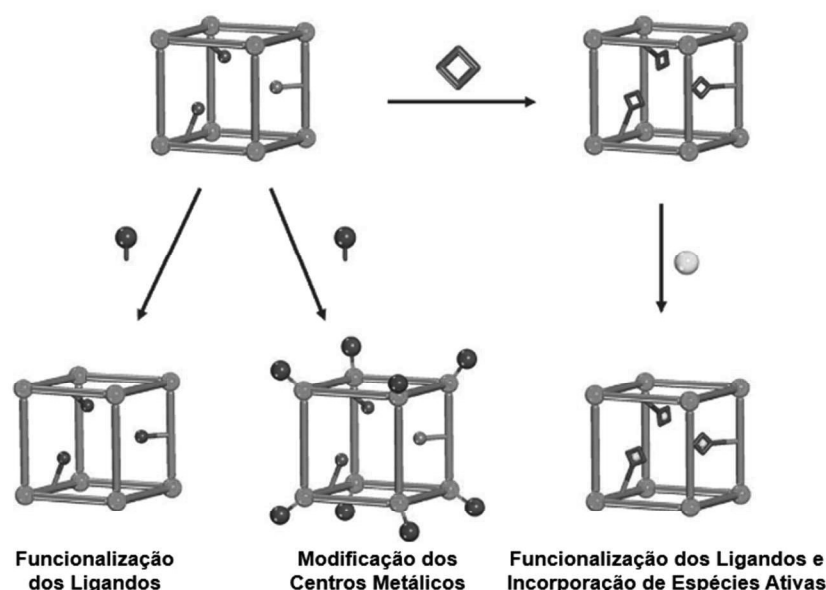
**Figura 1.16** – Ilustração dos métodos *bottle around the ship* e *ship in a bottle* para o encapsulamento de espécies ativas em MOFs.



Idealmente, o processo de encapsulamento deve não só reter as propriedades catalíticas da espécie a ser imobilizada, como levar à criação de um material compósito com efeitos sinérgicos provenientes das interações entre o suporte e a espécie ativa, aumentando a sua estabilidade e reduzindo a agregação, que pode levar à desativação do catalisador.

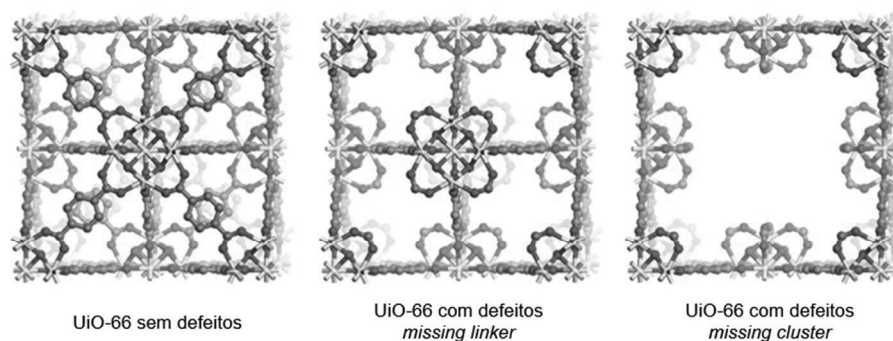
Várias espécies ativas têm sido incorporadas em MOFs para aplicações catalíticas: nanopartículas metálicas para a oxidação de CO<sup>75</sup>, conversão de CO<sub>2</sub> em produtos de valor acrescentado<sup>76,77</sup>, produção de hidrogénio<sup>78</sup> ou remediação catalítica de poluentes<sup>79,80</sup>; *quantum dots* para catálise da síntese de metanol<sup>81</sup> ou fotocatálise da degradação de pigmentos orgânicos<sup>82</sup> e POMs para catálise de reações de oxidação<sup>83</sup> ou condensação orgânica para obtenção de produtos de valor acrescentado<sup>84</sup>, esterificação na produção de biodiesel<sup>85</sup> e foto-<sup>86</sup> e eletrocatalise<sup>87</sup> na produção de hidrogénio são alguns exemplos de avanços recentes na área da preparação e aplicação de materiais compósitos resultantes da incorporação de espécies ativas nas estruturas de MOFs.

Os processos de encapsulamento de espécies ativas são, no entanto, apenas uma das várias possibilidades de modificação da estrutura e propriedades dos MOFs e, como é ilustrado na Figura 1.17, podem ocorrer *in situ* ou pós-síntese. Os métodos de modificação pós-síntese (PSM, do inglês *post-synthetic modification*) de MOFs são também uma área de elevado destaque e interesse, e mais um avanço no seu *design* racional e adaptabilidade, e não se limitam à incorporação de espécies como POMs, óxidos metálicos, nanopartículas metálicas ou *quantum dots*, na sua rede cristalina. Esta estratégia permite funcionalização deliberada e combinatória do material, retendo a sua topologia, cristalinidade e porosidade. A PSM possibilita, então, a inclusão de um diverso leque de funcionalidades extra nos materiais. Deste modo, além da diminuição de restrições sobre as condições de síntese dos próprios MOFs, a PSM permite um controlo sobre o tipo de substituinte e grau de modificação, abrindo portas à incorporação de vários grupos funcionais numa única rede, otimizando as suas propriedades para uma determinada reação. Para além da preparação de materiais compósitos por incorporação de espécies hóspede, da funcionalização dos ligandos existentes<sup>88</sup> e da substituição ou adição de ligandos<sup>89</sup>, a modificação das SBUs é também possível, através de uma substituição completa ou parcial do ião metálico, retendo a sua estrutura, mas alterando as propriedades eletroquímicas e, concomitantemente, catalíticas do material<sup>90</sup>.



**Figura 1.17** - Ilustração de possíveis estratégias de PSM para um determinado MOF. Adaptado da referência <sup>91</sup>.

A PSM de MOFs não se limita apenas a tratamentos de natureza puramente química, e os tratamentos térmicos de MOFs têm sido mais uma das áreas de recente interesse científico. A exposição destes materiais a aquecimentos controlados e temperaturas elevadas, mas inferiores à sua temperatura de decomposição pode levar ao aumento da rigidez e estabilidade da rede<sup>92</sup>, e/ou à criação de defeitos na sua estrutura<sup>93</sup>. A presença de defeitos estruturais pontuais é também um importante fator no seu desempenho catalítico, quer potenciando, quer inibindo, a sua atividade. Estes defeitos podem consistir na ausência de ligandos (*missing linker defects*) ou de agregados metálicos (*missing cluster defects*) (Figura 1.10) e, quando introduzidos nas estruturas de forma controlada, durante a sua síntese, ou por PSM, podem levar a um aumento do seu potencial catalítico, pelo aumento das áreas superficiais BET e alteração das suas características de ácido-basicidade.



**Figura 1.18** – Ilustração dos defeitos pontuais na estrutura do MOF UiO-66 (Adaptado da referência <sup>94</sup>).

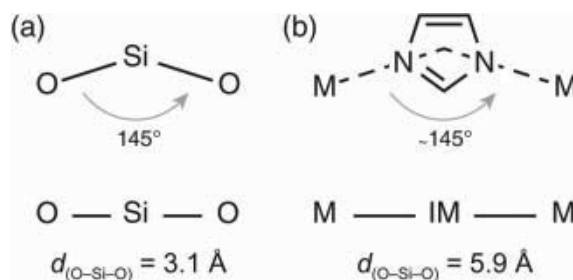
Não obstante todas as vantagens e potencialidades que foram anteriormente reportadas, existem, também, algumas desvantagens inerentes à utilização de MOFs em catálise heterogénea. Entre elas, destacam-se a sua estabilidade química e térmica relativamente menor quando comparados com outros sólidos inorgânicos porosos, como os zeólitos<sup>95</sup>, a sensibilidade à humidade que pode induzir transformações na estrutura cristalina ou até, em casos extremos, amorfização do material, mesmo à temperatura ambiente<sup>96</sup> e a limitada estabilidade mecânica aquando da sujeição destes materiais a processos de compressão, resultando em perdas de cristalinidade e, concomitantemente, a diminuição de área de superfície e volume de poro disponível<sup>97</sup>. A possibilidade de ocorrência de efeitos de lixiviação deve também ser considerada aquando da aplicação destes materiais em catálise. Este efeito, em que metais dos centros ativos, ligandos, ou espécies encapsuladas são removidas do catalisador e migram para o meio reacional, leva à degradação da estrutura do material e à redução da sua atividade<sup>98</sup>.

Considerando todas as vantagens e desvantagens supramencionadas da utilização de MOFs como materiais de suporte de heterogeneização de espécies ativas, surge o desafio de investigar redes com características de porosidade atrativas e capazes de encapsular espécies ativas, preservando, ou até potenciando, a sua atividade, e garantindo a estabilidade estrutural do material compósito.

### 1.3.5 MOFs com Estruturas Zeolíticas

Os ZIFs (do inglês *zeolitic imidazolate frameworks*) são uma família de MOFs, com célula unitária cuja estrutura difere ligeiramente daquela das redes típicas. Os ligandos imidazol usados na construção dos ZIFs induzem a formação de centros metálicos tetraédricos e, consequentemente, topologias tetraédricas, similares às dos zeólitos<sup>99</sup>. A forte interação entre os ligandos carregados imidazolato e os iões metálicos divalentes, associados à tendência de formação de estruturas eletricamente neutras, com arquiteturas rígidas, mecânica-, térmica- e quimicamente estáveis, confere aos ZIFs um elevado interesse em áreas como a adsorção e separação de gases, aplicação em sensores e, naturalmente, a catálise heterogénea, em reações como transesterificação<sup>100</sup>, acilação de Friedel-Crafts<sup>101</sup>, reação de Knoevenagel<sup>102</sup>, síntese de monoglicerídeos<sup>103</sup> e produção de hidrogénio<sup>104</sup>, entre outras. A estabilidade dos ZIFs é, de facto, um dos seus pontos de maior destaque, sendo superior à de grande parte de outros MOFs, evidenciada pela sua capacidade de reter cristalinidade e porosidade mesmo em refluxo com água, em soluções alcalinas, ou quando sujeitas a solventes

orgânicos durante extensos períodos de tempo<sup>105</sup>. Os ângulos de  $145^\circ$  entre dois centros metálicos reticulados pelo ligando imidazolato (ligações Metal-imidazolato-Metal, M-IM-M) é semelhante ao ângulo Si-O-Si nos zeólitos, justificando a formação de estruturas zeolíticas, com dimensões de poro superiores aos aluminossilicatos análogos. (Figura 1.19).

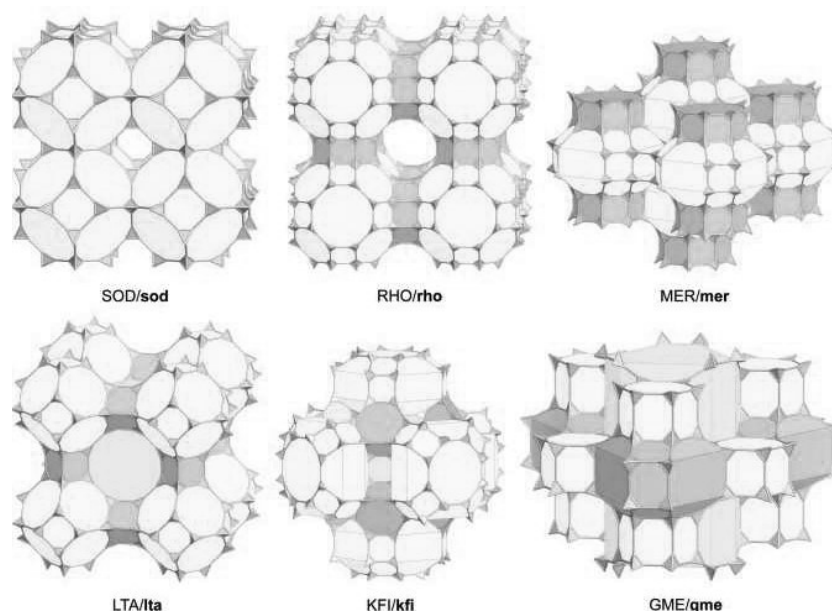


**Figura 1.19** - Comparação entre os ângulos de ligação presentes nos zeólitos (a) e nas ZIFs (b). O ângulo de ligação é semelhante, mas a diferença entre a distância M-IM-M é superior à O-Si-O, originando poros de dimensões superiores.

A porosidade permanente destes materiais é também um ponto de destaque. Contrastando com os poros comumente observados em MOFs baseados em outros ligandos com funções quelantes, em que a dimensão da janela do poro corresponde frequentemente à dimensão interior do próprio poro, as estruturas dos ZIFs são construídas por gaiolas (poros internos), constituídas por anéis provenientes de múltiplos centros metálicos conectados por ligandos imidazolato<sup>106</sup>. Assim sendo, os ZIFs possuem poros de grande volume, com janelas cuja dimensão é regida pelo tamanho dos anéis que constroem as gaiolas, geralmente muito reduzidas, tornando estas redes em candidatas ideais para o encapsulamento de espécies ativas em catálise, reduzindo efeitos de lixiviação<sup>107,108</sup>. A arquitetura específica destas gaiolas, associada ao comprimento relativamente curto dos ligandos imidazol, atribuem aos ZIFs a sua característica estabilidade mecânica e estrutural, e garantem a sua porosidade permanente.

Geralmente, os ZIFs são preparados através da reação entre os ligandos imidazol, ou seus derivados funcionalizados, e os sais metálicos apropriados, como zinco, cobalto, ou outros metais que privilegiam coordenações tetraédricas, através de métodos de síntese hidro- ou solvotérmico, entre a temperatura ambiente e  $200^\circ\text{C}$  e com tempos de preparação que podem variar de poucas horas a dias<sup>109</sup>. Este tipo de materiais pode também ser preparado por via mecanoquímica<sup>110</sup>, sonoquímica<sup>111</sup> ou ionotérmica<sup>112</sup>. A variedade estrutural destes materiais é ilustrada na Figura 1.20, sendo possível obter distintas estruturas tipicamente zeolíticas através da utilização de

ligandos imidazol substituídos ou alterações das condições de temperatura e pressão ou solventes utilizados na sua síntese, permitindo um controlo *ab initio* das propriedades de topologia e dimensões de poros e gaiolas da estrutura a ser preparada<sup>113</sup>.



**Figura 1.20** - Topologias zeolíticas comumente encontradas nos ZIFs. Os tetraedros azuis representam os centros metálicos, e os poliedros de cores diferentes representam os diferentes tipos de gaiolas (poros internos).

As características estruturais do ligando imidazol e as exigências estéricas dos seus substituintes são a base dos princípios gerais de *design* racional de ZIFs. A formação das diferentes topologias é principalmente regida pelo padrão de substituição do ligando imidazol empregue na sua preparação<sup>114</sup>. Os ligandos imidazol podem ser substituídos nas posições 2, 4 e 5, e o tamanho dos substituintes nestas posições define o impedimento estérico do ligando, que condiciona as dimensões dos anéis e, consequentemente, das janelas na rede<sup>106</sup>. Este princípio propõe, então, que um aumento do volume dos substituintes levará a um aumento das dimensões das aberturas de poro, e que é impossível que estas tenham grandes dimensões quando são utilizados ligandos com baixos impedimentos estéricos. A utilização de ligandos com substituições apropriadas é fulcral na obtenção de redes com volumes de poro interno elevados e aberturas de poro reduzidas, características desejáveis no encapsulamento de espécies ativas.

Tal como outros MOFs, os ZIFs, podem também ser sujeitos a funcionalizações *in situ* ou pós-síntese. As modificações térmicas pós-síntese (TPSM, do inglês *thermal post-synthetic modification*) dos ZIFs têm sido alvo de recente destaque na área de separação e armazenamento de gases<sup>115,116</sup> pelo seu efeito de criação de defeitos

pontuais na estrutura cristalina da rede. A transformação destas redes em óxidos de zinco ou materiais de carbono por calcinação completa tem, também, aplicações em áreas como a fotocatalise<sup>117,118</sup> ou a eletroquímica<sup>119</sup>.

## 1.4 Objetivos do Trabalho

Este projeto de investigação, desenvolvido no âmbito do Mestrado em Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, teve como objetivos centrais a preparação, caracterização e aplicação em catálise de processos de ODS de materiais baseados em MOFs. Assim:

1. Avaliou-se o potencial do POM ácido fosfomolibdico como catalisador homogéneo para ODS, recorrendo a diferentes solventes de extração. (Capítulo 2);
2. prepararam-se e caracterizaram-se um MOF da família *zeolitic imidazolate frameworks* ZIF-8, um material compósito do tipo POM@MOF através do encapsulamento do POM supramencionado no ZIF-8, e vários materiais derivados destes através da sujeição a processos de TPSM. Avaliou-se o potencial catalítico de alguns destes materiais num sistema modelo de ODS. (Capítulo 3);
3. preparou-se um segundo material do tipo ZIF, ZIF-67, bem como um respectivo compósito POM@MOF analogamente ao descrito no ponto anterior, e ainda alguns materiais derivados através da aplicação de processos TPSM; o potencial catalítico destes materiais num sistema modelo de ODS foi igualmente avaliado. (Capítulo 4).

## 1.5 Referências Bibliográficas

- 1 V. Chandra Srivastava, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 759–783.
- 2 R. N. Colvile, E. J. Hutchinson, J. S. Mindell e R. F. Warren, *Atmos. Environ.*, 2001, **35**, 1537–1565.
- 3 União Europeia, *Directive 2009/30/EC Of The European Parliament And Of The Council*.
- 4 G. Ertl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 6600–6606.
- 5 E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 8226–8239.
- 6 K. P. de Jong, *Synthesis of solid catalysts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- 7 P. T. Anastas e J. C. Warner, *Green chemistry: theory and practice*, Oxford Univ. Press, Oxford, 2000.
- 8 C. Yansheng, L. Changping, J. Qingzhu, L. Qingshan, Y. Peifang, L. Xiumei e U. Welz-Biermann, *Green Chem.*, 2011, **13**, 1224.
- 9 J. G. Speight, *Gasification of unconventional feedstocks*, Gulf Professional Publishing, Massachusetts, 2014.
- 10 B. Jiang, H. Yang, L. Zhang, R. Zhang, Y. Sun e Y. Huang, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 89–96.
- 11 G. Mohebali e A. S. Ball, *Int. Biodeter. Biodegr.*, 2016, **110**, 163–180.
- 12 J. Bu, G. Loh, C. G. Gwie, S. Dewiyanti, M. Tasrif e A. Borgna, *Chem. Eng. J.*, 2011, **166**, 207–217.
- 13 F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi e I. M. AlNashef, *Rev. Chem. Eng.*, 2012, **30**, 337–378.
- 14 J. Halpern, *Homogeneous Catalysis*, American Chemical Society, Washington, D.C., 1974.
- 15 M. Bowker, *Chem. Vap. Depos.*, 1995, **1**, 90–90.
- 16 G. Ertl, *Handbook of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- 17 U. Hanefeld e L. Lefferts, *Catalysis: an integrated textbook for students*, Wiley-VCH, Weinheim, 2018.
- 18 K. S. W. Sing, *Pure and Applied Chemistry*, 1982, **54**, 2201–2218.
- 19 K. Egeblad, C. H. Christensen, M. Kustova e C. H. Christensen, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 946–960.
- 20 R. Xu e Y. Xu, *Modern inorganic synthetic chemistry*, Elsevier, 2017.
- 21 S. Kitagawa, R. Kitaura e S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334–2375.
- 22 M. Munakata, L. P. Wu e T. Kuroda-Sowa, *Advances in Inorganic Chemistry*, Elsevier, 1998.

- 23 H.-Q. Zheng, Y.-N. Zeng, J. Chen, R.-G. Lin, W.-E. Zhuang, R. Cao e Z.-J. Lin, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 6983–6992.
- 24 C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- 25 K. M. Fromm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 4890–4891.
- 26 S. Kitagawa e M. Kondo, *BCSJ*, 1998, **71**, 1739–1753.
- 27 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang e C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 6011–6061.
- 28 P. Barbaro e F. Liguori, *Heterogenized homogeneous catalysts for fine chemicals production: materials and processes*, Springer, Nova Iorque, 2010.
- 29 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 1230444–1230444.
- 30 V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko e C. Lamberti, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**, 280–307.
- 31 F. Llabres i Xamena e J. Gascon, *Metal Organic Frameworks as Heterogeneous Catalysts*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2013.
- 32 J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva e J. Rocha, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 321–330.
- 33 A. M. Viana, S. O. Ribeiro, B. de Castro, S. S. Balula e L. Cunha-Silva, *Materials*, 2019, **12**, 3009.
- 34 W.-J. Son, J. Kim, J. Kim e W.-S. Ahn, *Chem. Commun.*, 2008, 6336.
- 35 R. Zhang, C.-A. Tao, R. Chen, L. Wu, X. Zou e J. Wang, *Nanomaterials*, 2018, **8**, 1067.
- 36 R. Seetharaj, P. V. Vandana, P. Arya e S. Mathew, *Arab. J. Chem.*, 2019, **12**, 295–315.
- 37 C. Dey, T. Kundu, B. P. Biswal, A. Mallick e R. Banerjee, *Acta. Crystallogr. B*, 2014, **70**, 3–10.
- 38 O. K. Farha e J. T. Hupp, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1166–1175.
- 39 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 319–330.
- 40 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- 41 P. Yang, *The Chemistry of Nanostructured Materials: Volume II*, World Scientific, 2011.
- 42 Gutiérrez-Serpa, Pacheco-Fernández, Pasán e Pino, *Separations*, 2019, **6**, 47.
- 43 M. J. Kalmutzki, N. Hanikel e O. M. Yaghi, *Sci. Adv.*, 2018, **4**



- 44 H. Furukawa, Y. B. Go, N. Ko, Y. K. Park, F. J. Uribe-Romo, J. Kim, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 9147–9152.
- 45 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki e C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks*, Wiley, 2019.
- 46 S. M. Hawxwell, G. M. Espallargas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, T. J. Prior, A. J. Florence, J. van de Streek e L. Brammer, *Chem. Commun.*, 2007, 1532–1534.
- 47 X.-L. Lv, S. Yuan, L.-H. Xie, H. F. Darke, Y. Chen, T. He, C. Dong, B. Wang, Y.-Z. Zhang, J.-R. Li e H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 10283–10293.
- 48 E. Haque, J. E. Lee, I. T. Jang, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, J. Jegal e S. H. Jhung, *J. Hazard Mat.*, 2010, **181**, 535–542.
- 49 V. K.-M. Au, *Front. Chem.*, 2020, **8**, 708.
- 50 J. Y. Song e S. H. Jhung, *Chem. Eng. J.*, 2017, **322**, 366–374.
- 51 X. Zhu, B. Li, J. Yang, Y. Li, W. Zhao, J. Shi e J. Gu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 223–231.
- 52 Z. Hu, Y. Wang, B. B. Shah e D. Zhao, *Adv. Sustain. Syst.*, 2019, **3**, 1800080.
- 53 Z. Hu, B. J. Deibert e J. Li, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5815–5840.
- 54 P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris e C. Serre, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 1232–1268.
- 55 P. Horcajada, T. Chalati, C. Serre, B. Gillet, C. Sebrie, T. Baati, J. F. Eubank, D. Heurtaux, P. Clayette, C. Kreuz, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, V. Marsaud, P.-N. Bories, L. Cynober, S. Gil, G. Férey, P. Couvreur e R. Gref, *Nat. Mater.*, 2010, **9**, 172–178.
- 56 S. Øien-Ødegaard, G. C. Shearer, D. S. Wragg e K. P. Lillerud, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 4867–4876.
- 57 J. N. Hall e P. Bollini, *React. Chem. Eng.*, 2019, **4**, 207–222.
- 58 T. Uemura, K. Kitagawa, S. Horike, T. Kawamura, S. Kitagawa, M. Mizuno e K. Endo, *Chem. Commun.*, 2005, 5968.
- 59 T. Uemura, S. Horike, K. Kitagawa, M. Mizuno, K. Endo, S. Bracco, A. Comotti, P. Sozzani, M. Nagaoka e S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 6781–6788.
- 60 M. Stuckart e K. Yu. Monakhov, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 17849–17853.
- 61 M. A. Ahsan, E. Deemer, O. Fernandez-Delgado, H. Wang, M. L. Curry, A. A. El-Gendy e J. C. Noveron, *Catal. Commun.*, 2019, **130**, 105753.
- 62 R. Canioni, C. Roch-Marchal, M. Haouas, A. Vimont, P. Horcajada, F. Secheresse e C. Serre, *Curr. Inorg. Chem.*, 2018, **7**, 145–156.
- 63 F. G. Cirujano e F. X. Llabrés i Xamena, *Organic Nanoreactors*, Elsevier, 2016.

- 64 D. Yang, M. A. Ortuño, V. Bernales, C. J. Cramer, L. Gagliardi e B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 3751–3759.
- 65 G. Cai e H.-L. Jiang, *Angew. Chem.*, 2017, **129**, 578–582.
- 66 S. L. Ho, I. C. Yoon, C. S. Cho e H.-J. Choi, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **791**, 13–17.
- 67 P. Nunes, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves e M. Abrantes, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2015, **208**, 21–29.
- 68 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri e H. Garcia, *Chem. Eur. J.*, 2016, **22**, 8012–8024.
- 69 C. Caratelli, J. Hajek, F. G. Cirujano, M. Waroquier, F. X. Llabrés i Xamena e V. Van Speybroeck, *J. Catal.*, 2017, **352**, 401–414.
- 70 A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Chevreau, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre e H. Garcia, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 324–330.
- 71 S. M. Csicsery, *Zeolites*, 1984, **4**, 202–213.
- 72 P. Railey, Y. Song, T. Liu e Y. Li, *Mater. Res. Bul.*, 2017, **96**, 385–394.
- 73 M. Meilikhov, K. Yussenko, D. Esken, S. Turner, G. Van Tendeloo e R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2010, **2010**, 3701–3714.
- 74 A. Dhakshinamoorthy e H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 5262.
- 75 R. Wu, X. Qian, K. Zhou, H. Liu, B. Yadian, J. Wei, H. Zhu e Y. Huang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 14294.
- 76 B. Rungtaweeworanit, J. Baek, J. R. Araujo, B. S. Archanjo, K. M. Choi, O. M. Yaghi e G. A. Somorjai, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 7645–7649.
- 77 H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani e M. Robert, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 70–88.
- 78 X. Gu, Z.-H. Lu, H.-L. Jiang, T. Akita e Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 11822–11825.
- 79 H. Wang, X. Yuan, Y. Wu, G. Zeng, X. Chen, L. Leng e H. Li, *Appl. Catal. B-Environ*, 2015, **174–175**, 445–454.
- 80 M. Yadav e Q. Xu, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 3327.
- 81 M. Müller, S. Hermes, K. Kähler, M. W. E. van den Berg, M. Muhler e R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4576–4587.
- 82 L. H. Wee, N. Janssens, S. P. Sree, C. Wiktor, E. Gobechiya, R. A. Fischer, C. E. A. Kirschhock e J. A. Martens, *Nanoscale*, 2014, **6**, 2056.
- 83 J. Tong, W. Wang, L. Su, Q. Li, F. Liu, W. Ma, Z. Lei e L. Bo, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 222–230.
- 84 R. S. Malkar, H. Daly, C. Hardacre e G. D. Yadav, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 16215–16224.
- 85 W. Xie e F. Wan, *Chem. Eng. J.*, 2019, **365**, 40–50.

- 86 J. Tian, Z.-Y. Xu, D.-W. Zhang, H. Wang, S.-H. Xie, D.-W. Xu, Y.-H. Ren, H. Wang, Y. Liu e Z.-T. Li, *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 11580.
- 87 B. Nohra, H. El Moll, L. M. Rodriguez Albelo, P. Mialane, J. Marrot, C. Mellot-Draznieks, M. O'Keeffe, R. Ngo Biboum, J. Lemaire, B. Keita, L. Nadjo e A. Dolbecq, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13363–13374.
- 88 H. Wang, J. Peng e J. Li, *Chem. Rec.*, 2016, **16**, 1298–1310.
- 89 A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney e J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 3771–3776.
- 90 J. Ha, J. H. Lee e H. R. Moon, *Inorg. Chem. Front.*, 2020, **7**, 12–27.
- 91 K. K. Tanabe e S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 498–519.
- 92 K. Chen e C. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**, 8119–8123.
- 93 S. Gadipelli e Z. Guo, *Chem. Mater.*, 2014, **26**, 6333–6338.
- 94 L. Liu, Z. Chen, J. Wang, D. Zhang, Y. Zhu, S. Ling, K.-W. Huang, Y. Belmabkhout, K. Adil, Y. Zhang, B. Slater, M. Eddaoudi e Y. Han, *Nat. Chem.*, 2019, **11**, 622–628.
- 95 A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, A. Corma e H. Garcia, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6344.
- 96 L. Huang, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2003, **58**, 105–114.
- 97 B. Van de Voorde, I. Stassen, B. Bueken, F. Vermoortele, D. De Vos, R. Ameloot, J.-C. Tan e T. D. Bennett, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 1737–1742.
- 98 W. A. Shah, A. Waseem, M. A. Nadeem e P. Kögerler, *Appl. Catal. A-Gen.*, 2018, **567**, 132–138.
- 99 B. Wang, A. P. Côté, H. Furukawa, M. O'Keeffe e O. M. Yaghi, *Nature*, 2008, **453**, 207–211.
- 100 C. Chizallet, S. Lazare, D. Bazer-Bachi, F. Bonnier, V. Lecocq, E. Soyer, A.-A. Quoineaud e N. Bats, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12365–12377.
- 101 L. T. L. Nguyen, K. K. A. Le e N. T. S. Phan, *Chinese J. Catal.*, 2012, **33**, 688–696.
- 102 U. P. N. Tran, K. K. A. Le e N. T. S. Phan, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 120–127.
- 103 L. H. Wee, T. Lescouet, J. Ethiraj, F. Bonino, R. Vidruk, E. Garrier, D. Packet, S. Bordiga, D. Farrusseng, M. Herskowitz e J. A. Martens, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 3562–3566.
- 104 H. N. Abdelhamid, *Dalton Trans.*, 2020, **49**, 4416–4424.
- 105 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'Keeffe e O. M. Yaghi, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 10186–10191.

- 106 J. Yang, Y.-B. Zhang, Q. Liu, C. A. Trickett, E. Gutiérrez-Puebla, M. Á. Monge, H. Cong, A. Aldossary, H. Deng e O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 6448–6455.
- 107 H. He, Q. Zhu, C. Zhang, Y. Yan, J. Yuan, J. Chen, C. Li e M. Du, *Chem. Asian J.*, 2019, **14**, 958–962.
- 108 D. Esken, S. Turner, O. I. Lebedev, G. Van Tendeloo e R. A. Fischer, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 6393–6401.
- 109 B. Chen, Z. Yang, Y. Zhu e Y. Xia, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 16811–16831.
- 110 A. D. Katsenis, A. Puškarić, V. Štrukil, C. Mottillo, P. A. Julien, K. Užarević, M.-H. Pham, T.-O. Do, S. A. J. Kimber, P. Lazić, O. Magdysyuk, R. E. Dinnebier, I. Halasz e T. Frišćić, *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6662.
- 111 H.-Y. Cho, J. Kim, S.-N. Kim e W.-S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mat.*, 2013, **169**, 180–184.
- 112 Z. Lian, L. Huimin e Y. Lisha, *Mater. Lett.*, 2014, **125**, 59–62.
- 113 R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 3875–3877.
- 114 K. Noh, J. Lee e J. Kim, *Isr. J. Chem.*, 2018, **58**, 1075–1088.
- 115 S. Gadipelli, W. Travis, W. Zhou e Z. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2232–2238.
- 116 W.-H. Lai, G.-L. Zhuang, H.-H. Tseng e M.-Y. Wey, *J. Membrane Sci.*, 2019, **572**, 410–418.
- 117 B. Tatykayev, F. Donat, H. Alem, L. Balan, G. Medjahdi, B. Uralbekov e R. Schneider, *ACS Omega*, 2017, **2**, 4946–4954.
- 118 G. Du, P. Feng, X. Cheng, J. Li e X. Luo, *J. Solid State Chem.*, 2017, **255**, 215–218.
- 119 Y. Gao, J. Wu, W. Zhang, Y. Tan, J. Gao, J. Zhao e B. Tang, *J. Solid State Electr.*, 2014, **18**, 3203–3207.

## 2. Polioxometalatos: Catalisadores Homogêneos para ODS

*“Polyoxometalates (POMs) have been developed as a class of promising smart material candidates not only due to their multitudinous architectures but also their good redox activities and outstanding electron and proton transport capacities.”*

Dan Wang *et al.* em **Nanoscale**, 2020, **12**

## Índice

|                                                              |    |
|--------------------------------------------------------------|----|
| 2. Polioxometalatos: Catalisadores Homogêneos para ODS ..... | 35 |
| Resumo.....                                                  | 36 |
| 2.1 Breve Enquadramento.....                                 | 37 |
| 2.2 Avaliação Catalítica Inicial .....                       | 39 |
| 2.3 Considerações Finais .....                               | 43 |
| 2.4 Referências Bibliográficas .....                         | 44 |

## Resumo

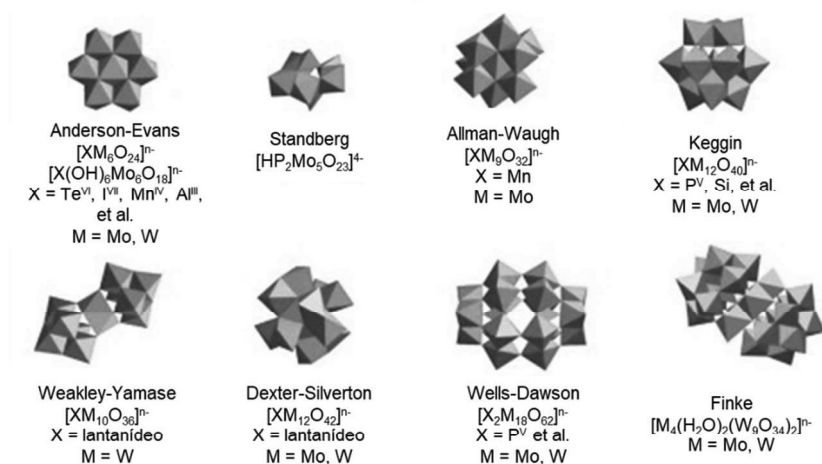
Neste capítulo são introduzidos os polioxometalatos (POMs), e apresentadas as características que os tornam em candidatos para o papel de espécies ativas em sistemas de ODS. Estes sistemas são, também, descritos em maior detalhe. O POM selecionado, o ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{PMo}_{12}$ ) foi testado em sistemas de ODS recorrendo a diferentes solventes de extração, com o objetivo de definir o ponto de partida para os futuros ensaios de catálise heterogénea. A utilização da combinação do  $\text{PMo}_{12}$  com o líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ( $\text{bmImPF}_6$ ) como solvente de extração assinalou o melhor desempenho de remoção do conteúdo refratário de enxofre do óleo modelo, assegurando a sua conversão total em 90 minutos de reação.

## 2.1 Breve Enquadramento

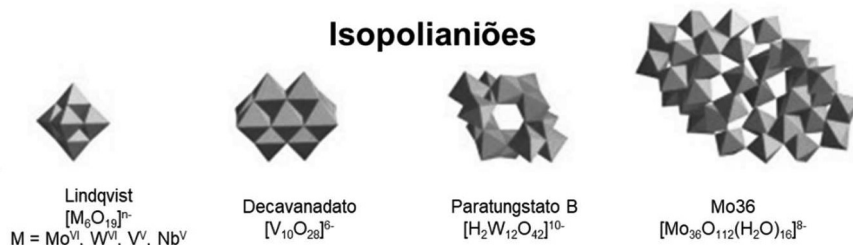
Polioxometalatos (POMs) são uma classe de óxidos metálicos aniônicos, formados com unidades básicas do tipo  $\{MO_x\}_n$  (mais frequentemente,  $M = Mo, W, V, Nb$ ;  $x = 4-7$ )<sup>1</sup>. A sua elevada diversidade molecular e estrutural, proveniente dos variados blocos de construção que podem ser utilizados na sua preparação, e as suas interessantes propriedades físicas e químicas conferem-lhes interesse de estudo em várias áreas, particularmente na catálise homogénea<sup>2</sup>. Existe atualmente um grande número de POMs conhecidos, com composições distintas, classificados em duas categorias principais (Figura 2.1) para mais facilmente se estabelecerem correlações entre as suas estruturas altamente simétricas, propriedades físicas e reatividade. A primeira categoria geral de POMs, denominados heteropolianiões, engloba os compostos formados por uma rede fundamental de óxidos metálicos (principalmente V, W ou Mo), e que incorporam heteroaniões tais como  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{2-}$ , etc. Esta categoria é a mais investigada, e apresenta uma maior variabilidade estrutural, proveniente da estabilidade inerente dos blocos de construção gerados pela incorporação de heteroaniões<sup>3</sup>. O segundo conjunto de POMs é formado por redes de óxidos metálicos que não incorporam heteroátomos ou heteroaniões na sua estrutura, denominados de isopolianiões. De um modo geral, estes compostos apresentam menor estabilidade que os seus contrapartes heteropolianiônicos<sup>4</sup>. É possível encontrar na literatura exemplos de variadas estruturas de POMs, sendo as mais frequentes as de Lindqvist, de fórmula geral  $[M_6O_{19}]^{n-}$ , Anderson,  $[XM_6O_{24}]^{n-}$ , Wells-Dawson,  $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$  e Keggin,  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ . A notável estabilidade, disponibilidade comercial e baixo preço tornam esta última estrutura na mais amplamente utilizada<sup>5</sup>.

Os POMs do tipo Keggin, que apresentam uma das estruturas heteropolianiônicas mais investigadas, foram reportados pela primeira vez em 1933, estrutura esta que tem sido, desde então, confirmada e refinada<sup>6</sup>. Esta estrutura, ilustrada na Figura 2.2, baseia-se num tetraedro  $XO_4$  central, rodeado por 12 octaedros  $MO_6$ , emparelhados em quatro grupos octaédricos  $M_3O_{13}$  através da partilha de vértices, formando uma estrutura aproximadamente esférica de simetria tetraédrica<sup>7</sup> com a fórmula geral supramencionada.

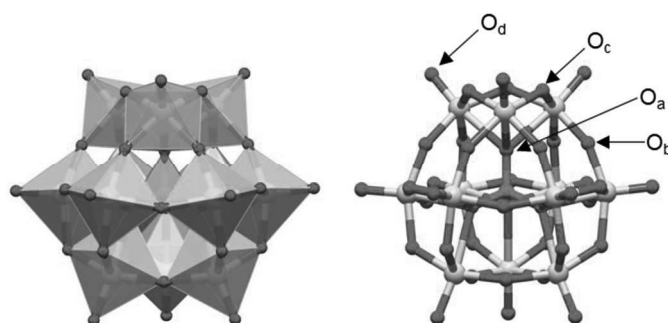
## Heteropolianiões



## Isopolianiões



**Figura 2.1** - Classificação estrutural de POMs. A rede de óxidos metálicos encontra-se representada a verde. Os heteroátomos são representados como tetraedros laranja ou violeta.



**Figura 2.2** - Representação da estrutura de um heteropolianião de Keggin. Os átomos de oxigénio podem ser distinguidos pela sua posição na estrutura.  $O_a$  – conectados ao heteroátomo,  $O_b$  – nos vértices partilhados,  $O_c$  – nas arestas partilhadas,  $O_d$  – terminais.

A ampla aplicação dos inúmeros POMs, em particular aqueles com estruturas do tipo Keggin, como catalisadores em diversos tipos de reacções, é uma consequência direta das suas propriedades. A sua estabilidade térmica, simples preparação e modificação, e baixo impacto ambiental justificam o vasto número de reacções que os utilizam como catalisadores, estendendo-se este leque, naturalmente, à aplicação em reacções HDS e ODS. Particularizando, um exemplo de POM ativo para estas reacções é o fosfomolibdato, um POM de estrutura Keggin e fórmula  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ <sup>8</sup>. O potencial



catalítico deste POM já é reportado desde 1940, quando foi usado na catálise de oxidação parcial de naftaleno<sup>9</sup>, e mais recentemente tem sido aplicado em processos como a oxidação de CO<sup>10</sup>, conversão de celulose em produtos de valor acrescentado<sup>11</sup> e na valorização oxidativa de biomassa<sup>12</sup>.

Para sistemas ODS que utilizam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante, o mecanismo de ação dos POMs de Keggin baseia-se na formação de espécies ativas metaestáveis peroxo-POM, resultantes do ataque nucleofílico do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nos seus átomos M, aumentando o carácter eletrofílico dos oxigénios peroxídicos<sup>13</sup>, conforme ilustrado na Figura 2.3. Os SCCs são, subsequentemente, oxidados às sulfonas e sulfóxidos correspondentes (Figura 2.4), e o catalisador é regenerado, voltando ao seu estado inicial.

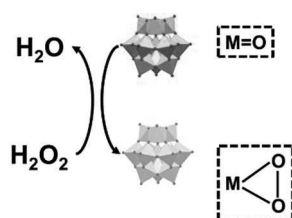


Figura 2.3 – Ilustração do mecanismo de formação da espécie ativa peroxo-POM para ODS.

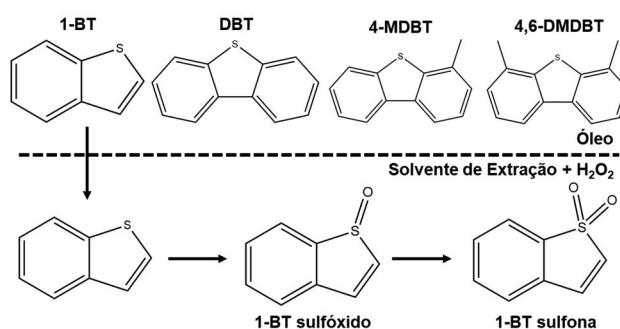
Os benefícios da utilização de POMs como catalisadores homogéneos são evidentes, mas, na prática, a sua utilização como catalisadores heterogéneos é difícil, devido à sua reduzida área superficial e porosidade, além da dificuldade da sua recuperação do meio reacional e consequente reutilização<sup>14</sup>. O interesse da utilização de POMs como catalisadores heterogéneos advém, então, do desenvolvimento de materiais compósitos resultantes da imobilização ou encapsulamento destes em materiais de suporte adequados. Materiais como a sílica, alumina ou carbono podem ser usados como suportes através da impregnação do POM. Esta interação com o material de suporte é, porém, de natureza muito fraca<sup>15</sup>, e têm sido desenvolvidos esforços no sentido de descobrir materiais capazes de encapsular o POM na sua matriz, como os zeólitos<sup>16</sup>, ou polímeros de coordenação como redes metal-orgânico<sup>17</sup>.

## 2.2 Avaliação Catalítica Inicial

A avaliação do potencial do ácido fosfomolibdico (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, PMo<sub>12</sub>) como espécie ativa para processos de ODS, foi efetuada com base no seu desempenho em ensaios de catálise homogénea de ODS sobre um óleo modelo (OM). Este foi preparado através da mistura de espécies representativas do conteúdo refratário de enxofre num

combustível real: benztiofeno (1-BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), num conteúdo total de 2000 ppm de enxofre (500 ppm provenientes de cada um dos compostos), dissolvidos em decano. (ver mais detalhes no Capítulo 6 – Secção Experimental).

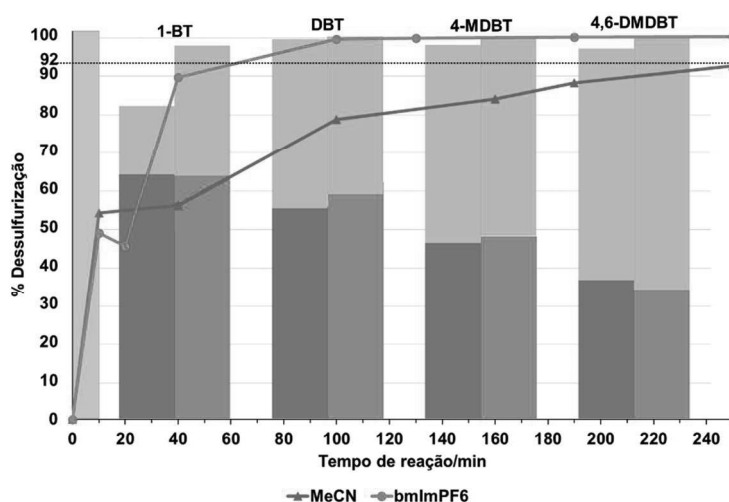
O processo de dessulfurização do OM ocorre em dois passos distintos: o passo de extração e o passo oxidativo. No primeiro passo, em que o sistema bifásico é constituído por 3  $\mu\text{mol}$  de  $\text{PMo}_{12}$ , 0,75 mL de OM e 0,75 mL de um determinado solvente de extração, à temperatura de 70 °C e sob agitação mecânica, é promovida a transferência de parte dos SCCs do OM para o solvente de extração. Decorridos 10 minutos após o início do passo de extração, são adicionados 0,75  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , selecionado como agente oxidante devido às suas características supramencionadas, e também à sua benignidade a nível ambiental, já que o subproduto da sua decomposição é água. A adição do oxidante inicia o passo de oxidação catalítica da reação, em que os SCCs previamente extraídos para o solvente de extração são convertidos nos sulfóxidos e/ou sulfonas correspondentes (Figura 2.4), pela cedência de oxigénio por parte do  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



**Figura 2.4** – Representação esquemática do processo de ODS e produtos de oxidação de um dos SCCs presentes no óleo modelo (1-BT).

Esta conversão reduz o grau de saturação em SCCs do solvente de extração e leva a uma transferência ininterrupta das espécies não-oxidadas do óleo para este, assegurando a continuidade do processo. O aumento de polaridade dos SCCs após a sua oxidação assegura que estes não migram de volta ao óleo, e torna este processo vantajoso a nível industrial, permitindo que estas espécies oxidadas sejam facilmente separadas de outros hidrocarbonetos que devem ser mantidos no combustível. Este sistema, baseado num sistema ODS já utilizado pelo grupo de investigação onde foi executado o trabalho apresentado nesta dissertação<sup>8</sup>, é também a base de todos os ensaios catalíticos realizados ao longo deste projeto, e encontra-se descrito em maior detalhe na secção experimental. Apesar de solventes orgânicos convencionais de

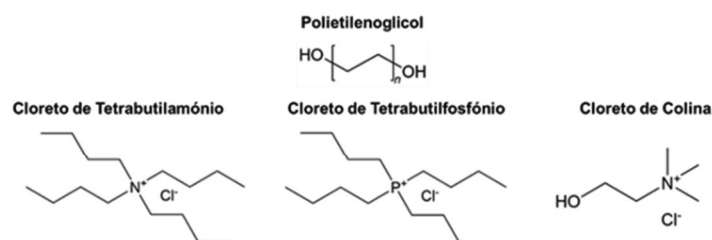
extração como MeCN, o metanol, o dimetilsulfóxido (DMSO) ou a dimetilformamida (DMF) revelarem boa capacidade de extração de SCCs, as suas propriedades de inflamabilidade e toxicidade limitam a sua aplicação na indústria e, conseqüentemente, os líquidos iônicos emergiram como alternativas sustentáveis à utilização de solventes orgânicos como solventes de extração para ODS<sup>18-20</sup>. Inicialmente, foram testados dois sistemas de ODS distintos, usando acetonitrilo (MeCN) e o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol (bmImPF<sub>6</sub>) como solventes de extração. Os perfis cinéticos destas reações encontram-se ilustrados na Figura 2.5, acompanhados da percentagem de remoção de cada SCC em cada sistema.



**Figura 2.5** - Perfis cinéticos dos ensaios de catálise homogênea usando o PMo<sub>12</sub>, comparando MeCN e bmImPF<sub>6</sub> como solventes de extração (linhas). Encontra-se também representada a percentagem de remoção de cada SCC após o passo oxidativo (barras). A zona sombreada a verde, e as tonalidades mais escuras nas barras, correspondem aos 10 minutos do passo de extração.

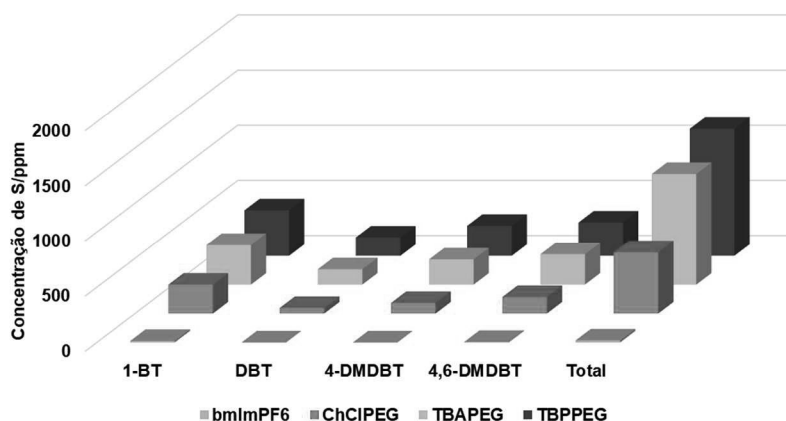
Estes ensaios indicam claramente que o líquido iônico bmImPF<sub>6</sub> permite uma remoção mais eficiente dos SCCs do OM, não só atingindo remoção completa de todas as espécies após 90 minutos de reação, como atingindo uma percentagem de remoção semelhante à de quatro horas de oxidação no sistema MeCN em apenas 30 minutos, apesar do seu desempenho ligeiramente inferior durante o passo de extração. Observa-se, também, que para ambos os ensaios, a extração inicial de cada componente segue a ordem 1-BT > DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT, resultado que pode ser explicado pelos diferentes diâmetros moleculares destas espécies, bem como pelo impedimento estereoquímico devido à presença dos grupos metilo nos derivados do DBT<sup>21,22</sup>. Esta tendência altera-se após as quatro horas de passo oxidativo em ambos os sistemas, indicando que, apesar de ser mais facilmente extraído, o 1-BT é mais dificilmente oxidado que os restantes SCCs.

Foram posteriormente testados três solventes eutéticos (DES, do inglês *deep eutectic solvents*) nas mesmas condições dos ensaios descritos anteriormente, no sentido de potenciar ainda mais as características de sustentabilidade do sistema. Estes solventes surgiram com grande promessa em áreas desde a eletroquímica<sup>23</sup> e química de síntese<sup>24</sup> até à catálise<sup>25,26</sup>, e apresentam características desejáveis para aplicação em processos de obtenção de combustíveis sustentáveis. Além das características e das vantagens inerentes à utilização de líquidos iónicos, estes DES possuem também processos de preparação mais simples e económicos, recorrendo a componentes não-tóxicos e biodegradáveis<sup>27</sup>. Os DES utilizados consistem em misturas de polietilenoglicol com cloreto de tetrabutilamónio (TBAPEG), cloreto de tetrabutilfosfónio (TBPPEG) e cloreto de colina (ChCIPEG) em razões de 1:2. As estruturas destes componentes encontram-se representadas na Figura 2.6.



**Figura 2.6** – Representação das estruturas químicas dos componentes utilizados nas preparações dos DES investigados como potenciais solventes de extração.

Os resultados destes ensaios, após 90 minutos de reação, encontram-se representados na Figura 2.7, e indicam que o líquido iónico é único solvente de extração capaz de atingir uma remoção de SCCs superior a 95% nos primeiros 90 minutos de reação.



**Figura 2.7** - Resultados dos ensaios de catálise homogénea recorrendo aos diferentes DES, comparados com o resultado obtido para o LI bmlmPF<sub>6</sub>, após 90 minutos de reação.

## 2.3 Considerações Finais

O cômputo geral dos resultados dos ensaios explorando diferentes solventes de extração no sistema de catálise homogênea define o ponto de partida para futuros ensaios catalíticos neste trabalho, confirmando o potencial catalítico do  $\text{PMo}_{12}$  para a reação de ODS. Apesar de todas as características desejáveis dos DES para aplicações em química verde, o desempenho destes na remoção de SCCs ficou aquém das expectativas, verificando-se a existência de efeitos sinérgicos entre o POM e o líquido iônico  $\text{bmImPF}_6$  que garantem maior potencial a esta composição do sistema, de um ponto de vista de futuro *scale-up* a nível industrial. Partindo desta base, os próximos passos deste trabalho de investigação consistiram na heterogeneização do  $\text{PMo}_{12}$  em MOFs da família ZIF, *zeolitic imidazolate frameworks*, para posterior aplicação em ensaios de catálise heterogênea (Capítulos 3 e 4).

## 2.4 Referências Bibliográficas

- 1 C. N. R. Rao, A. Müller e A. K. Cheetham, *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications in 2 volumes*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- 2 Y. Zhou, G. Chen, Z. Long e J. Wang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 42092–42113.
- 3 J. J. Borrás-Almenar, E. Coronado, A. Müller e M. Pope, *Polyoxometalate Molecular Science*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2003.
- 4 D.-L. Long, P. Kögerler, L. J. Farrugia e L. Cronin, *Angew. Chem.*, 2003, **115**, 4312–4315.
- 5 F. Lefebvre, *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, 2013.
- 6 J. F. Keggin, *Nature*, 1933, **131**, 908–909.
- 7 M. T. Pope, Y. Jeannin e M. Fournier, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer Berlin, Berlin, 2013.
- 8 C. Granadeiro, P. Ferreira, D. Julião, L. Ribeiro, R. Valença, J. Ribeiro, I. Gonçalves, B. de Castro, M. Pillinger, L. Cunha-Silva e S. Balula, *Energies*, 2018, **11**, 1696.
- 9 M. M. Marisic, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2312–2317.
- 10 M. Yu, Y. Feng, L. Gao e S. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 20661–20668.
- 11 J. Zhang, X. Liu, M. Sun, X. Ma e Y. Han, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 1698–1702.
- 12 H. Oh, Y. Choi, C. Shin, T. V. T. Nguyen, Y. Han, H. Kim, Y. H. Kim, J.-W. Lee, J.-W. Jang e J. Ryu, *ACS Catal.*, 2020, **10**, 2060–2068.
- 13 W. Trakarnpruk e K. Rujiraworawut, *Fuel Process. Technol.*, 2009, **90**, 411–414.
- 14 E. Naseri e R. Khoshnavazi, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 28249–28260.
- 15 S. L. Suib, Ed., *New and future developments in catalysis. Catalytic biomass conversion*, Elsevier, Boston, 2013.
- 16 S. Pourbeyram, M. Moosavifar e V. Hasanzadeh, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **714–715**, 19–24.
- 17 D.-Y. Du, J.-S. Qin, S.-L. Li, Z.-M. Su e Y.-Q. Lan, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 4615–4632.
- 18 A. W. Bhutto, R. Abro, S. Gao, T. Abbas, X. Chen e G. Yu, *J. Taiwan Inst. Chem. E.*, 2016, **62**, 84–97.
- 19 J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang e Y.-F. Song, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4775–4781.
- 20 H. Lü, C. Deng, W. Ren e X. Yang, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **119**, 87–91.

- 21 D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves e S. S. Balula, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 15242–15248.
- 22 S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, L. Cunha-Silva e S. Balula, *Fuel Process. Technol.*, 2013, **116**, 350–357.
- 23 C. M. A. Brett, *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, **10**, 143–148.
- 24 M. L. Di Gioia, R. Cassano, P. Costanzo, N. Herrera Cano, L. Maiuolo, M. Nardi, F. P. Nicoletta, M. Oliverio e A. Procopio, *Molecules*, 2019, **24**, 2885.
- 25 S. T. Williamson, K. Shahbaz, F. S. Mjalli, I. M. AlNashef e M. M. Farid, *Renew. Energ.*, 2017, **114**, 480–488.
- 26 F. Liu, Z. Xue, X. Zhao, H. Mou, J. He e T. Mu, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 6140–6143.
- 27 E. L. Smith, A. P. Abbott e K. S. Ryder, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11060–11082.





### 3. Catalisadores Baseados em ZIF-8: Potenciar a Sua Atividade e Reutilização

*“Its large surface areas, well-controlled porosity, textural tunability and high thermal and chemical stability allows researchers to conduct enormous studies on derivatives of MOFs and MOF-related composites using ZIF-8 as the prior sampling substance.”*

Dianting Zou *et al.* em **Energy and Environmental Materials**, 2018, **4**

## Índice

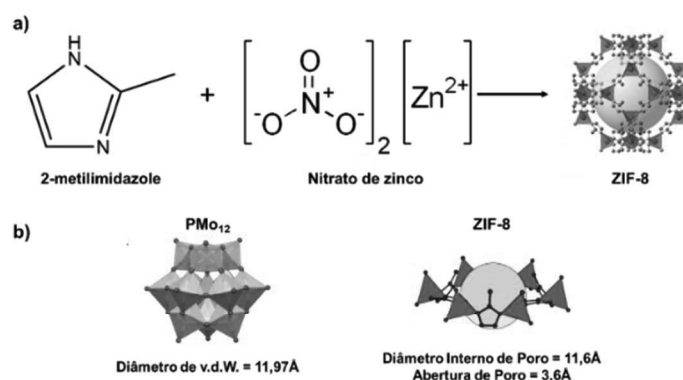
|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3. Catalisadores Baseados em ZIF-8: Potenciar a Sua Atividade e Reutilização .....       | 47 |
| Resumo.....                                                                              | 48 |
| 3.1 Breve Enquadramento.....                                                             | 49 |
| 3.2 Material ZIF-8 Base .....                                                            | 50 |
| 3.2.1 Síntese e Caracterização do ZIF-8 .....                                            | 50 |
| 3.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-8 .....                                     | 54 |
| 3.2.2 Estudo Catalítico do ZIF-8 e Seus Derivados TPSM.....                              | 58 |
| 3.3 Material Compósito $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .....                              | 60 |
| 3.3.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .....                   | 60 |
| 3.3.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do Compósito $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .....  | 65 |
| 3.3.3 Estudos Catalíticos dos Materiais Baseados em $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ ..... | 71 |
| 3.4 Considerações Finais.....                                                            | 82 |
| 3.5 Referências Bibliográficas .....                                                     | 84 |

## Resumo

Neste capítulo é descrita a preparação, por métodos sustentáveis, simples e rápidos, de materiais baseados no MOF ZIF-8, com potencial como catalisadores heterogéneos. Foram preparados o ZIF-8 base e o material compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , resultante da incorporação do  $\text{PMo}_{12}$  na estrutura porosa do MOF, e caracterizados por técnicas como PXRD, FTIR-ATR, SEM/EDS, TGA, isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  e ICP-OES. Ambos os materiais foram sujeitos a TPSM a várias temperaturas, e as diversas amostras resultantes destes tratamentos foram caracterizadas no sentido de identificar eventuais alterações às suas estruturas cristalinas. O ZIF-8,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , e alguns materiais selecionados entre os derivados obtidos por TPSM, foram testados em sistemas ODS. Destaca-se o desempenho do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , capaz de remover cerca de 89% do conteúdo refratário de enxofre do óleo modelo ao final de 1 h de reação, mas também o dos compósitos resultantes da TPSM a temperaturas superiores a 500 °C, que não só apresentam maior atividade catalítica na oxidação dos SCCs, como também são reutilizáveis em pelo menos 5 ciclos consecutivos de ODS sem perda de atividade.

### 3.1 Breve Enquadramento

Os ZIFs são uma subclasse de MOFs, formados por ligandos imidazolato carregados e iões metálicos divalentes, conforme previamente descrito no Capítulo 1. De um modo geral, apresentam redes com extensas áreas superficiais, notável resistência mecânica, térmica e química, e propriedades texturais adaptáveis às reações a que se deseja aplicá-los, pela escolha adequada da combinação de ligandos e centros metálicos.<sup>1</sup> Os métodos de modificação pós-síntese (PSM, *post-synthetic modification*) nesta família de MOFs, particularmente as modificações térmicas pós-síntese (TPSM, do inglês *thermal post-synthetic modification*), têm sido alvo de recente investigação. Estas TPSMs podem ter efeitos positivos no potencial catalítico dos materiais obtidos pela criação de defeitos pontuais na estrutura cristalina da rede<sup>2,3</sup>, conversão em óxidos metálicos, ou mesmo em materiais de carbono-metal por calcinação completa<sup>4,5</sup>, modificações estas que podem ter efeitos desejáveis no seu potencial catalítico. Apesar do número de diferentes estruturas de ZIFs reportados na literatura exceder a centena<sup>6</sup>, aquela que merece maior destaque em processos de separação e armazenamento de gases, catálise e adsorção é o ZIF-8 ( $\text{Zn}_6(2\text{-mIm})_{12}$ ) (Figura 3.1). Este material, cuja preparação revela elevada simplicidade e reprodutibilidade, é constituído por unidades tetraédricas  $\text{Zn}^{2+}(2\text{-mIm})_4$ , formando uma



**Figura 3.1** – a) Ilustração dos precursores envolvidos na formação do ZIF-8. b) Ilustração da correspondência dimensional entre o POM e o ZIF-8.

estrutura porosa 3D, de tipologia *sodalite*, com diâmetros de poro da ordem dos 11,6 Å, acessíveis por pequenas janelas (aberturas de poro), da ordem dos 3,4 Å<sup>7</sup>. A excelente estabilidade química, mecânica e térmica, robustez estrutural e elevada cristalinidade, associadas a elevadas áreas superficiais BET e volumes de poro ( $S_{\text{BET}} \sim 1410 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_p \sim 0,546 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>8</sup>, tornam este MOF num candidato ideal para a heterogeneização de catalisadores homogêneos. Particularmente, no caso do PMo<sub>12</sub>, existe uma grande

correspondência entre o diâmetro de van der Waals deste POM (11,97 Å)<sup>9</sup> e as dimensões das cavidades do ZIF-8, associada a uma potencial redução de efeitos de lixiviação devida às reduzidas amplitudes das suas aberturas de poro (Figura 3.1).

## 3.2 Material ZIF-8 Base

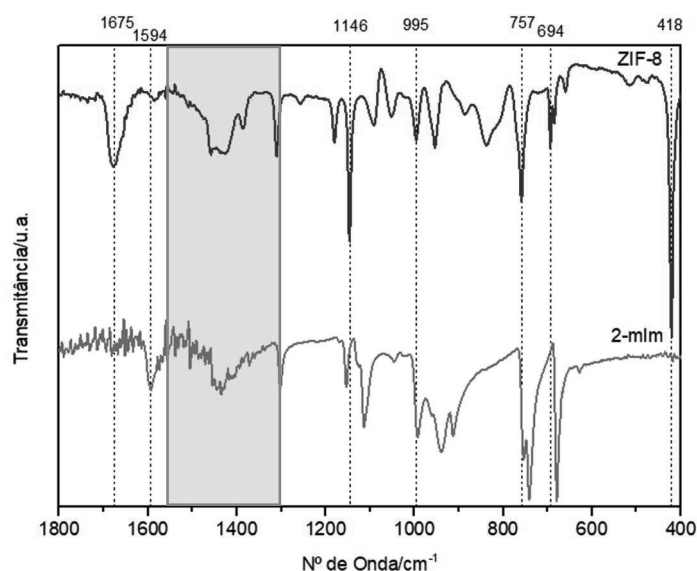
### 3.2.1 Síntese e Caracterização do ZIF-8

O ZIF-8 foi preparado recorrendo a um procedimento previamente reportado, baseado na auto-montagem da rede através da mistura de soluções metanólicas do centro metálico e do ligando ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 2-mlm, respetivamente), e aplicação de agitação magnética moderada durante 2,5 horas. A razão molar metal/ligando de 8 foi escolhida por maximizar o rendimento, grau de cristalinidade, área de superfície BET e volume de microporo do material para sínteses à temperatura ambiente<sup>10</sup>. O precipitado branco resultante foi separado por centrifugação e lavado 5 vezes com metanol usando repetidamente o mesmo método. O material isolado foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - refletância total atenuada (FTIR-ATR), difração de raio-X de pós (PXRD), análise termogravimétrica (TGA), isotérmicas de adsorção e dessorção de Azoto a  $-196^\circ\text{C}$ , microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS).

O espectro vibracional obtido para o ZIF-8 preparado é apresentando na Figura 3.2. No espectro do MOF verifica-se a presença de bandas características do ligando orgânico, nomeadamente as bandas de intensidade média provenientes das vibrações de estiramento do anel imidazol, entre  $1300$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$  e o estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}$ , presente a  $1594\text{ cm}^{-1}$ . A componente metálica encontra-se representada pelo pico a  $418\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação  $\text{Zn}-\text{N}^{11}$ , e confirma a formação da ligação entre a componente metálica e o anel imidazolato. A informação relevante a retirar deste espectro encontra-se resumida na tabela 3.1, onde são atribuídas as principais bandas observadas.

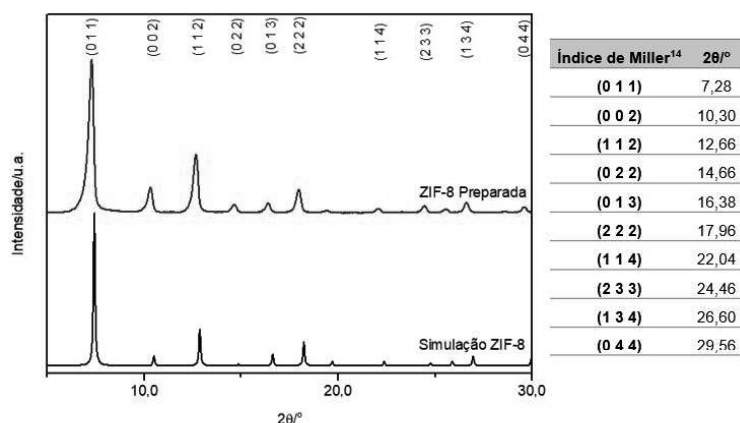
**Tabela 3.1** - Correspondência entre a posição e tipo de vibração para o espectro de infravermelho do ZIF-8

| Vibração de Ligação   | Número de Onda / $\text{cm}^{-1}$ |
|-----------------------|-----------------------------------|
| $\delta(\text{C-N})$  | 995                               |
| $\delta(\text{C-H})$  | 757                               |
| $\delta(\text{Anel})$ | 694                               |
| $\nu(\text{C=C})$     | 1675                              |
| $\nu(\text{C=N})$     | 1594                              |
| $\nu(\text{Anel})$    | 1300-1550                         |
| $\nu(\text{C-N})$     | 1146                              |
| $\nu(\text{Zn-N})$    | 418                               |



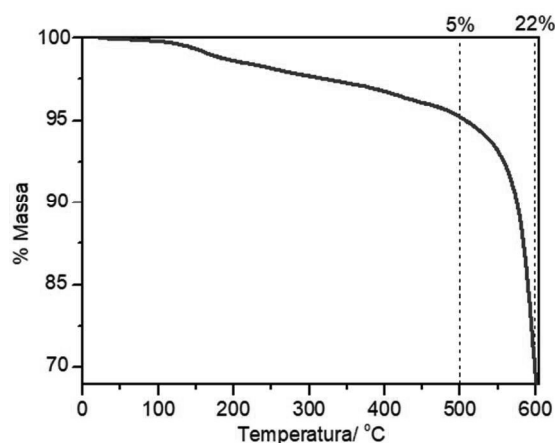
**Figura 3.2** - Representação dos espectros de absorção no infravermelho obtidos por FTIR-ATR para a amostra de ZIF-8 preparada, no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Apresenta-se também o espectro do ligando 2-mlm, para efeitos comparativos.

O difratograma obtido por PXRD para a amostra de ZIF-8 encontra-se representado na Figura 3.3, acompanhado de um padrão de difração obtido da simulação a partir da estrutura de cristal único<sup>12</sup>, recorrendo ao *software* Mercury da Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). A comparação direta do difratograma simulado com o do material preparado permite confirmar o sucesso da preparação do material ZIF-8 e confirma também a estrutura típica de sodalite da rede deste MOF.



**Figura 3.3** - Representação do difratograma obtido para o ZIF-8 e correspondência entre os picos de difração e respetivos índices de Miller<sup>13</sup>.

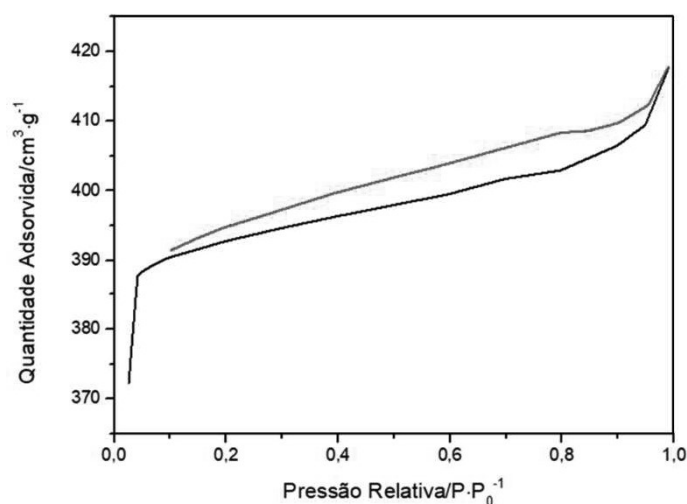
A análise do perfil termogravimétrico obtido para o ZIF-8, representado na Figura 3.4, confirma a estabilidade térmica deste material até cerca de 500 °C, conforme previamente descrito na literatura<sup>14</sup>. A perda de cerca de 5% de massa entre 100 °C e 500 °C aponta para a presença de uma pequena quantidade de moléculas hóspede de solvente e/ou ligando livre nas suas cavidades. A perda significativa de massa a partir dos 500 °C pode resultar, inicialmente, da remoção de grupos metilo dos ligandos e, posteriormente, da degradação e remoção das próprias moléculas de ligando<sup>2</sup>, levando ao colapso parcial ou total da estrutura cristalina do material, sob o *stress* térmico extremo.



**Figura 3.4** - Perfil termogravimétrico obtido para a amostra de ZIF-8, no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C.

As isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto (a preto/vermelho, respetivamente), representadas na Figura 3.5, foram efectuadas e analisadas com o objetivo de obter informação relativa à caracterização textural do ZIF-8 preparado. O material apresenta o perfil de adsorção e dessorção típico de um material mesoporoso,

com um *loop* de histerese a pressões relativas elevadas ( $P/P_0 > 0,8$ ), devido à presença de mesoporos de elevadas dimensões entre partículas adjacentes. Os resultados desta análise, apresentados na tabela 3.2, indicam que o material preparado possui área superficial ( $S_{BET}$ ) e volume de microporo condizentes com o esperado para esta rede<sup>15</sup>, constituindo mais uma evidência do sucesso da preparação do ZIF-8.

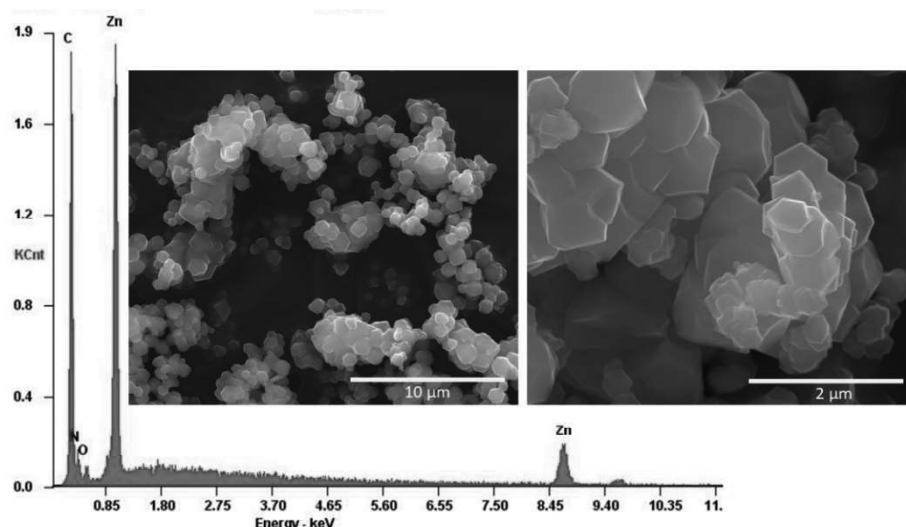


**Figura 3.5** - Isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto para o ZIF-8 preparado.

**Tabela 3.2** – Características texturais do ZIF-8 preparado, obtidas através das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto.

|                           | $S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$ | $V_{micro}/cm^3 \cdot g^{-1}$ |
|---------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <b>ZIF-8 Preparado</b>    | 1476                       | 0,588                         |
| <b>ZIF-8<sup>15</sup></b> | 962                        | 0,360                         |

As micrografias de alta resolução obtidas por SEM para o ZIF-8, representadas na Figura 3.6, revelam partículas com o formato de dodecaedros rômnicos, com arestas irregulares e uma distribuição de tamanho de partícula pouco uniforme. A presença de grandes agregados é também uma constante, possivelmente devido às lavagens com metanol. Estas lavagens tendem a remover moléculas de ligando e catiões  $Zn^{2+}$  em excesso (que não reagiram) à superfície das partículas, reduzindo a sua carga e promovendo a agregação<sup>16</sup>. O espectro obtido na análise de EDS, também representado na Figura 3.6, confirma a presença de Zn e N na amostra, elementos correspondentes à composição do ZIF-8.



**Figura 3.6** – Espectro de EDS e micrografias obtidas por SEM para a amostra de ZIF-8, a duas ampliações distintas.

O conjunto de resultados de caracterização para o ZIF-8 indicam que o método utilizado é adequado à sua preparação, tendo sido obtido um material cristalino, mesoporoso e com elevada área superficial. Após a confirmação do sucesso da síntese do ZIF-8, foram retiradas do lote preparado porções deste material e, posteriormente, sujeitas a processos térmicos de modificação pós-síntese (TPSM).

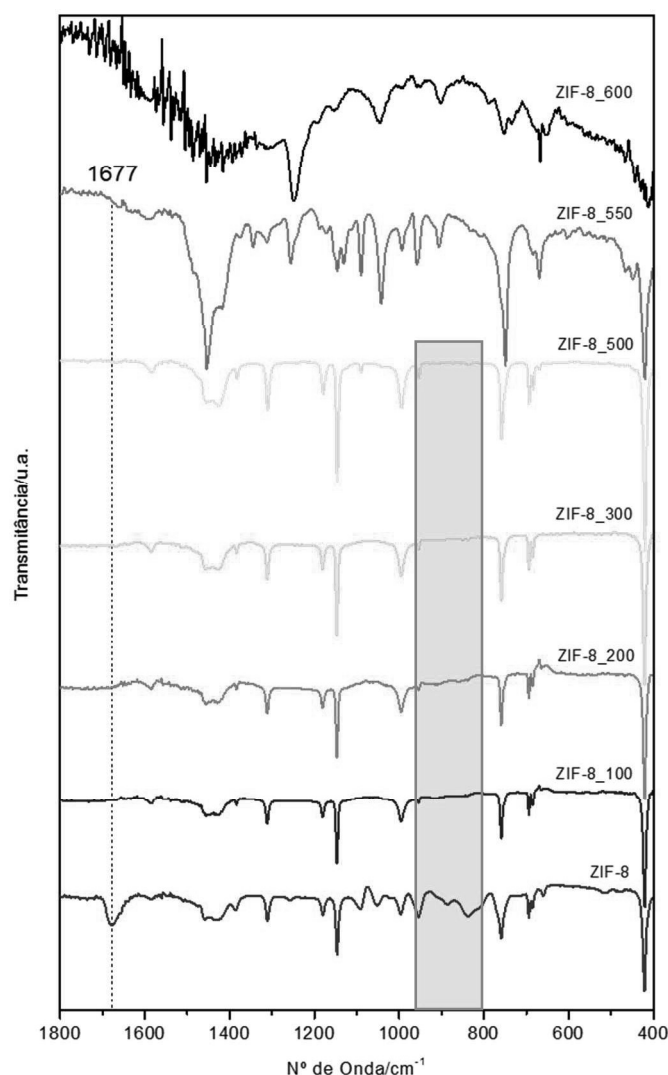
### 3.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-8

As diversas porções de ZIF-8 retiradas do lote preparado foram sujeitas a processos controlados de aquecimento, em atmosfera de  $N_2$ , com o objetivo de induzir alterações na sua estrutura que promovessem o aumento do seu potencial catalítico. Nos seguintes resultados de caracterização, os materiais encontram-se identificados com o nome ZIF-8\_X, em que X corresponde à temperatura final a que a amostra foi sujeita. As condições mais detalhadas destes tratamentos encontram-se na Secção Experimental (Capítulo 6). A análise visual inicial aos materiais resultantes de TPSM não revela quaisquer alterações à sua cor em relação ao material base até à temperatura de 300 °C, a partir da qual os materiais começam a apresentar colorações entre o castanho e o preto. Os materiais obtidos foram caracterizados recorrendo às mesmas técnicas efetuadas para o MOF base.

Os espectros vibracionais obtidos para as amostras do ZIF-8 sujeitas a TPSM a diversas temperaturas entre 100 e 600 °C encontram-se representados na Figura 3.7. Da comparação direta com o espectro do material base, verifica-se que grande parte das bandas, em particular aquela correspondente ao estiramento da ligação Zn–N

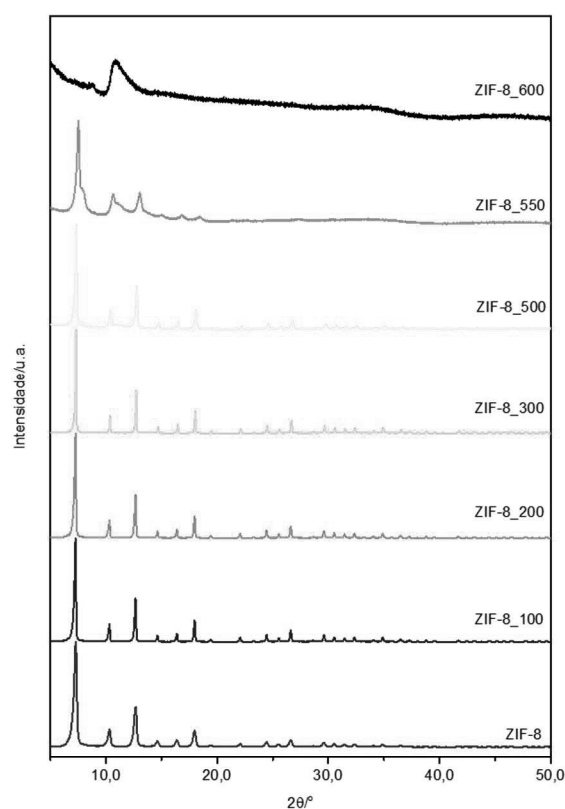


mantém a sua posição e intensidade até aos 500 °C. Este facto surge como evidência inicial de que os TPSM até esta temperatura não provocaram uma significativa degradação dos materiais (quebra das ligações metal-ligando), no entanto, a diminuição de intensidade das bandas originadas pelas vibrações de deformação e estiramento do ligando orgânico sugere alguma degradação da componente orgânica, particularmente evidente pelo desaparecimento das bandas a 1677  $\text{cm}^{-1}$  e no intervalo entre 800 e 975  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros obtidos para os tratamentos a 550 e 600 °C, no entanto, revelam alterações significativas à estrutura dos materiais, quer pelo desaparecimento de bandas observadas para os materiais tratados até 500 °C, quer pelo aparecimento de novas bandas. Estes resultados são coincidentes com os indícios dados pela análise termogravimétrica do ZIF-8, que indicam que o material inicia a sua degradação total sob *stress* térmico a temperaturas superiores a 500 °C.



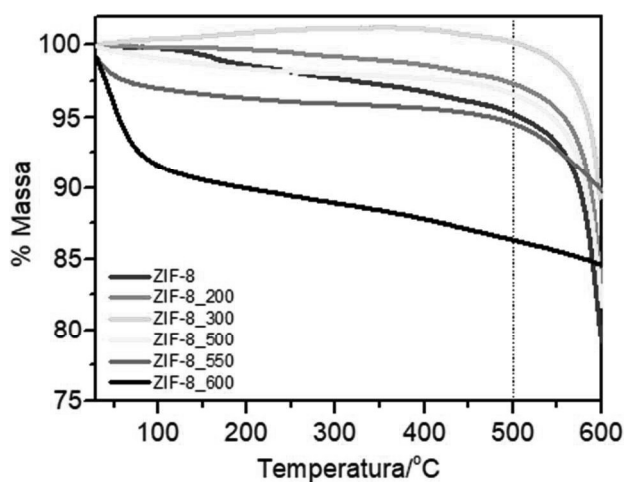
**Figura 3.7** - Representação dos espectros de absorção no infravermelho obtidos por FTIR-ATR para as amostras de ZIF-8 sujeitas a várias TPSM entre 100 e 600 °C, no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro do ZIF-8 é também representado, para efeitos de comparação.

A análise dos difratogramas obtidos por PXRD para as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM, representados na Figura 3.8, revela que os picos característicos do ZIF-8 mantiveram as suas posições e intensidades relativas até à temperatura de 500 °C, indicando que o tratamento térmico não provocou alterações significativas na estrutura cristalina do material. Por sua vez, as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM a temperaturas superiores a 500 °C sofreram alterações significativas às suas estruturas cristalinas. O padrão de difração do material tratado a 550 °C sofre um alargamento dos picos correspondentes aos planos cristalográficos (0 1 1), (0 0 2) e (1 1 2) (a 7,4, 10,4, e 12,8°, respetivamente) apontando para um colapso parcial da estrutura, com disrupção de simetria translacional a longo plano. O alongamento e desaparecimento de vários picos a ângulos de difração superiores a 15°, indica também existência de desordem a curto plano<sup>2</sup>. Estas observações são ainda mais evidentes para a amostra de material tratada a 600 °C, verificando-se o desaparecimento completo do pico correspondente ao plano (0 1 1) (a 7,4°), e confirmando-se a degradação praticamente total da estrutura cristalina do material. Estes resultados confirmam a tendência de colapso da estrutura a temperaturas superiores a 500 °C observado na TGA do ZIF-8, e também na espectroscopia de FTIR-ATR.



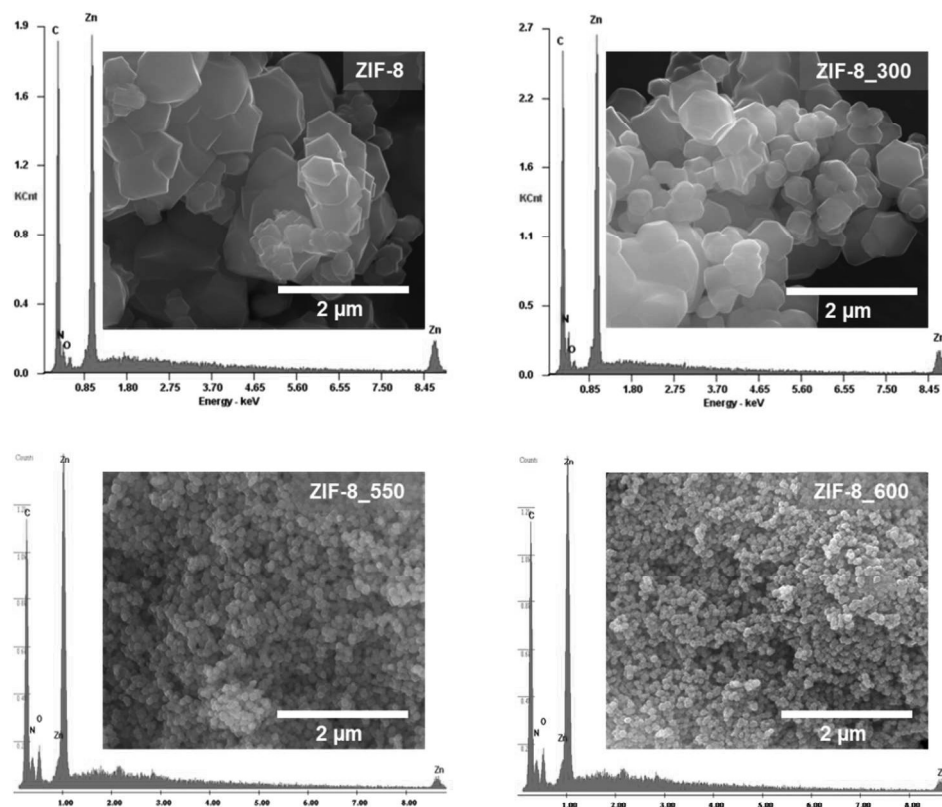
**Figura 3.8** - Representação dos difratogramas obtidos para as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM entre 100 e 500 °C. O difratograma obtido para o ZIF-8 não tratado é também apresentado, para efeitos comparativos.

Os perfis termogravimétricos das amostras de ZIF sujeitas a TPSM prévio são representadas na Figura 3.9. Da análise comparativa, verifica-se que embora o tratamento não tenha induzido um aumento da estabilidade térmica dos materiais, também não teve efeitos negativos consideráveis nas amostras tratadas até 550 °C, registando-se perdas de massas inferiores a 6% para todos os MOFs até ser atingida a gama de temperaturas de decomposição completa. Este resultado sugere uma retenção das propriedades estruturais do material neste intervalo de TPSM, conforme sugerido pelos difratogramas previamente representados. O ZIF termicamente tratado a 600 °C (ZIF-8\_600), no entanto, regista perdas de massa superiores, da ordem dos 13% até 500 °C, confirmando uma redução na resistência ao stress térmico para este material. De notar, também, que os materiais tratados a 550 e 600 °C iniciam as suas perdas de massa a temperaturas inferiores em relação aos restantes, um efeito atribuído, mais uma vez, à redução da sua cristalinidade.



**Figura 3.9** - Perfil termogravimétrico obtido para diversas amostras de ZIF-8 sujeitas a várias TPSM (ZIF-8\_200, ZIF-8\_300, ZIF-8\_500, ZIF-8\_550 e ZIF-8\_600).

As micrografias de alta resolução obtidas por SEM para as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM até 300 °C revelam que este tratamento não influenciou a morfologia da maior parte das partículas, que mantêm o formato de dodecaedros rômnicos em agregados de dimensões consideravelmente idênticas ao material não tratado (ZIF-8) (Figura 3.10 e Figura A1.1 no Anexo). Por sua vez, as micrografias das amostras ZIF-8\_550 e ZIF-8\_600 revelam que estes materiais aparentam possuir estruturas de morfologia mais regular, tamanhos consideravelmente inferiores, e distribuições de tamanho mais homogêneas quando comparados com os materiais sujeitos a TPSM a temperaturas inferiores. Todos os espectros obtidos na análise EDS indicam a presença de Zn e N nas amostras tratadas, similarmente ao material base.



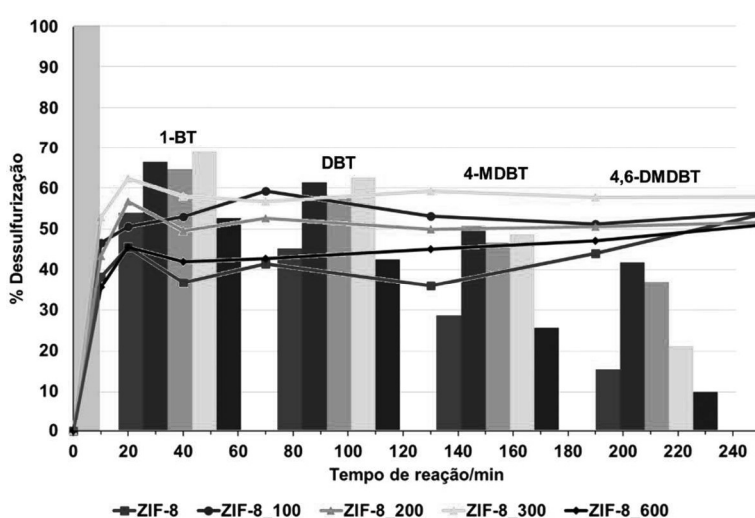
**Figura 3.10** - Micrografias obtidas por SEM para as amostras de ZIF-8\_300, ZIF-8\_550 e ZIF-8\_600 acompanhadas dos respetivo espectros EDS, bem como da micrografia do ZIF-8, para comparação.

Os resultados de caracterização para as amostras de ZIF-8 sujeitas a TPSM até 500 °C indicam que o material manteve as suas propriedades de cristalinidade e, consequentemente, não aparenta sofrer alterações estruturais significativas ao nível da própria rede. Por outro lado, as amostras tratadas a 550 e 600 °C apresentam alterações consideráveis às suas estruturas que influenciam a sua rede cristalina e impactam negativamente a sua resistência ao stress térmico. Os materiais aparentam também não ter sofrido efeitos significativos de perda de centros metálicos em toda a gama de temperaturas em que foram efectuadas as TPSM.

### 3.2.2 Estudo Catalítico do ZIF-8 e Seus Derivados TPSM

O ZIF-8 preparado e respetivos derivados obtidos por TPSM foram testados como potenciais catalisadores heterogêneos em sistemas de ODS usando as condições reacionais previamente estabelecidas no final do capítulo 2 (25 mg de ZIF, 0,75 mL de OM, 0,75 mL de  $\text{bmImPF}_6$  e 75 µL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a 70 °C). Os perfis cinéticos destes ensaios catalíticos encontram-se representados na Figura 3.11.

Os resultados destes ensaios indicam que o ZIF-8 não aparenta ser ativo neste sistema ODS, uma vez que após o passo de extração (10 min, zona sombreada a verde no gráfico da Figura 3.11) a percentagem de dessulfurização se mantém praticamente constante, confirmando a necessidade do encapsulamento de espécies cataliticamente ativas na sua estrutura. Estes ensaios sugerem também que a TPMS não conferiu atividade catalítica aos materiais, mesmo nos tratamentos em que a sua estrutura cristalina se alterou, uma vez que não se verifica evolução significativa da reação além do passo inicial de extração em nenhum dos testes. A análise do desempenho dos materiais no passo de extração, apresentada na mesma figura, revela que o sistema mantém a tendência observada nos ensaios de catálise homogênea com o  $\text{PMo}_{12}$ , ou seja, esta combinação MOF/líquido iónico é particularmente seletiva para a remoção de 1-BT, todavia o seu desempenho na remoção de 4,6-DMDBT é consideravelmente inferior (não vai além dos 41% no seu melhor resultado, no ZIF-8\_100). A capacidade de remoção dos SCCs durante o passo de extração aparenta sofrer um ligeiro incremento entre as amostras de ZIF-8 sem qualquer tratamento e a amostra sujeita a TPMS a 300 °C, possivelmente devido ao desimpedimento dos poros do material durante o tratamento, permitindo um transporte mais eficiente dos SCCs adsorvidos entre as fases. Esta melhoria de desempenho encontra-se completamente ausente no caso do ZIF-8\_600, que retorna a capacidades de extração semelhantes às do material de partida, possivelmente devido ao colapso parcial da estrutura evidenciado no difratograma de pó, que pode ter bloqueado o acesso dos substratos aos locais de adsorção.



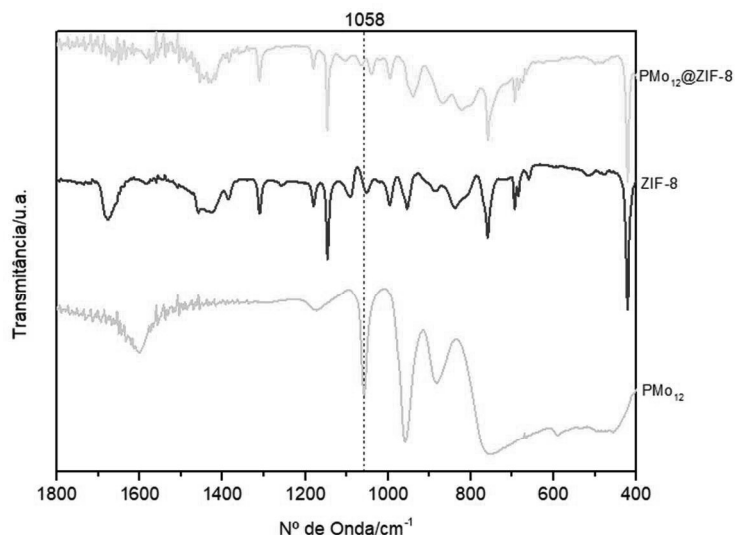
**Figura 3.11** – Perfis cinéticos da reação de ODS até 4 horas de reacção (gráfico de linhas) e percentagem de remoção de cada SCC (1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT; gráfico de barras) após o passo de extração, utilizando o ZIF-8 base e alguns dos respetivos derivados obtidos por TPMS (ZIF-8\_100, ZIF-8\_200, ZIF-8\_300 e ZIF-8\_600).

### 3.3 Material Compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$

#### 3.3.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$

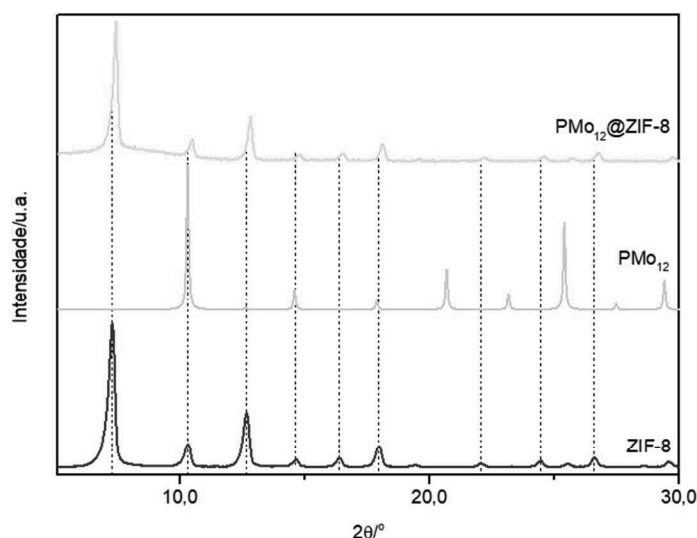
O ZIF-8 foi utilizado como suporte na imobilização de  $\text{PMo}_{12}$ , numa abordagem com dois objetivos principais: suportar o POM (espécie cataliticamente ativa), tornando-o reutilizável em subseqüentes ciclos catalíticos, mantendo a sua atividade catalítica em ODS, e aumentar o potencial catalítico do próprio ZIF-8. O encapsulamento do POM no ZIF-8 foi conseguido recorrendo a um método de preparação *bottle around the ship*, ou seja, o MOF foi preparado em solução, num procedimento semelhante ao utilizado para o material base, na presença de 200 mg de  $\text{PMo}_{12}$  (esta preparação encontra-se descrita em maior detalhe na Secção Experimental, Capítulo 6). A análise inicial visual ao material compósito,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  revela uma alteração de cor em relação ao material base (ZIF-8 livre), de branco para verde claro. O compósito foi caracterizado por FTIR-ATR, PXRD, TGA, isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , SEM, EDS e espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

O espectro vibracional obtido para a amostra do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , acompanhado dos respectivos espectros do  $\text{PMo}_{12}$  e do ZIF-8, encontra-se representado na Figura 3.12. O conjunto de bandas observável no espectro característico do ZIF-8 encontra-se também no espectro do material compósito, com excepção do estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$ . As vibrações de estiramento assimétrico  $\text{Mo}=\text{O}_d$ ,  $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$  e  $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$  do  $\text{POM}^{17}$ , presentes no intervalo entre  $975$  e  $770\text{ cm}^{-1}$ , não são claramente visíveis no espectro do compósito encontrando-se, muito provavelmente, mascaradas por bandas do material de suporte. Verifica-se, no entanto, o aparecimento de uma banda ténue a cerca de  $1058\text{ cm}^{-1}$ , atribuível à vibração de estiramento  $\text{P}-\text{O}_a$  do POM. Este resultado pode ser uma indicação inicial que o material compósito possui uma quantidade baixa de POM encapsulado, no entanto, não permite confirmar inequivocamente a sua presença na estrutura do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ .



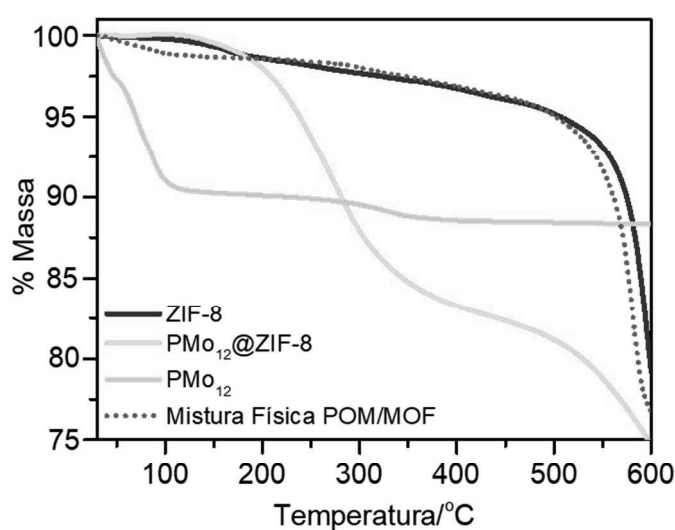
**Figura 3.12** - Representação do espectro de absorção no infravermelho obtido por FTIR-ATR para o compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-8, no intervalo de 1800 a 400 cm<sup>-1</sup>. Para efeitos de comparação apresentam-se também os espectros do PMo<sub>12</sub> e do ZIF-8.

A análise do difratograma obtido por PXRD para a amostra de material compósito, quando comparada com a do material base, revela que os picos característicos do ZIF-8 mantiveram as suas posições e intensidades relativas (Figura 3.13). A ausência de picos adicionais correspondentes ao POM indica que não existe mistura de fases cristalinas dos dois componentes no material compósito. Verifica-se, contudo, um alongamento do ombro do pico de difração correspondente ao plano de cristalográfico (0 1 1), a 7,4°, sugerindo uma ligeira diminuição da cristalinidade da rede, possivelmente devido à incorporação do PMo<sub>12</sub> nos poros do MOF.



**Figura 3.13** - Representação dos difratogramas obtidos para o ZIF-8 e o compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-8, entre os ângulos de 5 e 30°. É também representado o difratograma do PMo<sub>12</sub>, obtido por simulação a partir da estrutura de XRD de cristal único.

Os resultados das análises termogravimétricas ao  $\text{PMo}_{12}$  e ao material compósito encontram-se representados na Figura 3.14. O perfil termogravimétrico do POM revela uma perda de massa de cerca de 10% até ser atingida a temperatura de 100 °C, devida à remoção de águas de hidratação do material, e uma segunda perda, mais ligeira, a cerca de 280 °C, resultante da dessorção de prótons e oxigénios terminais (águas constitucionais)<sup>18</sup>. Por sua vez, o termograma do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  apresenta uma perda de massa de cerca de 15% entre os 200 e os 400 °C, e outra a partir dos 500 °C. A primeira deve-se à remoção de águas de hidratação do POM, bem como à libertação de moléculas de um dos solventes usados na sua preparação (também água), que não terão sido removidas no processo de secagem do material, ficando retidas nos seus poros. A segunda perda de massa, a partir dos 500 °C, pode dever-se à decomposição de grupos metilo do ligando da rede<sup>2</sup>, ou à formação de óxidos derivados do heteropolianião<sup>18</sup>. O perfil termogravimétrico do  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , completamente distinto dos perfis do material de suporte, do POM, bem como da mistura física dos dois, sugere a preparação bem sucedida de um material compósito com efetiva existência de efeito sinérgico proveniente do processo de encapsulamento.

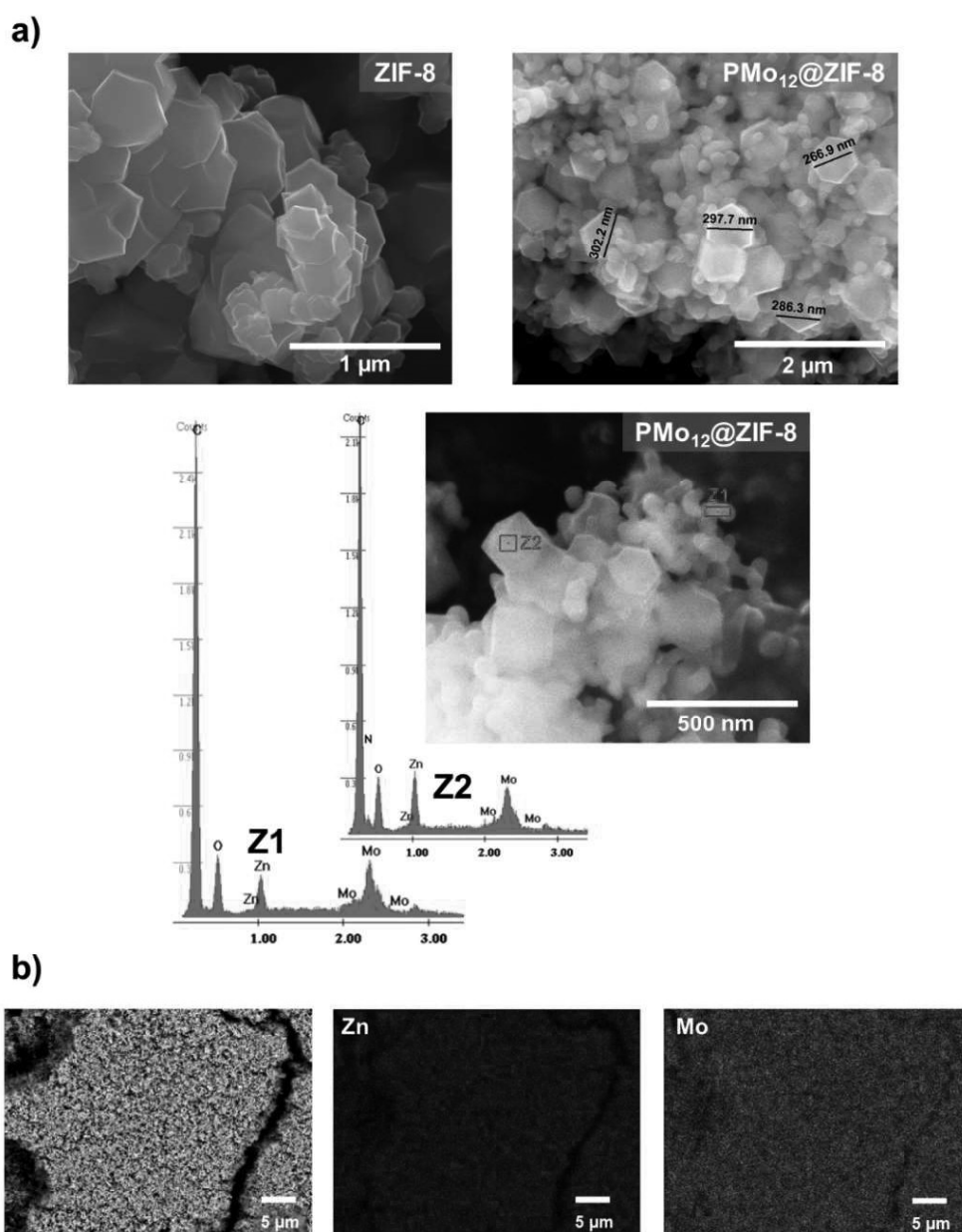


**Figura 3.14** - Perfil termogravimétrico obtido para o  $\text{PMo}_{12}$  e compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  no intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C, apresentando-se igualmente os perfis do ZIF-8 e de uma mistura física  $\text{PMo}_{12}$  + ZIF-8 para efeitos de comparação.

As imagens de alta resolução obtidas para a amostra do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  revelam aglomerados de um material com tamanho superior dos cristais dodecaédricos em relação ao ZIF-8, e morfologia mais irregular do que a deste material de suporte (Figura 3.15a). Estas imagens mostram também a presença de estruturas alongadas, com um elevado grau de amorfia. O espectro de EDS do material compósito

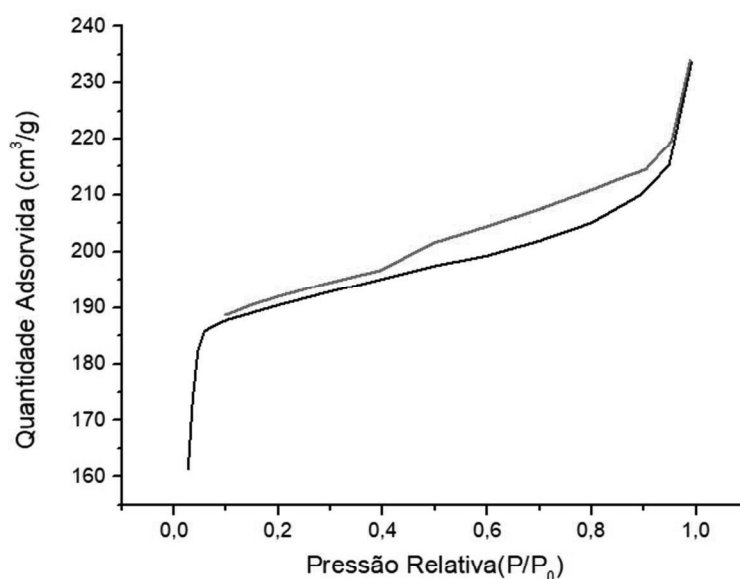


não apresenta surpresas quanto à composição atômica identificada, confirmando inequivocamente a presença do POM pelo evidente aparecimento do pico referente ao Mo, tanto nos cristais de morfologia bem definida ( $Z_2$ ), como nas zonas mais amorfas ( $Z_1$ ). A semelhança entre os espectros de EDS das duas zonas sugere que as estruturas  $Z_2$  se tratam de partículas do compósito que, devido às condições de síntese utilizadas, não terão cristalizado com a morfologia esperada para esta rede. Os mapas EDS para o Mo e o Zn demonstram uma distribuição homogênea de POM e MOF em toda a extensão das partículas do material compósito (Figura 3.15b).



**Figura 3.15 - (a)** Micrografias obtidas por SEM para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  e espectros de EDS para as zonas  $Z_1$  (esquerda) e  $Z_2$  (direita) deste material. **(b)** Mapas de distribuição elementar para o Mo (verde) e Zn (vermelho).

A caracterização textural do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , efetuada pelas isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  (Figura 3.16), revela um perfil típico de materiais mesoporosos, tal como observado para o ZIF-8 isolado. Os valores de área superficial e volume de microporo avaliados para este material composto confirmam uma diminuição significativa tanto a nível da área de superfície BET como do volume de microporo relativamente ao ZIF-8 (Tabela 3.3) suportando também o sucesso do encapsulamento do  $\text{PMo}_{12}$  na rede porosa deste MOF.



**Figura 3.16** - Isotérmicas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$  para o composto  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ .

**Tabela 3.3** - Resumo das características texturais do composto  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , obtidas pelas isotérmicas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ .

|                                           | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>ZIF-8</b>                              | 1526                                              | 0,630                                                |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8</math></b> | 620                                               | 0,228                                                |

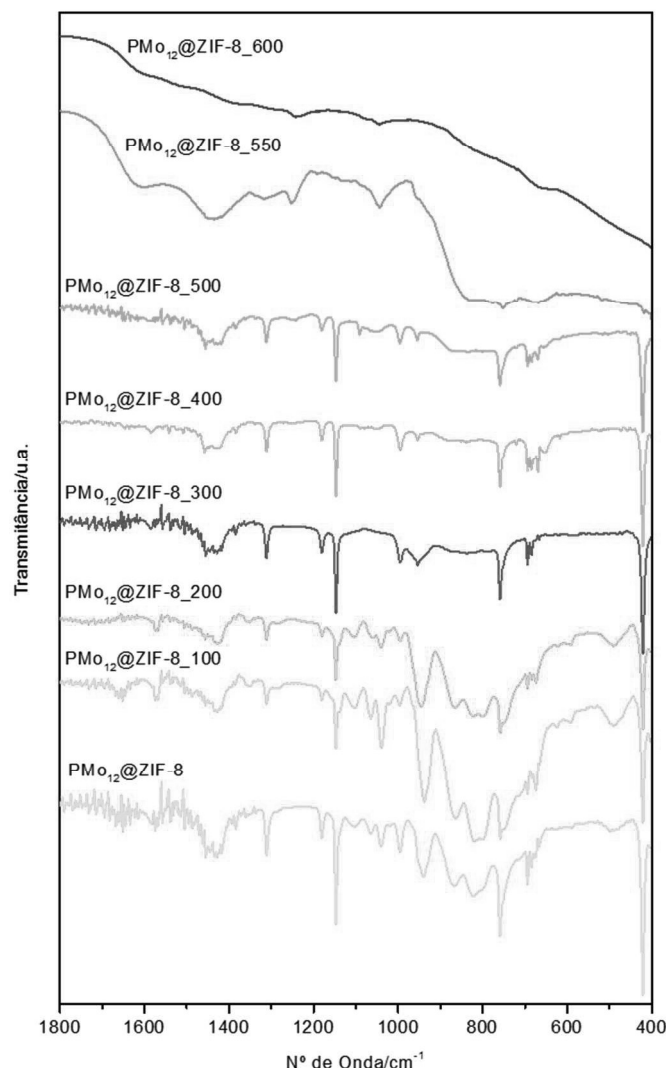
O material composto foi também analisado por ICP-OES, com o objetivo de quantificar o  $\text{PMo}_{12}$  presente na sua estrutura. Os resultados desta análise indicam que o material possui um *loading* de 136,489 mg(Mo)/g de material. O cômputo geral dos resultados de caracterização do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  indica, então, o sucesso da sua preparação. Além disso, a ausência de diferentes fases cristalinas evidentes na análise por PXRD e por SEM, associada aos resultados de EDS e ICP-OES permitem, também, concluir que o POM se encontrará encapsulado na rede porosa do ZIF-8, e não apenas depositado sobre a superfície desta.

### 3.3.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do Compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$

Diversas porções da amostra de  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  foram sujeitas a processos de TPSM, em condições semelhantes às descritas e utilizadas para o material base (ZIF-8). Nos seguintes resultados de caracterização, os materiais encontram-se identificados por  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_X$ , em que X corresponde à temperatura final a que a amostra é sujeita. A análise visual aos materiais compósitos obtidos por TPSM revela que a cor destes se altera gradualmente: desde o esverdeado do compósito base para tons diferentes de azul acinzentado até 300 °C, passando para tons acastanhados a 400 °C e, finalmente, a preto, para temperaturas superiores a 500 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados recorrendo às mesmas técnicas utilizadas para o  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ .

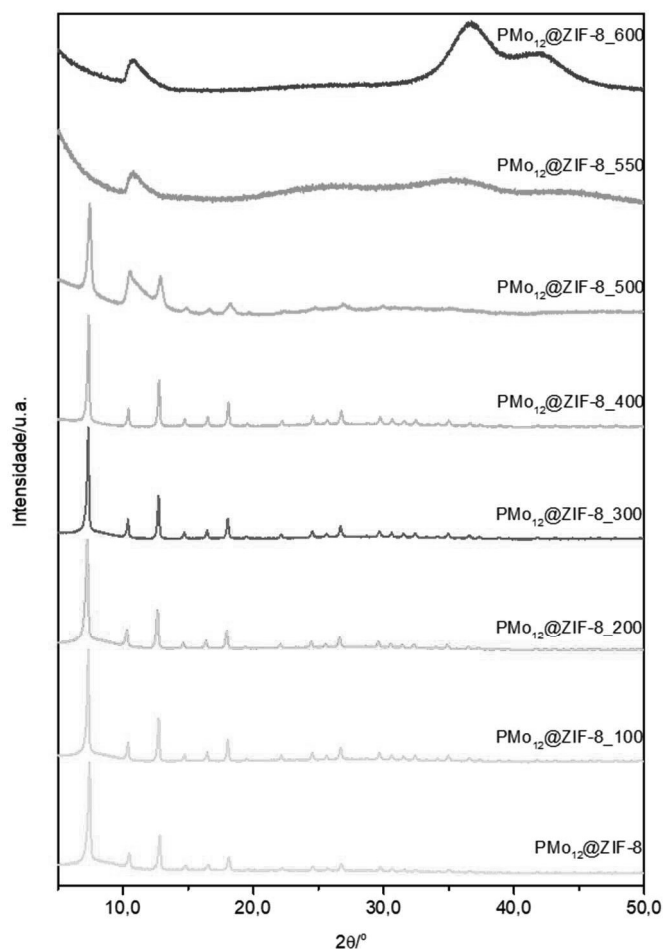
Os espectros vibracionais de FTIR-ATR das amostras do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  sujeitas a TPSM entre 100 e 600 °C encontram-se representados na Figura 3.17. O conjunto de bandas observado para o compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  continua a ser observável nos materiais compósitos sujeitos a TPSM até aos 500 °C, apesar do atenuamento progressivo das bandas no intervalo de 1150 a 950  $\text{cm}^{-1}$  com o aumento da temperatura de tratamento, o que pode indiciar alguma degradação gradual da componente orgânica do material. Os espectros obtidos para os materiais tratados a 550 e 600 °C,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_550$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_600$ , apontam para uma degradação considerável das respectivas estruturas, evidente pela ausência praticamente completa de qualquer banda vibracional identificável.

A análise dos padrões de difracção para as amostras de material compósito sujeitas a TPSM revela que os picos observados para o  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  mantiveram as suas posições e intensidades relativas até ao material  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_400$  (Figura 3.18). O difratograma correspondente ao material sujeito a TPSM a 500 °C, no entanto, indica claramente que o material sofreu uma diminuição na sua ordem cristalina, evidenciada pelo grande alargamento do pico a cerca de  $10,3^\circ$ , correspondente ao plano (0 0 2), que indica um colapso parcial da estrutura, com disrupção de simetria translacional a longo plano. Além disso o alongamento e desaparecimento de vários picos a ângulos de difracção superiores a  $15^\circ$ , sugere também existência de desordem a curto plano, semelhante ao observado para o material de suporte (ZIF-8 base) tratado à temperatura de 550 °C. Os difratogramas dos materiais  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_550$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8\_600$  mostram o desaparecimento praticamente completo de todos os picos relativamente ao compósito base, confirmando a transformação em materiais de reduzida cristalinidade. Curiosamente, o difratograma do material sujeito ao tratamento a 600 °C destaca-se



**Figura 3.17** - Representação dos espectros de FTIR-ATR para os diversos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_X$  sujeitos a TPSM entre 100 e 600 °C, no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Para efeitos de comparação mostra-se igualmente o espectro do compósito base,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .

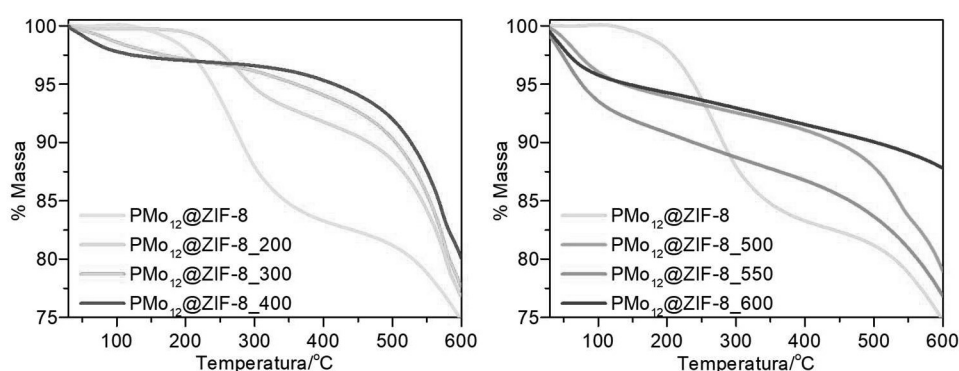
pelo aparecimento de duas bandas largas a ângulos entre 35 e 45°, uma zona característica de picos de difração de óxidos de zinco<sup>19</sup>, sugerindo alguma conversão do ZIF-8 nestas espécies. Esta possível conversão em óxidos de zinco pode dever-se à presença de moléculas de oxigénio provenientes do POM no sistema, justificando a não ocorrência de uma transformação semelhante no ZIF-8 base sujeito às mesmas condições de TPSM, que não tinha qualquer fonte de oxigénio presente durante o seu tratamento. Deve também ser notado que, de acordo com o reportado na literatura, a desidratação térmica do  $\text{PMo}_{12}$  pode levar à formação de defeitos pontuais na sua estrutura através da perda de oxigénios, a partir dos 399 °C, e à sua decomposição nos óxidos correspondentes ( $\alpha\text{-MoO}_3$  e  $\beta\text{-MoO}_3$ ) a partir de 439 °C<sup>20–22</sup>, pelo que essas transformações podem, também, ocorrer durante a TPSM ao compósito.



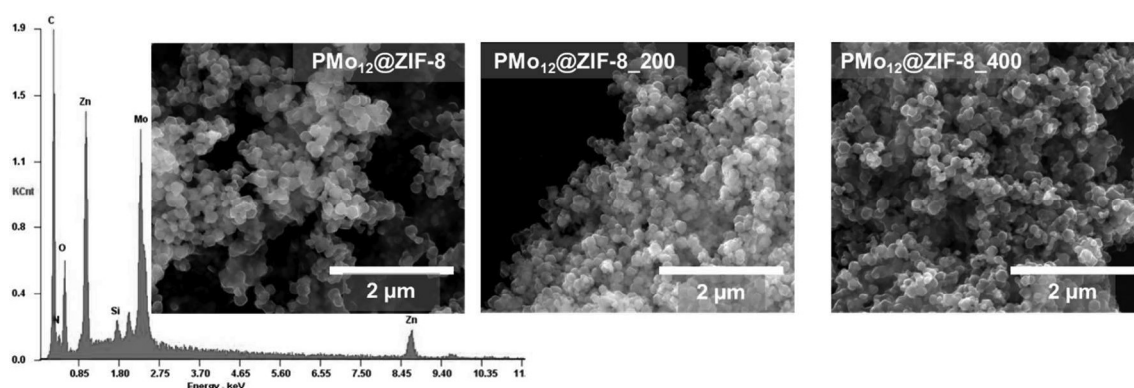
**Figura 3.18** - Difrátogramas dos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_X$  obtidos por TPSM entre 100 e 600 °C, representados entre os ângulos de 5 e 50°. O difratograma do  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  é também apresentado, para efeitos comparativos.

As TGAs dos materiais previamente obtidos por TPSM a diversas temperaturas ( $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{200}$  a  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ ) não apresentam perfis termogravimétricos muito distintos entre si (Figura 3.19). Poderá, no entanto, notar-se uma tendência ligeira e progressiva de aumento da estabilidade térmica para os materiais tratados a temperaturas mais elevadas, em particular para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ .

As imagens de alta resolução obtidas para as amostras do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  sujeitas a TPSM às temperaturas de 200 e 400 °C, apresentadas na Figura 3.20, revelam aglomerados de material com morfologia e distribuição de tamanho de partícula semelhante às do compósito base. O espectro EDS da amostra tratada a 400 °C encontra-se representado na mesma figura, e indica que os materiais mantiveram a composição elementar do compósito base após a TPSM. As micrografias SEM e espectros EDS obtidos para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{100}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{300}$  encontram-se representadas na Figura A2 do Anexo (Capítulo 7).



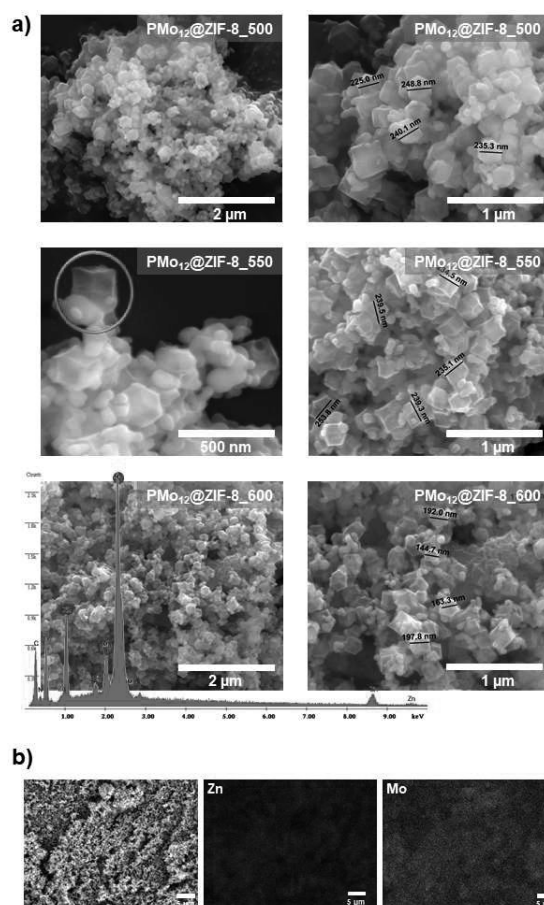
**Figura 3.19** - Perfis termogravimétricos dos materiais obtidos por TPSM:  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{600}$ . Apresenta-se também o perfil do compósito base,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ , para efeitos de comparação.



**Figura 3.20** - Micrografias obtidas por SEM para os materiais  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}$ , acompanhadas do espectro EDS obtido para esta última amostra.

As micrografias SEM obtidas para os compósitos sujeitos a TPSM a temperaturas superiores a 500 °C revelam modificações de ordem significativa em relação ao compósito base, conforme indicado pela análise por PXRD e ilustrado na Figura 3.21a. Verifica-se uma tendência de proporcionalidade inversa entre a temperatura de tratamento e o tamanho dos cristais do material, bem como o aparecimento gradual de estruturas de morfologia aproximada à cúbica, que podem justificar o alongamento e desaparecimento dos picos de difração característicos do ZIF-8 nestas amostras. O espectro EDS obtido para a amostra  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{600}$  é também representado na figura, sendo representativo dos espectros obtidos para este conjunto de amostras, e indica que os materiais mantiveram a mesma composição do compósito de partida. Os mapas de EDS para Zn (vermelho) e Mo (verde) na amostra  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ , representados na Figura 3.21b, revelam que o tratamento a temperaturas na zona da decomposição da rede não provocam lixiviação dos centros metálicos, nem do

POM, verificando-se uma distribuição uniforme destes dois elementos na zona mapeada.



**Figura 3.21** - (a) Micrografias obtidas por SEM dos materiais  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{600}$ , juntamente com o espectro de EDS obtido para esta último material. (b) Mapas de distribuição elementar para o Zn (vermelho) e Mo (verde) no material  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}_{500}$ .

A avaliação dos valores de área superficial e volume de microporo para os materiais tratados a temperaturas até 400 °C encontram-se sumarizada na tabela 3.4. Verifica-se o aumento progressivo da área de superfície BET e do volume de microporo de todos os materiais tratados relativamente ao compósito sem qualquer tratamento, apontando para a hipótese de que a sujeição do material ao processo de TPSM até 400 °C provoca alterações às suas características texturais conducentes a potencializar os seus desempenhos catalíticos.

**Tabela 3.4** - Características texturais dos compósitos  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  obtida por TPSM entre 200 e 400 °C, e do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  base para comparação, obtidas através das isotérmicas de adsorção / dessorção de azoto.

|                                                 | $S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\text{micro}} / \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8</math></b>       | 620                                               | 0,228                                                |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}</math></b> | 812                                               | 0,318                                                |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}</math></b> | 784                                               | 0,299                                                |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}</math></b> | 701                                               | 0,278                                                |

Todos os materiais compósitos sujeitos a TPSM foram caracterizados por ICP-OES, com o objetivo de quantificar o  $\text{PMo}_{12}$  presente nas suas estruturas (Tabela 3.5). Regista-se um aumento progressivo da quantidade de Mo nos materiais com o aumento da temperatura de tratamento até 400 °C, seguido de um decréscimo do *loading* no material tratado a 500 °C, e subsequente aumento até à temperatura de 600 °C. Esta quebra na tendência de aumento de quantidade de Mo coincide com o primeiro material ( $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ ) que sofre alterações significativas na sua estrutura cristalina quando sujeito à TPSM, e também com a temperatura a que se inicia a decomposição térmica do POM.

**Tabela 3.5** - Quantificação de Mo nos materiais compósitos sujeitos a TPSM, obtida por ICP-OES.

Apresenta-se também a quantificação no compósito base, para efeitos comparativos.

| <b>Amostra</b>                                  | <b><i>Loading</i> de Mo/mg(Mo)·g<sup>-1</sup></b> |
|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8</math></b>       | 136,489                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{100}</math></b> | 162,343                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}</math></b> | 201,738                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}</math></b> | 202,727                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}</math></b> | 387,993                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}</math></b> | 155,984                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{550}</math></b> | 246,485                                           |
| <b><math>\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{600}</math></b> | 318,207                                           |

O cômputo geral dos resultados de caracterização dos materiais compósitos obtidos a distintas TPSM ( $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_X$ ) indica que este tratamento não parece ter impacto negativo na estrutura cristalina dos materiais tratados até 400 °C, temperatura a partir da qual se começam a verificar alterações significativas na estrutura dos

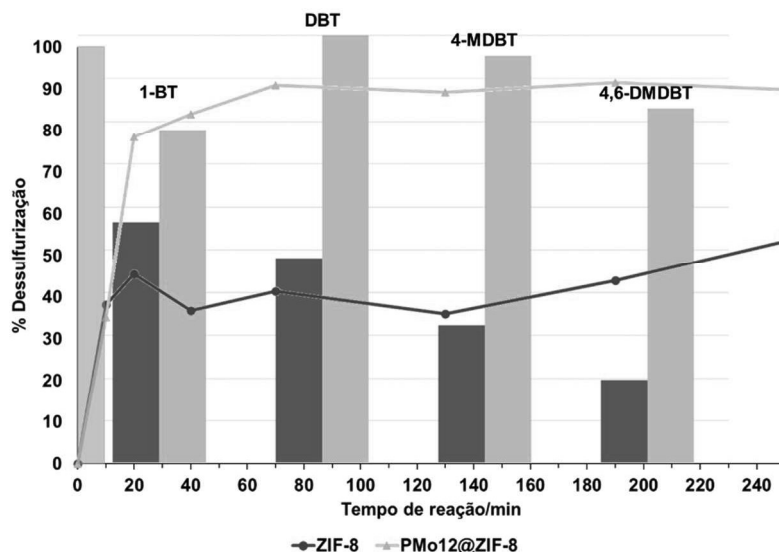


compósitos, que poderão ter efeitos consideráveis nos seus potenciais catalíticos. O aparente aumento de concentração de Mo nas amostras tratadas a temperaturas até 400 °C estará associado à redução da densidade dos materiais pela remoção das moléculas de ligando livre, águas de hidratação do POM e moléculas de água dos seus poros durante a TPSM. Estas modificações poderão ser vantajosas em termos da sua aplicação em catálise, reduzindo a massa de catalisador necessária para uma determinada reação e facilitando o acesso de substratos aos centros ativos.

### 3.3.3 Estudos Catalíticos dos Materiais Baseados em $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$

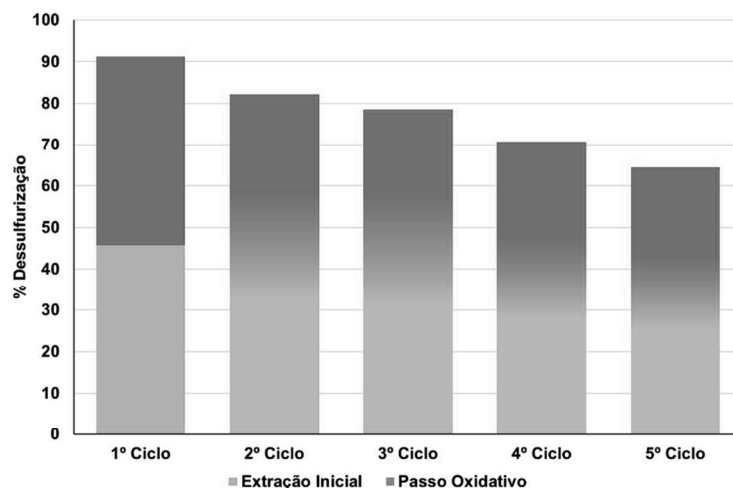
Os materiais baseados no compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  foram avaliados como catalisadores heterogêneos em sistemas ODS, com os parâmetros reacionais idênticos àqueles usados anteriormente para o ZIF-8 e seus derivados (Secção 3.2.3). Além disso, recorreu-se aos resultados da quantificação de Mo por ICP-OES de cada um dos materiais compósitos para assegurar a utilização de uma massa de catalisador correspondente a 3  $\mu\text{mol}$  de POM imobilizado, garantido que os resultados destes estudos são comparáveis não só entre si, mas também com os ensaios do sistema homogêneo.

O perfil cinético resultante do ensaio catalítico de ODS utilizando o compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  permite concluir que a incorporação do POM na estrutura do ZIF-8 lhe conferiu atividade catalítica (remoção de 87% dos SCCs em quatro horas), mas também que após a primeira hora não ocorre remoção significativa de nenhum dos SCCs (Figura 3.22). De notar também que, apesar do aumento considerável de atividade catalítica em relação ao MOF isolado, o desempenho do compósito fica aquém daquele do ensaio de catálise homogênea. Embutida na mesma figura encontra-se também a representação em gráfico de barras da percentagem de remoção de cada SCC após o passo oxidativo. Verifica-se que a tendência de remoção  $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > 1\text{-BT}$  observada para o sistema homogêneo se repete, sendo distinta dos ensaios com o ZIF-8 base e respetivos derivados por TPSM. Confirma-se assim que apesar da seletividade do sistema para o 1-BT durante a fase de extração, este SCC é mais dificilmente oxidado do que os restantes componentes do OM.

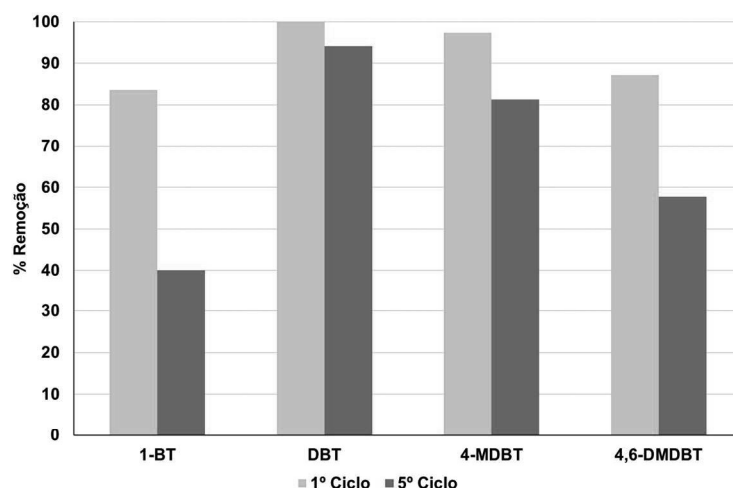


**Figura 3.22** - Perfil cinético do ensaio catalítico utilizando o compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  como catalisador, comparado com o obtido para o material de suporte nas mesmas condições (linhas). Encontra-se, também, representada a percentagem de remoção de cada SCC após 4 h de reacção com ambos os materiais (barras).

No interesse de avaliar o potencial de reutilização do catalisador, uma característica desejável para o meio industrial, o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  foi testado em ciclos subsequentes de ODS. Para estes ensaios foi repetida a preparação do teste ao catalisador descrito anteriormente e, após a primeira hora de reacção, foi removido todo o OM tratado e adicionada uma nova alíquota (0,75 mL) de OM *stock*, e repetida a reacção nas mesmas condições. Os resultados destes ensaios encontram-se representados na Figura 3.23. A fronteira entre o passo de extração e o passo oxidativo encontra-se claramente definida apenas para o primeiro ciclo. Isto deve-se ao facto de, nos subsequentes ciclos ODS, a composição exata do sistema inicial não ser conhecida, pelo que é impossível assegurar que os ensaios ocorrem nas mesmas condições devido à presença de água e, eventualmente, do oxidante,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , provenientes do(s) ciclo(s) anterior(es) no reator. Verifica-se uma tendência de diminuição progressiva de desempenho catalítico do material ao longos dos 5 ciclos em que foi testado, de 91% no 1º ciclo, até 64% de dessulfurização total no 5º ciclo. Da análise da remoção de cada SCC individualmente, observam-se reduções na capacidade de remoção de todas as espécies, particularmente acentuadas para o 1-BT e o 4,6-DMDBT, entre o 1º e 5º ciclo catalítico (Figura 3.24).

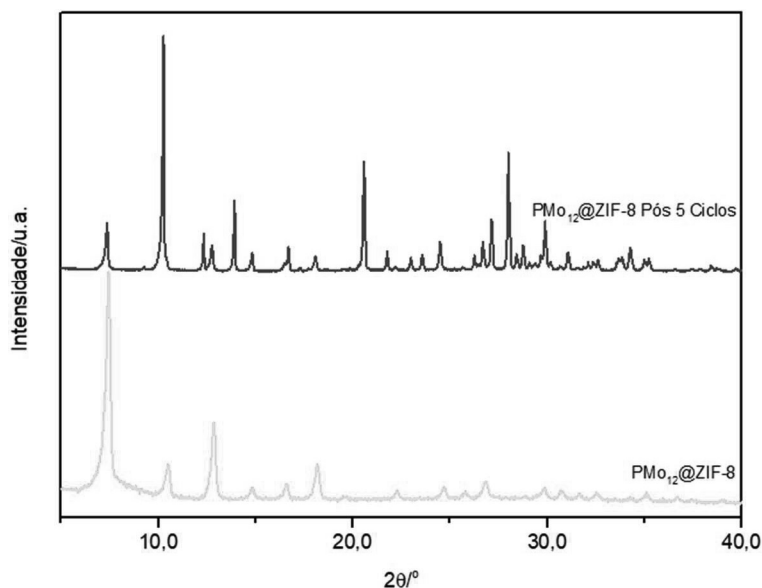


**Figura 3.23** - Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  durante 5 ciclos consecutivos de ODS.



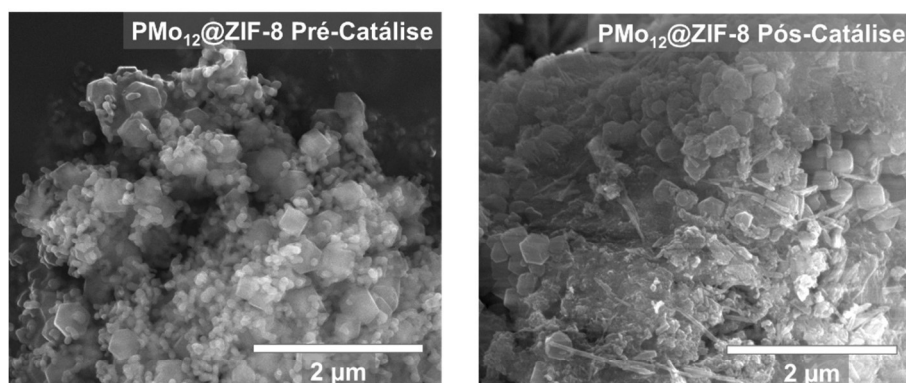
**Figura 3.24** - Comparação da remoção de cada SCC entre o 1º e 5º ciclo de ODS, utilizando o composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  como catalisador.

Para tentar elucidar a redução em eficiência catalítica do material, este foi recuperado do sistema após o 5º ciclo de ODS e novamente caracterizado. O difratograma de PXRD do material recuperado, representado na Figura 3.25, revela que ocorreram alterações à estrutura cristalina do material, evidente pela permuta das intensidades relativas dos dois primeiros picos de difração, um aparente desdobramento do terceiro e o aparecimento e desaparecimento de diversos picos após os  $20^\circ$ .



**Figura 3.25** - Difractograma obtido para o composto PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 recuperado do sistema catalítico de ODS após 5 ciclos de reutilização.

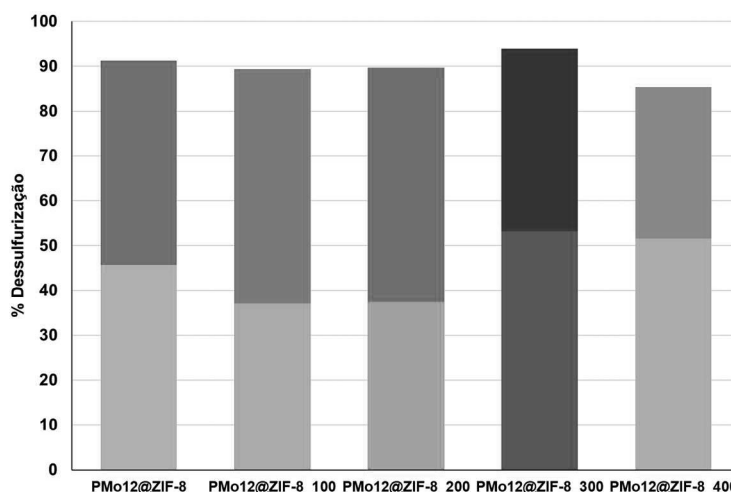
As micrografias obtidas por SEM do material recuperado após os 5 ciclos, revelam uma perda de regularidade das partículas do material e aumento da dimensão dos seus agregados (Figura 3.26), acompanhando as alterações observadas no difractograma de PXRD. Observa-se, também, a presença de estruturas de morfologia alongada, semelhantes a agulhas, que corresponderão a produtos de oxidação, os quais estarão também adsorvidos sobre a superfície do catalisador, e que podem bloquear o acesso dos substratos aos seus centros ativos. Este facto, aliado às alterações estruturais do PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 estarão associadas à redução no seu desempenho na desulfurização no decurso dos ciclos consecutivos.



**Figura 3.26** - Micrografia obtida por SEM para a amostra de PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 recuperada do sistema catalítico de ODS após 5 ciclos de reutilização. Encontra-se também representada uma micrografia do material antes de ser aplicado como catalisador no sistema de ODS, para efeitos comparativos.

Os materiais derivados do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  por TPSM foram, também, testados como catalisadores heterogêneos neste sistema ODS, nas mesmas condições do compósito sem qualquer tratamento.

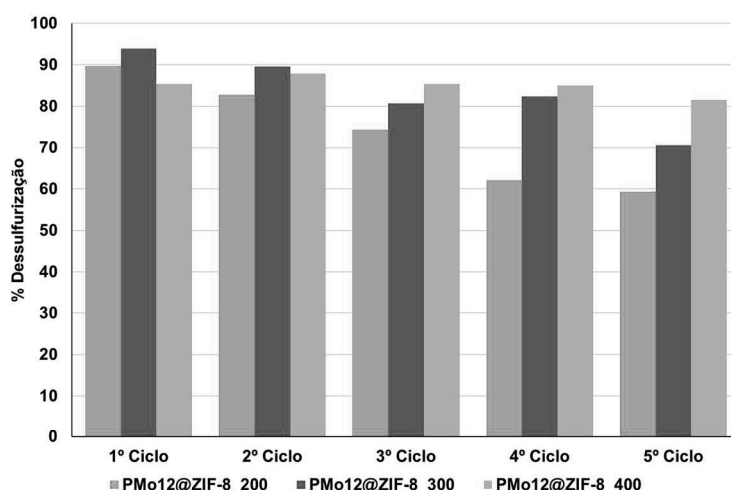
Os resultados das reações após uma hora do passo oxidativo utilizando os catalisadores  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{100}$  a  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}$ , cujos resultados prévios de caracterização não apontam para alterações significativas da sua estrutura relativamente ao compósito de partida ( $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ ), estão representados Figura 3.27. Os resultados destes ensaios indicam que a TPSM não induziu melhorias na atividade catalítica dos compósitos tratados a 100 e 200 °C. Por sua vez, o tratamento térmico a 300 e 400 °C aparenta melhorar o desempenho dos materiais no passo de extração, muito provavelmente devido a uma maior remoção de moléculas hóspede nos poros dos catalisadores, bem como à “abertura” das suas janelas pela remoção de grupos metilo, que permite um melhor acesso dos SCCs aos seus locais de adsorção.



**Figura 3.27** - Resultados dos ensaios de ODS usando diversos catalisadores  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  sujeitos a TPSM até 400 °C, após uma hora de passo de oxidação. (Em cada uma das barras a cor mais clara representa o passo de extração e a coloração mais escura o passo oxidativo em ODS).

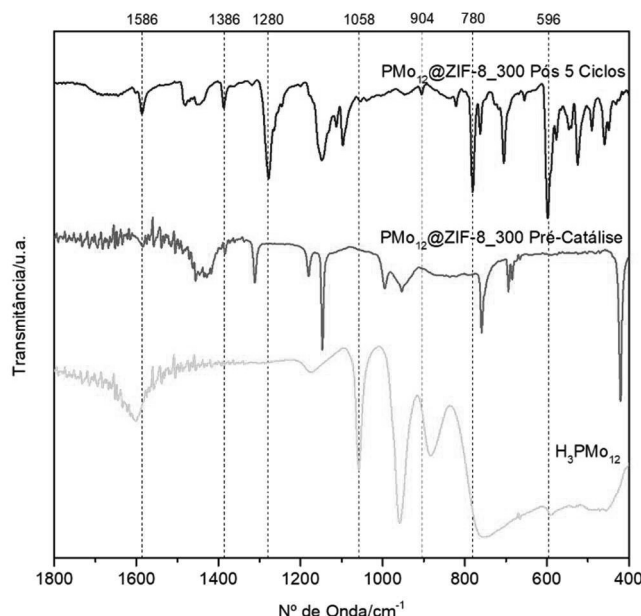
A reutilização dos materiais  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}$  a  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}$  em ciclos catalíticos subsequentes de ODS foi também avaliada, nos mesmos moldes usados para os testes do compósito sem qualquer tratamento (Figura 3.28). O  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}$  apresenta reduções significativas na sua atividade catalítica ao longo dos cinco ciclos, similarmente ao que aconteceu com o catalisador do qual foi derivado. O  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}$  revela um aumento de atividade catalítica no primeiro ciclo em comparação com o material tratado a 200 °C, bem como uma maior retenção da sua capacidade de dessulfurização do OM nos subsequentes ciclos. Apesar de sofrer um ligeiro decréscimo de atividade entre o 1º e o 3º ciclo, seguido de um ligeiro aumento ao

4º ciclo e nova queda ao 5º ciclo, este material mantém a sua remoção de SCCs superior a 70% em todos os ciclos. Por fim, apesar de apresentar o menor desempenho no primeiro ciclo, o  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{400}$  mantém a sua atividade de dessulfurização em cerca de 85% durante os primeiros quatro ciclos, e sofre apenas um ligeiro decréscimo de cerca de 4% ao 5º ciclo catalítico. Esta melhoria em termos de reutilização no desempenho dos catalisadores sujeitos a TPSP a 300 e 400 °C pode dever-se a um maior desimpedimento dos seus poros, que facilita não só a chegada dos substratos aos centros ativos do material, como a saída das espécies oxidadas da rede após a reação, libertando os centros catalíticos do material para os subsequentes ciclos. A presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  que não foi consumido em ciclos anteriores, aumentando a quantidade de oxidante presente no sistema, pode também justificar esta melhoria.



**Figura 3.28** - Resultados dos ensaios de reutilização usando  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{200}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{400}$  como catalisadores em ODS, durante 5 ciclos consecutivos.

O composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  foi recuperado no final dos 5 ciclos catalíticos, e caracterizado por espectroscopia de FTIR-ATR e PXRD, com o objetivo de investigar as eventuais alterações estruturais durante o processo de ODS. O espectro vibracional do material recuperado, comparado com os espectros obtidos para o material pré-catálise e para o POM, aponta para a ocorrência de alterações à estrutura do catalisador (Figura 3.29). Verifica-se o desaparecimento do pico correspondente ao estiramento Zn-N, o deslocamento da banda atribuída ao estiramento C-N do anel imidazolato, e o aparecimento um pouco mais evidente de picos a 596, 780, 904 e 1058  $\text{cm}^{-1}$ , que poderão ser atribuíveis aos estiramentos das ligações Mo-O-Mo<sup>23</sup>, Mo-O, Mo=O e P-O<sub>a</sub><sup>24</sup>, respetivamente. As bandas a 1586, 1386, 1280 e entre os 600 e 775 poderão corresponder a vibrações de ligações de sulfonas e sulfóxidos<sup>25</sup>, sugerindo a presença de produtos de oxidação no material recuperado.

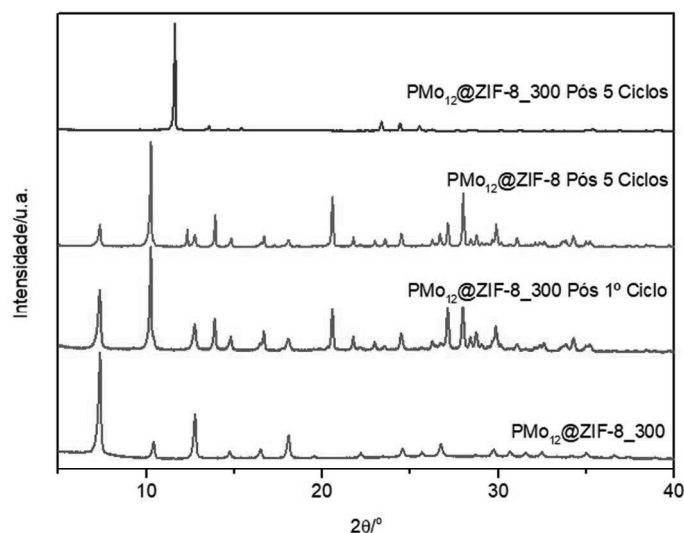


**Figura 3.29** – Espectro vibracional obtido por FTIR-ATR do composto PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 após 5 ciclos consecutivos de ODS. Apresentam-se também espectros vibracionais do material pré-catálise e do POM para efeitos comparativos.

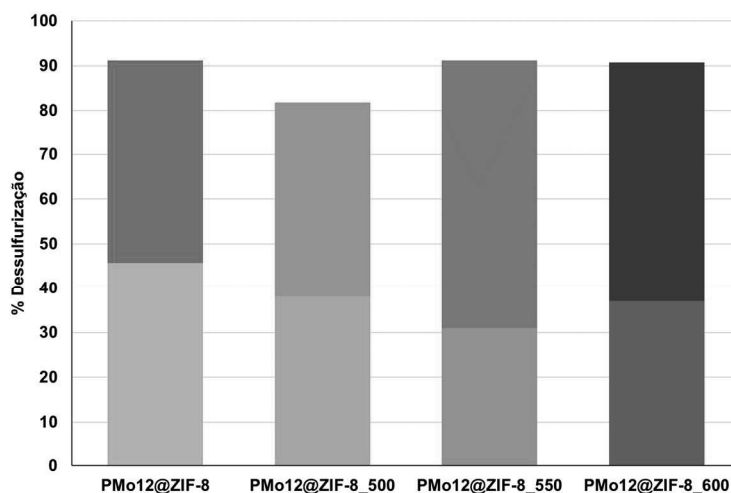
O ensaio descrito anteriormente foi repetido, e o PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 recuperado logo após o 1º ciclo catalítico, de forma a investigar se as modificações à sua estrutura variam ao longo dos ciclos de ODS. Os difratogramas obtidos para os materiais recuperados encontram-se representados na Figura 3.30, e apontam para a existência de transformações graduais do material com o decorrer dos ciclos consecutivos de ODS. Surpreendentemente, observam-se modificações à estrutura cristalina no final do 1º ciclo catalítico do PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 semelhantes às ocorridas no composto que não foi sujeito a TPSM após o 5º ciclo de ODS. Após o 5º ciclo o catalisador PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 apresenta um padrão de difração ainda mais dissemelhante, sugerindo alterações mais significativas na sua estrutura cristalina relativamente às observadas após o 1º ciclo, e às do composto base após os 5 ciclos de ODS.

Os materiais derivados do PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 a por TPSM a temperaturas entre os 500 e 600 °C foram também testados como catalisadores em sistemas ODS, em condições semelhantes aos ensaios anteriores. A caracterização destes materiais indicou a existência de alterações da estrutura cristalina relativamente ao composto base não tratado, que podem surtir efeitos potenciadores ou nefastos à sua atividade catalítica. Verifica-se que o composto PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_500 apresenta uma diminuição da sua eficiência no passo oxidativo, atingindo uma dessulfurização do OM de apenas 82%, enquanto os dois restantes atingiram dessulfurizações de cerca de 91% no primeiro ciclo, um resultado semelhante ao do respetivo material de partida (Figura 3.31). O

tratamento térmico a temperaturas no limiar, ou superiores, à da temperatura de decomposição do ZIF-8 (cerca de 500 °C, ou superiores), faz com que esses materiais apresentem uma redução de capacidade de extração, possivelmente devido a colapso da rede que limita o acesso dos substratos aos locais de adsorção no material.



**Figura 3.30** – Padrões de difração do composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  após o 1º e 5º ciclos de reutilização em ODS. Os difratogramas obtidos para este material pré-catálise, e aquele obtido para o composto base após 5 ciclos de reutilização são também representados, para efeitos de comparação.

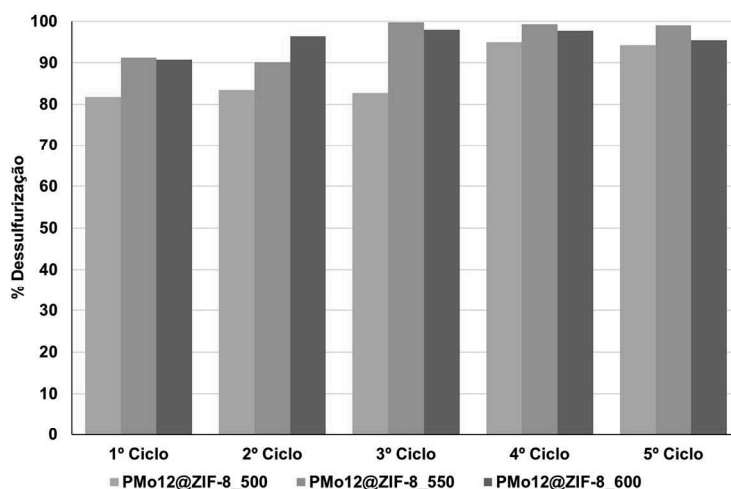


**Figura 3.31** - Resultados dos ensaios de ODS recorrendo aos catalisadores  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  sujeitos a TPSM entre 500 e 600 °C, após decorrer uma hora de passo de oxidação.

A reutilização destes 3 compostos ( $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{600}$ ) em ciclos catalíticos subsequentes foi também avaliada (Figura 3.32). Todos eles revelam uma tendência semelhante à observada para o composto



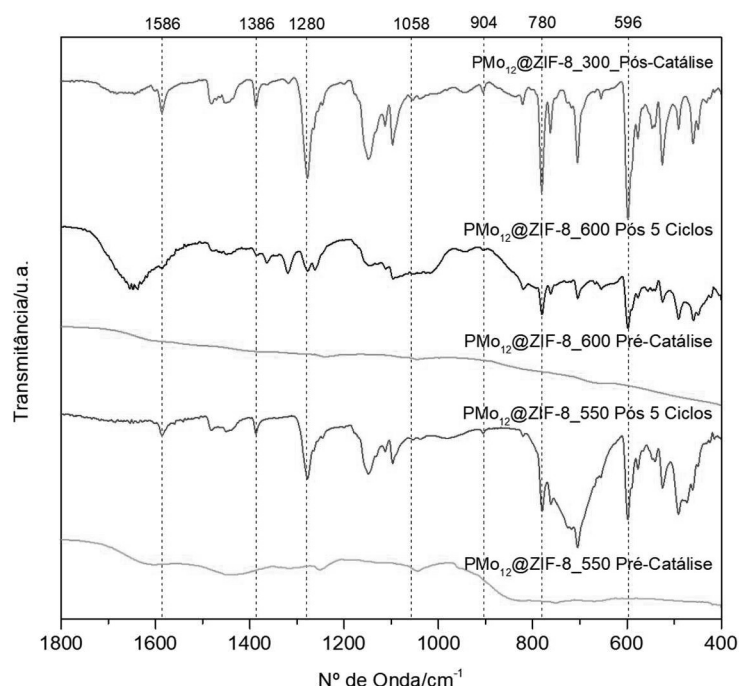
PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300, cujo desempenho em ciclos consecutivos de ODS sofria uma melhoria após o 3º ciclo catalítico. Os materiais tratados a 500 °C e 550 °C registam também um aumento de atividade catalítica após o 3º ciclo, passando de 82% e 91% de dessulfurização do OM ao 1º ciclo, para 95% e 100% ao 3º ciclo, respetivamente. Ambos mantêm este nível de atividade até à quinta reutilização. O catalisador PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_600 aparenta sofrer este efeito logo após o 1º ciclo, aumentando a sua capacidade de dessulfurização do OM de 91% no 1º ciclo, para cerca de 97% nos ciclos subsequentes. Estes resultados indicam que, apesar do desempenho inferior destes compósitos tratados durante o passo de extração, os catalisadores se tornaram muito mais ativos durante o passo oxidativo, atingindo dessulfurizações praticamente totais (cerca de 100%) nos vários ciclos de reutilização. Esta melhoria significativa no potencial catalítico dos compósitos tratados a temperaturas mais elevadas pode dever-se, além das alterações às propriedades cristalinas da rede, a transformações do POM em espécies do molibdénio mais ativas, como óxidos de molibdénio<sup>20-22</sup>.



**Figura 3.32** - Resultados dos testes de reutilização usando catalisadores PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 sujeitos a TPSM a 500, 550 e 600 °C, durante 5 ciclos consecutivos de ODS, após 1 h de reacção.

No sentido de elucidar as possíveis transformações nos materiais que resultam no aumento da sua atividade catalítica, os compósitos PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_550 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_600 foram recuperados após utilização em 5 ciclos consecutivos de ODS e, novamente, caracterizados recorrendo a espectroscopia de FTIR-ATR e PXRD (o primeiro foi também caracterizado por SEM/EDS). Os espectros vibracionais dos materiais recuperados encontram-se representados na Figura 3.33, acompanhados daqueles obtidos para os mesmos catalisadores antes da sua aplicação no sistema catalítico, e revelam perfis semelhantes ao espectro do PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 obtido após a sua utilização no sistema catalítico, nomeadamente pelo aparecimento de bandas

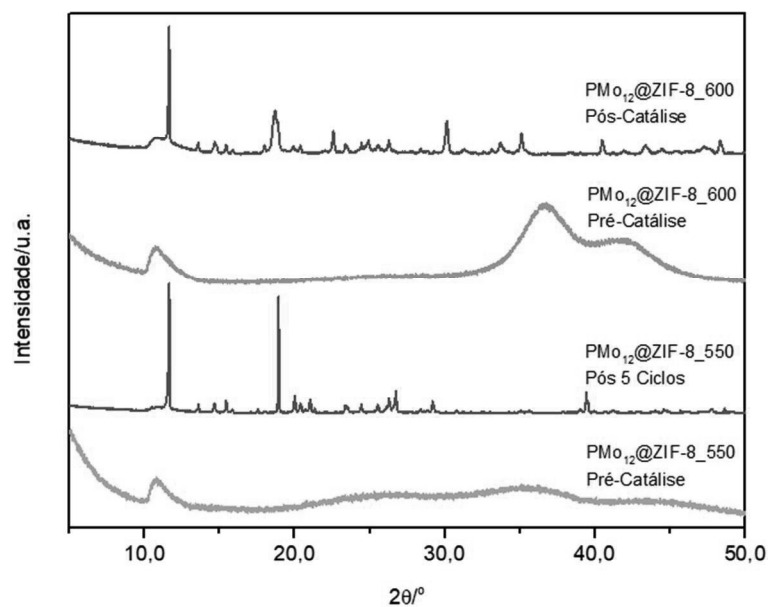
atribuíveis ao POM e aos SCCs oxidados, sugerindo a retenção destas espécies no catalisador.



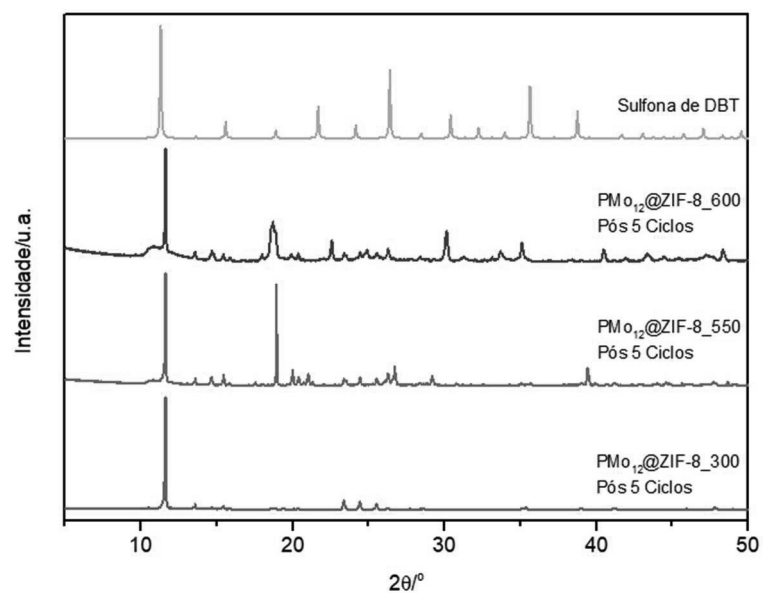
**Figura 3.33** - Espectros vibracionais obtidos para os compósitos  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{600}$  após 5 ciclos consecutivos de ODS. O espectro vibracional do compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$  após 5 ciclos de catálise é também representado, para efeitos comparativos.

Os padrões de difração obtidos para os dois materiais recuperados apontam para uma pouco provável reorganização estrutural durante os ciclos de ODS, evidenciada pelo aumento da cristalinidade em relação aos materiais de partida (Figura 3.34), que se traduz no reaparecimento de picos de difração com posições e intensidades relativas semelhantes aos do difratograma obtido para a amostra  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{300}$ , descrito anteriormente.

A comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras de catalisadores recuperados indica que todos apresentam estruturas cristalinas idênticas, e poderia sugerir uma eventual reestruturação do material semelhante para todos os compósitos quando sujeitos às condições de ODS. No entanto, uma comparação com o padrão de difração obtido por simulação da sulfona de dibenzotiofeno<sup>26</sup>, representada na Figura 3.35, revela que os materiais recuperados deverão corresponder maioritariamente a uma mistura de diferentes fases cristalinas, maioritariamente sulfona de DBT e de outros produtos cristalinos da oxidação dos SCCs, bem como o respectivo material compósito amorfizado.



**Figura 3.34** - Difrátogramas obtidos para os compostos PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_550 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_600 após o 5º ciclo de reutilização em ODS. Encontram-se também representados os respectivos difratogramas pré-catálise, para efeitos comparativos.



**Figura 3.35** - Difrátogramas obtidos para os compostos PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300, PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_550 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_600 após o 5º ciclo de reutilização em ODS, comparados com uma simulação do difratograma da sulfona de DBT, um dos produtos da reação de ODS no sistema utilizado.

### 3.4 Considerações Finais

O ZIF-8 foi preparado recorrendo a uma metodologia simples, rápida e energeticamente sustentável, sendo o sucesso da sua preparação corroborado pela combinação dos resultados obtidos nas diferentes técnicas de caracterização. Este material foi, posteriormente, sujeito a processos controlados de TPSM, e os respetivos materiais derivados foram também caracterizados. Esta estratégia de modificação foi empregue com o objetivo de induzir transformações à estrutura cristalina do material e alterar as suas características texturais de formas conducentes a melhores desempenhos catalíticos. Embora os materiais sujeitos a temperaturas de tratamento até 500 °C apenas sofram pequenas variações nas suas estruturas, maioritariamente devidas à remoção de moléculas hóspede e grupos metilo do seu ligando orgânico, os ZIFs tratados acima desta temperatura apresentam mudanças significativas nas suas organizações, patentes na redução da sua cristalinidade a curto plano. Os tratamentos térmicos entre 100 e 300 °C aparentam ter originado modificações favoráveis à adsorção e transporte mais eficiente dos SCCs entre as fases do sistema durante o passo de extração, mas a ausência de atividade oxidativa leva ao seu reequilíbrio e, consequentemente, a resultados de dessulfurização finais semelhantes em todos estes materiais, apenas se conseguindo dessulfurizações na gama entre cerca de 40 a 60% de dessulfurização essencialmente devida ao passo de extração no processo de ODS.

O ZIF-8 foi também utilizado como suporte no encapsulamento do  $\text{PMo}_{12}$ , um POM comprovadamente ativo para a reação de ODS (Capítulo 2). Este encapsulamento nos poros do MOF foi conseguido através da metodologia simples de auto-montagem *bottle around the ship*. O sucesso deste método, e consequente preparação do material compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , é confirmado pelas micrografias de SEM e pelo difratograma de PXRD, que apontam para a ausência de mistura de fases cristalinas e de POM depositado na superfície do ZIF. A aplicação deste material compósito como catalisador no sistema ODS revelou resultados promissores, promovendo a remoção oxidativa de cerca de 89% do conteúdo refratário de enxofre no OM durante o seu primeiro ciclo de utilização. A perda de atividade progressiva do catalisador em ciclos subsequentes de reutilização é, no entanto, um entrave à sua aplicação no meio industrial.

O compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  foi, também, sujeito a processos controlados de modificação térmica, a 100, 200, 300, 400, 500, 550 e 600°C. A caracterização dos respetivos materiais derivados desta TPSM aponta para a ocorrência de alterações às suas estruturas, iniciando-se a temperaturas inferiores às do material de suporte isolado (ZIF-8). Estes materiais compósitos foram também avaliados como catalisadores em

ODS, e no primeiro ciclo catalítico apresentaram atividade idêntica ao compósito não tratado. Destaca-se, no entanto, que os materiais sujeitos a TPSM a temperaturas a partir dos 400 °C retêm a sua atividade catalítica em ciclos subsequentes de reutilização e, no caso dos compósitos tratados a 500, 550 e 600 °C, sofrem ainda transformações quando sujeitos às condições do sistema de ODS que potenciam ainda mais a sua atividade catalítica, atingindo, no melhor dos casos, a dessulfurização total do óleo modelo.

### 3.5 Referências Bibliográficas

- 1 D. Zou, D. Liu e J. Zhang, *Energy Environ. Mater.*, 2018, **1**, 209–220.
- 2 S. Gadipelli, W. Travis, W. Zhou e Z. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2232–2238.
- 3 W.-H. Lai, G.-L. Zhuang, H.-H. Tseng e M.-Y. Wey, *J. Membrane Sci.*, 2019, **572**, 410–418.
- 4 B. Tatykayev, F. Donat, H. Alem, L. Balan, G. Medjahdi, B. Uralbekov e R. Schneider, *ACS Omega*, 2017, **2**, 4946–4954.
- 5 G. Du, P. Feng, X. Cheng, J. Li e X. Luo, *J. Solid State Chem.*, 2017, **255**, 215–218.
- 6 L. Bouéssel du Bourg, A. U. Ortiz, A. Boutin e F.-X. Coudert, *APL Mater.*, 2014, **2**, 124110.
- 7 S. R. Venna, J. B. Jasinski e M. A. Carreon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 18030–18033.
- 8 J. K. Zaręba, M. Nyk e M. Samoć, *Cryst. Growth Des.*, 2016, **16**, 6419–6425.
- 9 S. Mukhopadhyay, J. Debgupta, C. Singh, A. Kar e S. K. Das, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 1918–1923.
- 10 Y. Zhang, Y. Jia, M. Li e L. Hou, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 9597.
- 11 M. Adnan, K. Li, L. Xu e Y. Yan, *Catalysts*, 2018, **8**, 96.
- 12 D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham e C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 2272.
- 13 A. M. Aboaraia, A. A. A. Darwish, V. Polyakov, E. Erofeeva, V. Butova, H. Y. Zahran, A. F. A. El-Rehim, H. Algarni, I. S. Yahia e A. V. Soldatov, *Opt. Mater.*, 2020, **100**, 109648.
- 14 J. Wang, Y. Wang, Y. Zhang, A. Uliana, J. Zhu, J. Liu e B. Van der Bruggen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 25508–25519.
- 15 D. N. Ta, H. K. D. Nguyen, B. X. Trinh, Q. T. N. Le, H. N. Ta e H. T. Nguyen, *Can. J. Chem. Eng.*, 2018, **96**, 1518–1531.
- 16 Z. Jia, G. Wu, D. Wu, Z. Tong e W. S. Winston Ho, *J. Porous Mater.*, 2017, **24**, 1655–1660.
- 17 M. J. da Silva e C. M. de Oliveira, *CCAT*, 2018, **7**, 26–34.
- 18 M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé e S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 971–978.
- 19 A. Khorsand Zak, Razali, W. H. B. Abd Majid e M. Darroudi, *Int. J. Nanomed.*, 2011, 1399.

- 20 X. Zhang, Z. Zhang, B. Zhang, X. Yang, X. Chang, Z. Zhou, D.-H. Wang, M.-H. Zhang e X.-H. Bu, *Appl. Catal. B-Environ*, 2019, **256**, 117804.
- 21 J.-M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber e M. Che, *J. Catal.*, 1997, **169**, 22–32.
- 22 L. Marosi, E. Escalona Platero, J. Cifre e C. Otero Areán, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1949–1955.
- 23 C. V. Subba Reddy, E. H. Walker, C. Wen e S. Mho, *J. Power Sources*, 2008, **183**, 330–333.
- 24 A. K. Cuentas-Gallegos, S. López-Cortina, T. Brousse, D. Pacheco-Catalán, E. Fuentes-Quezada, H. Mosqueda e G. Orozco-Gamboa, *J. Solid State Electr.*, 2016, **20**, 67–79.
- 25 R. Liu, J. Zhang, Z. Xu, D. Zhao e S. Sun, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 4927–4938.
- 26 L. R. Kronfeld e R. L. Sass, *Acta. Crystall. B-Stru*, 1968, **24**, 981–982.





## 4. Catalisadores Baseados em ZIF-67: Alcançar a Sua Ativação

*“ZIF-67 can be synthesized by a facile and environmentally friendly (...) synthesis method, and its derivatives have aroused great interest of scientists and have the potential to be applied to (...) catalysis.”*

Guihao Zhong *et al.* em **Journal of Materials Chemistry A**, 2018, **5**

## Índice

|                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4. Catalisadores Baseados em ZIF-67: Alcançar a Sua Ativação .....             | 87  |
| Resumo.....                                                                    | 88  |
| 4.1 ZIF-67 .....                                                               | 89  |
| 4.1.1 Síntese e Caracterização do ZIF-67.....                                  | 89  |
| 4.1.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-67 .....                          | 92  |
| 4.1.3 Desempenho Catalítico do ZIF-67 e Seus Derivados.....                    | 95  |
| 4.2 Material Compósito $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ .....                          | 96  |
| 4.2.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ .....               | 96  |
| 4.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ .....        | 101 |
| 4.2.3 Desempenho Catalítico do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ e Seus Derivados ..... | 104 |
| 4.3 Considerações Finais .....                                                 | 107 |
| 4.4 Referências Bibliográficas .....                                           | 109 |

## Resumo

Este capítulo reporta a preparação e caracterização de materiais baseados no MOF poroso ZIF-67, nomeadamente o próprio ZIF-67 e o compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , resultante da incorporação do  $\text{PMo}_{12}$  na estrutura deste MOF. Ambos os materiais foram avaliados como potenciais catalisadores em reacções de ODS num OM, não mostrando qualquer atividade catalítica oxidativa. Consequentemente, foram sujeitos a processos de TPSM a temperaturas seleccionadas, obtendo-se duas séries de materiais (ZIF-67\_100, ZIF-67\_200 e ZIF-67\_300;  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ \_300 e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ \_500) que foram caracterizados, com o objetivo de identificar eventuais alterações estruturais. Apesar de praticamente todos os materiais tratados termicamente continuarem a não apresentar atividade catalítica em ODS, destaca-se o tratamento a 500 °C do compósito, que o transformou num material ativo para esta reacção. O  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ \_500 foi capaz de remover cerca de 69% do conteúdo refratário de enxofre do OM em apenas uma hora de reacção. Adicionalmente, revelou-se reutilizável em pelo menos 5 ciclos subsequentes de ODS, mostrando um aumento do seu potencial catalítico quando sujeito às condições do sistema, assegurando a remoção de cerca de 81% dos SCCs do OM a partir do 4º ciclo de reutilização.

## 4.1 ZIF-67

O ZIF-67 é um material do tipo MOF com rede cristalina isoestrutural à da ZIF-8, diferindo no seu centro metálico, constituído por  $\text{Co}^{2+}$  em vez de  $\text{Zn}^{2+}$ . Este material poroso merece destaque não só pelas áreas de aplicação partilhadas com o ZIF-8 mas também, por exemplo, em eletroquímica aplicada à energia, onde por via de TPSPM pode ser convertido a  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , um material amplamente utilizado na construção de baterias<sup>1,2</sup>. Esta rede possui características texturais semelhantes às do ZIF-8 ( $S_{\text{BET}} \sim 1319,9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $V_p \sim 0,677 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>3</sup>, e partilha também da sua notável resistência química, mecânica e térmica. As propriedades de poro do ZIF-67 são, também, idênticas às do ZIF-8, justificando a sua escolha como um possível suporte para a heterogeneização do  $\text{PMo}_{12}$ .

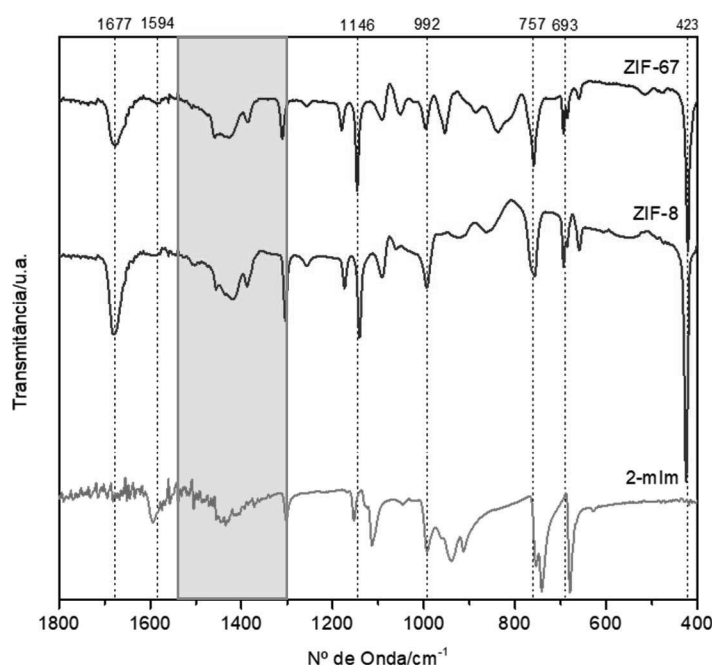
### 4.1.1 Síntese e Caracterização do ZIF-67

O ZIF-67, material topologicamente isoestrutural ao ZIF-8, foi preparado por um procedimento semelhante ao da preparação deste último, utilizando uma solução metanólica de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  como fonte do centro metálico, e mantendo o ligando orgânico 2-mIm. A mistura foi sujeita a agitação magnética durante 2,5 horas, e o precipitado violeta resultante foi isolado por centrifugação, lavado repetidamente com metanol, sendo caracterizado por FTIR-ATR, PXRD, TGA, SEM e EDS.

O espectro vibracional obtido para o ZIF-67 preparado apresenta, tal como o ZIF-8 descrito no capítulo anterior, bandas características do ligando orgânico, nomeadamente as bandas de intensidade média provenientes das vibrações de estiramento do anel imidazol, entre  $1300$  e  $1550 \text{ cm}^{-1}$  e o estiramento da ligação  $\text{C}=\text{N}$ , presente a  $1594 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 4.1). A componente metálica encontra-se representada pelo pico a  $423 \text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação  $\text{Co}-\text{N}$ , e confirma a formação da ligação do centro metálico ao anel imidazolato. A informação relevante a retirar deste espectro encontra-se resumida na tabela 4.1, onde são atribuídas as principais bandas observadas.

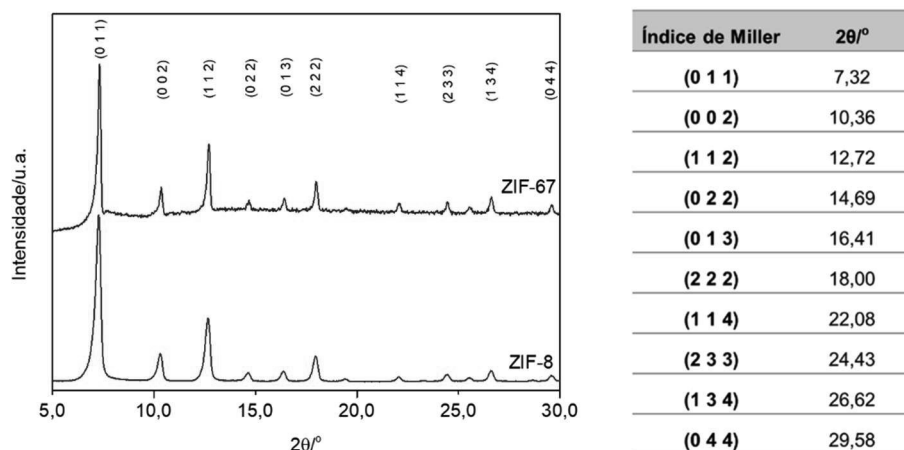
**Tabela 4.1** - Correspondência entre a posição das bandas e tipo de vibração do espectro de infravermelho do ZIF-67.

| Tipo de Vibração      | Número de Onda/cm <sup>-1</sup> |
|-----------------------|---------------------------------|
| $\delta(\text{C-N})$  | 992                             |
| $\delta(\text{C-H})$  | 757                             |
| $\delta(\text{Anel})$ | 693                             |
| $\nu(\text{C=C})$     | 1677                            |
| $\nu(\text{C=N})$     | 1594                            |
| $\nu(\text{Anel})$    | 1300-1550                       |
| $\nu(\text{C-N})$     | 1146                            |
| $\nu(\text{Zn-N})$    | 423                             |



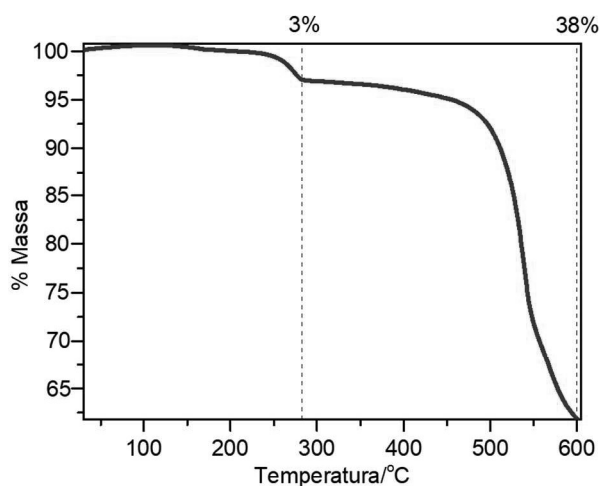
**Figura 4.1** - Espectro de FTIR-ATR para o ZIF-67 preparado, representado no intervalo de 1800 a 400 cm<sup>-1</sup>. Encontra-se também representados os espectro obtidos para o ZIF-8 e para o 2-mlm, para efeitos comparativos.

O difratograma obtido por PXRD para o ZIF-67 encontra-se representado na Figura 4.2, acompanhado do difratograma obtido para o ZIF-8, o qual possui a mesma estrutura cristalina. A comparação direta dos difratogramas dos dois materiais permite inferir positivamente quanto ao sucesso da preparação do ZIF-67, que apresenta amplitudes de pico ligeiramente inferiores às verificadas no ZIF-8, apontando para um grau superior de cristalinidade. Verifica-se, também, um desvio ligeiro e sistemático dos picos para ângulos de difração superiores, proveniente das diferenças de dimensões entre os iões metálicos das duas redes.<sup>4</sup>



**Figura 4.2** - Representação do difratograma do ZIF-67 e correspondência entre os picos de difração e respetivos índices de Miller. Para comparação, o padrão de difração do ZIF-8 é também apresentado.

A análise do perfil termogravimétrico obtido para o ZIF-67 suporta mais uma vez o sucesso na preparação deste material e confirma a sua estabilidade térmica até cerca de 470 °C, temperatura após a qual a estrutura do material colapsa, resultando na formação dos óxidos correspondentes, conforme previamente descrito na literatura (Figura 4.3).<sup>5</sup> A perda de 3% de massa a cerca de 280 °C pode ser devida à perda de moléculas de água presentes nas cavidades do material. A ausência de perdas significativas de massa até à temperatura de decomposição da rede é indicativa da ausência de moléculas de ligando livres sua estrutura porosa.



**Figura 4.3** - Perfil termogravimétrico obtido para a amostra de ZIF-67, no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C.

As micrografias de alta resolução obtidas para o ZIF-67 revelam partículas com o formato de dodecaedros rômbicos, com arestas regulares e uma distribuição de

tamanho de partícula uniforme (Figura 4.4). Tal como inferido da análise de PXRD as partículas de ZIF-67 são mais regulares que as do ZIF-8, refletindo a maior cristalinidade do primeiro. O espectro obtido na análise de EDS confirma a presença de Co e N na amostra, elementos correspondentes à composição do ZIF-67.

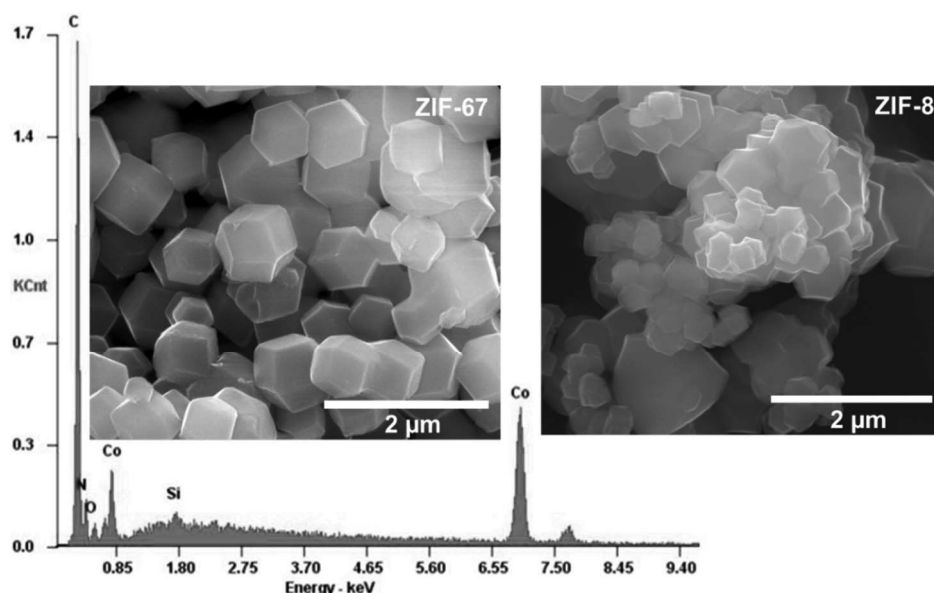


Figura 4.4 - Representação do espectro de EDS e micrografias de SEM para o ZIF-67. Para comparação a micrografia do ZIF-8 é também apresentada.

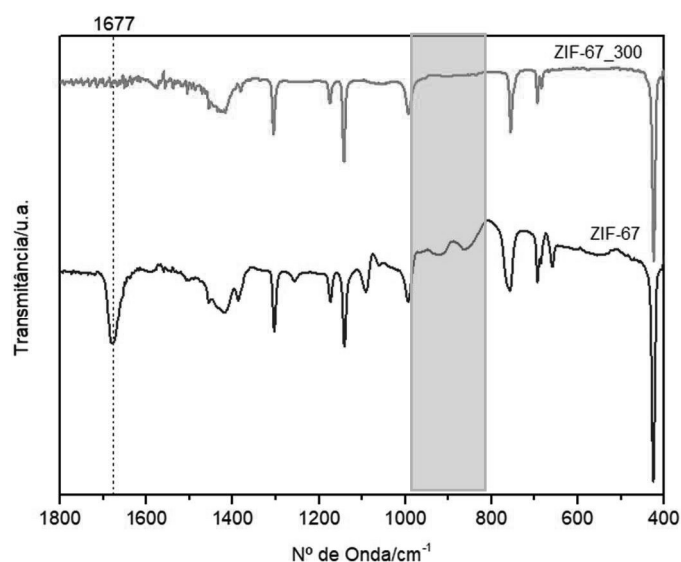
A avaliação global dos resultados de caracterização efectuada para o ZIF-67 permite concluir positivamente quanto ao sucesso da sua preparação, tendo sido obtido um material com morfologia e tamanho de partícula de regularidade superiores às do ZIF-8 preparado, mas com resistência inferior ao *stress* térmico. Posteriormente, porções do material preparado foram sujeitas a processos de TPSPM a valores de temperatura seleccionados.

#### 4.1.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do ZIF-67

As porções de ZIF-67 retiradas do lote preparado foram sujeitas a processos controlados de aquecimento (a 100, 200 e 300 °C), em condições e com objetivos semelhantes aos descritos anteriormente para o ZIF-8 (Capítulo anterior). Nesta secção encontram-se expostos os resultados de caracterização para o material sujeito a TPSPM a 300 °C (ZIF-67\_300). Os resultados de caracterização obtidos para os materiais tratados a 100 e 200 °C encontram-se no Anexo, e não são aqui representados não só pela sua similaridade ao ZIF-67\_300, mas também porque os materiais compósitos correspondentes ( $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67\_100 e  $\text{PMo}_{12}$ @ZIF-67\_200), não foram preparados.

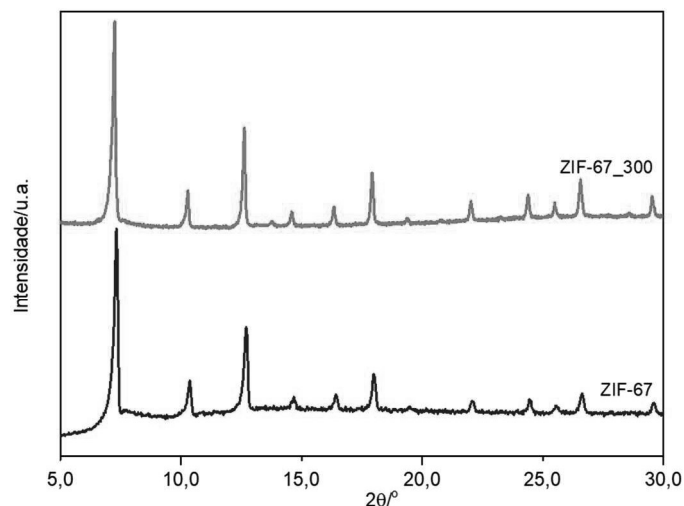
As condições detalhadas destes tratamentos encontram-se na Secção Experimental (Capítulo 6). Uma primeira análise visual aos materiais resultantes de TPSM não revelam quaisquer alterações à sua cor em relação ao material base. Os materiais obtidos foram caracterizados recorrendo às mesmas técnicas do ZIF-67, o MOF de partida.

O espectro vibracional obtido para a amostra sujeita a TPSM a 300 °C do ZIF-67 encontra-se representado na Figura 4.5. A comparação direta com o espectro do material base, revela que a banda correspondente ao estiramento da ligação Co–N mantém a sua posição e intensidade, indicando que a TPSM não provocou lixiviação do centro metálico do material, no entanto, tal como se verificou para o ZIF-8, ocorre a atenuação da intensidade das bandas originadas pelas vibrações de deformação e estiramento do ligando orgânico, sugerindo alguma degradação da componente orgânica.



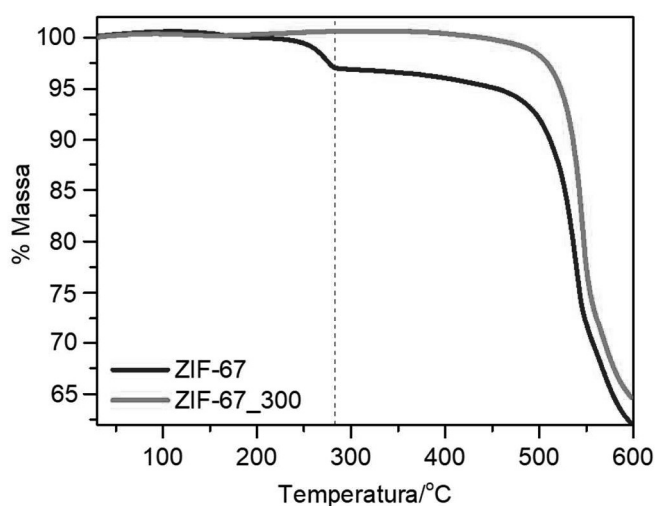
**Figura 4.5** - Representação do espectro de FTIR-ATR para a amostra de ZIF-67 obtida por TPSM a 300 °C, no intervalo 1800 - 400 cm<sup>-1</sup>. Encontra-se também representado o espectro do material de partida, para efeitos comparativos.

A análise do difratograma obtido por PXRD para a amostra de ZIF-67 tratado a 300 °C revela que os picos característicos do ZIF-67 mantiveram as suas posições e intensidades relativas (Figura 4.6), indicando que o tratamento térmico não terá provocado alterações significativas na estrutura cristalina do material até à temperatura de 300 °C.



**Figura 4.6** - Representação do difratograma obtido para a amostra de ZIF-67 sujeita a TPSM a 300 °C. O difratograma obtido para a ZIF-67 é também representando, para efeitos de comparação.

O perfil termogravimétrico do ZIF-67\_300 aponta para uma retenção da integridade estrutural do material até cerca de 500 °C (Figura 4.7). Verifica-se também a ausência da depressão de cerca de 3% que ocorria para o material base à temperatura de 280 °C, indicando que o tratamento TPSM a 300 °C removeu as moléculas de água presentes nos poros do material base, como seria expectável.

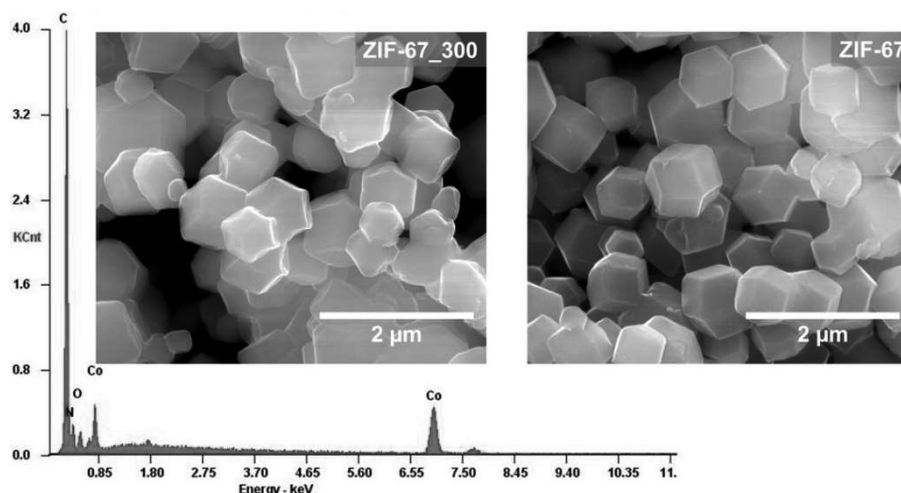


**Figura 4.7** - Perfil termogravimétrico do ZIF-67\_300, em comparação com o do material base (ZIF-67), no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C..

As micrografias de alta resolução obtidas por SEM para o ZIF-67\_300 mostram que este tratamento não influenciou significativamente a morfologia da maior parte das partículas, que mantêm o formato de dodecaedros rômbicos, existindo, no entanto, um arredondamento progressivo das suas arestas, e aparente fusão entre algumas



partículas adjacentes (Figura 4.8). Os espectros obtidos na análise EDS revelam a presença de Co e N nas áreas analisadas, confirmando que o tratamento TPSM a 300 °C não alterou a composição relativamente à do material de partida.



**Figura 4.8** - Espectro de EDS e micrografia obtida por SEM para o ZIF-67\_\_300 e do seu precursor (ZIF-67) para efeitos comparativos.

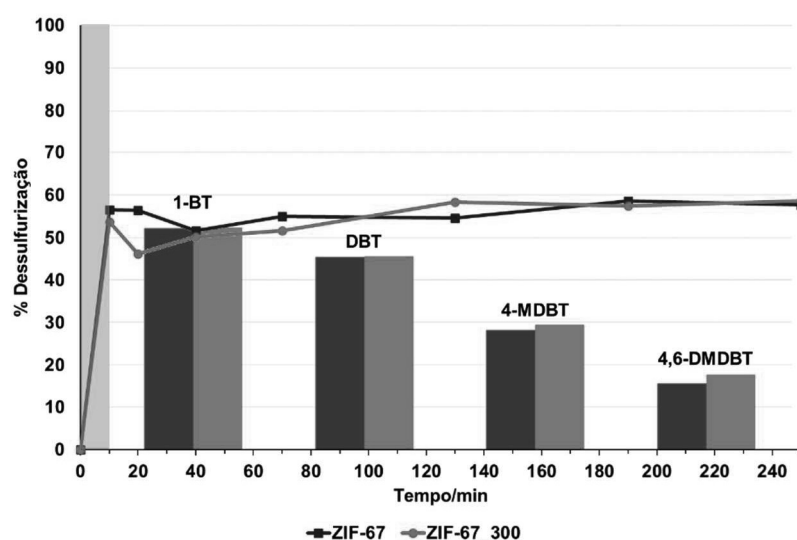
Os resultados de caracterização para a amostra de ZIF-67 sujeita a TPSM a 300 °C indicam que o material manteve a sua integridade estrutural e cristalina, existindo no entanto um aparente arredondamento das arestas dos cristais de morfologia mais regular, e fusão entre partículas adjacentes nalguns locais da amostra analisada. O material também parece não ter sofrido efeitos significativos de alteração da composição elementar, quer em termos de centros metálicos, quer em termos de ligandos orgânicos, com o tratamento a 300 °C.

#### 4.1.3 Desempenho Catalítico do ZIF-67 e Seus Derivados

O ZIF-67 preparado e o respetivo derivado obtido por TPSM a 300 °C foram testados como catalisadores em sistemas ODS, utilizando condições reacionais similares às utilizados para os materiais baseados no ZIF-8 (25 mg de ZIF, 0,75 mL de OM, 0,75 mL de  $\text{bmImPF}_6$  e 75  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a 70 °C). Os perfis cinéticos destes ensaios catalíticos encontram-se representados na Figura 4.9.

O resultado destes ensaios indica que, tal como o verificado para o ZIF-8, o ZIF-67 não é ativo neste sistema ODS, mesmo após a TPSM a 300 °C, não havendo progressão da reação além de cerca de 55% de dessulfurização proveniente somente do passo inicial de extração em nenhum dos materiais. A análise do desempenho destes

dois materiais na remoção de cada SCC, apresentada na mesma figura, revela que o sistema  $\text{bmImPF}_6/\text{ZIF-67}$  ostenta a mesma tendência de seletividade na remoção de 1-BT que o sistema análogo com o ZIF de Zn. Esta tendência de remoção sugere, também, que o sistema não tem qualquer atividade oxidativa. Curiosamente, ao contrário do que aconteceu para o caso do ZIF-8, a TPSM a este material até à temperatura de 300 °C, não aparenta ter influenciado a sua capacidade de remoção de nenhum dos SCCs, obtendo-se remoções semelhantes ao material de partida para o derivado térmico.



**Figura 4.9** - Perfis cinéticos obtidos após 4 horas de reação de ODS utilizando o ZIF-67 e o ZIF-67\_300 (linhas). Comparação da remoção de cada SCC pelo dois materiais após 4 horas do passo de oxidação (barras).

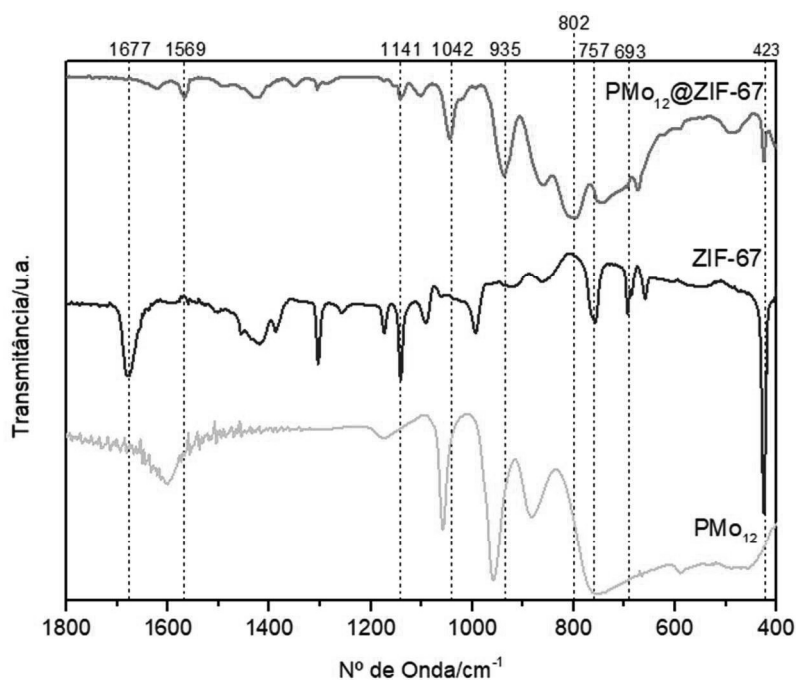
## 4.2 Material Compósito $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$

### 4.2.1 Síntese e Caracterização do $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$

Como se conclui na secção anterior, o ZIF-67 não apresentou actividade catalítica em ODS mesmo após ser submetido a TPSM até 300 °C. Assim, foi utilizado como suporte na imobilização de  $\text{PMo}_{12}$  (especie activa em ODS) na sua rede porosa recorrendo ao método utilizado anteriormente para a preparação do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  (Capítulo 3.3). A preparação do novo compósito ( $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$ ) encontra-se descrita em maior detalhe na Secção Experimental (Capítulo 6). Da observação visual ao material compósito isolado, verifica-se que este apresenta a mesma a tonalidade violeta do MOF

ZIF-67. O compósito foi caracterizado por FTIR-ATR, PXRD, TGA, isotérmicas de adsorção/dessorção de Azoto a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ , SEM e EDS.

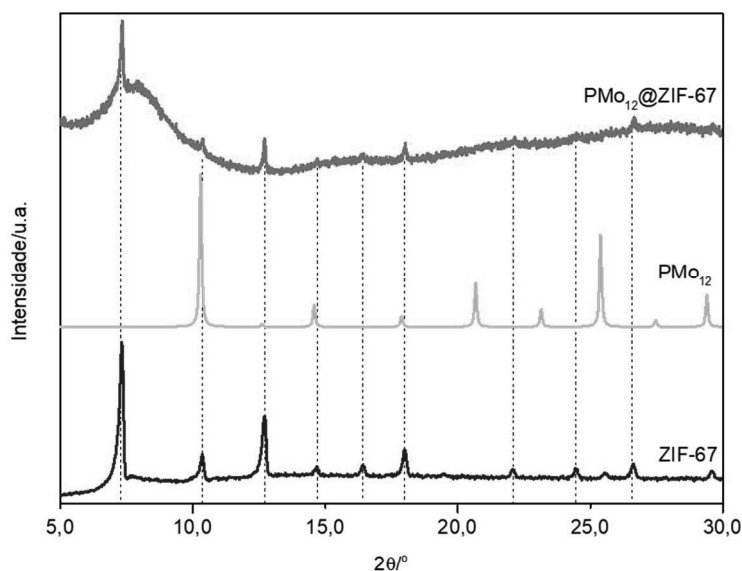
A Figura 4.10. apresenta o espectro vibracional do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$  acompanhado daqueles obtidos para o  $\text{PMo}_{12}$  e para o ZIF-67, para efeitos comparativos. Algumas das bandas observáveis no espectro do ZIF-67 estão também presentes no espectro do material compósito, e as vibrações assimétricas  $\text{Mo}=\text{O}_d$ ,  $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$  e  $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$  do POM, no intervalo entre  $975$  e  $770\text{ cm}^{-1}$ , associadas ao  $\text{PMo}_{12}$ , encontram-se mais pronunciadas do que no espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  (Capítulo 3). Este facto poderá indiciar maior quantidade de POM na estrutura deste material comparativamente ao análogo de ZIF-8, ou a existência de mistura de fases cristalinas do POM e do MOF. O deslocamento sistemático das bandas atribuídas ao POM para comprimentos de onda inferiores no material compósito pode ser evidência da primeira hipótese.



**Figura 4.10** - Representação do espectro de FTIR-ATR para o compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , no intervalo de  $400$  a  $1800\text{ cm}^{-1}$ , acompanhado dos espectros do  $\text{PMo}_{12}$  e do ZIF-67 para comparação.

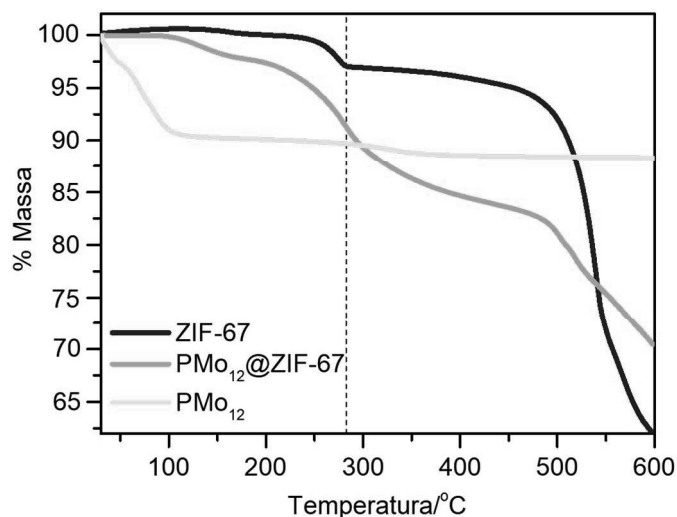
A análise do difratograma obtido por PXRD para o material  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ , apresenta um perfil nitidamente mais ruidoso, com um aumento significativo da amplitude do pico correspondente ao plano cristalográfico  $(0\ 1\ 1)$  ( $a\ 7,3^{\circ}$ ), quando comparado com o do material base, ZIF-67 (Figura 4.11). Além disso, a curvatura da linha de base (bandas largas) é mais uma evidência do baixo grau de cristalinidade deste compósito quando comparado com o ZIF-67 base ou o compósito análogo

PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 (Capítulo 3), sugerindo que o eventual encapsulamento de maior quantidade de PMo<sub>12</sub> originou um material consideravelmente mais amorfo. A ausência de picos de difração adicionais atribuíveis ao POM confirma que não existe mistura de fases cristalinas do POM e do MOF.



**Figura 4.11** - Representação dos difratogramas do compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-6 entre os ângulos de 5 e 30°, bem como dos espectros do ZIF-67 e PMo<sub>12</sub> (obtido por simulação a partir da estrutura de cristal único) para comparação.

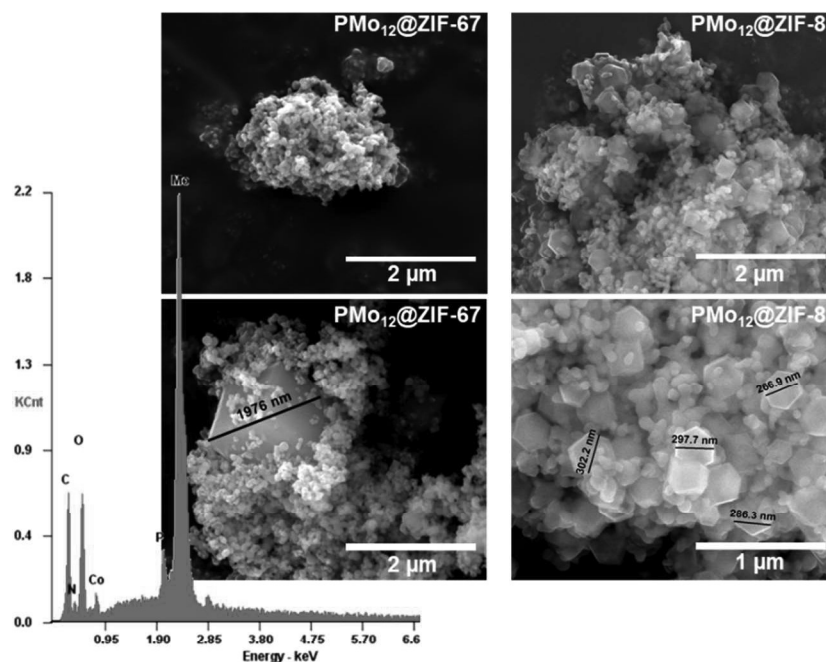
O resultado da análise termogravimétrica ao material compósito revela uma perda de massa de cerca de 18% entre os 200 e os 400 °C, e outra degradação a partir dos 500 °C (Figura 4.12). A primeira perda de massa no material pode estar associada à libertação de moléculas água e ligando que não reagiu retidos nos poros da rede, provenientes da sua preparação. A segunda degradação, a partir dos 480 °C, pode dever-se à decomposição de grupos metilo do ligando<sup>6</sup>, à formação de óxidos derivados do POM<sup>7</sup>, ou à conversão da rede em óxidos de cobalto<sup>5</sup>. Tal como verificado para o compósito baseado no ZIF-8, o perfil termogravimétrico do PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 é distinto tanto do do material de partida como do do POM. Esta comparação, aponta para a existência de interações entre os dois componentes, confirmando a formação de um material compósito, e não apenas uma mistura física dos dois componentes.



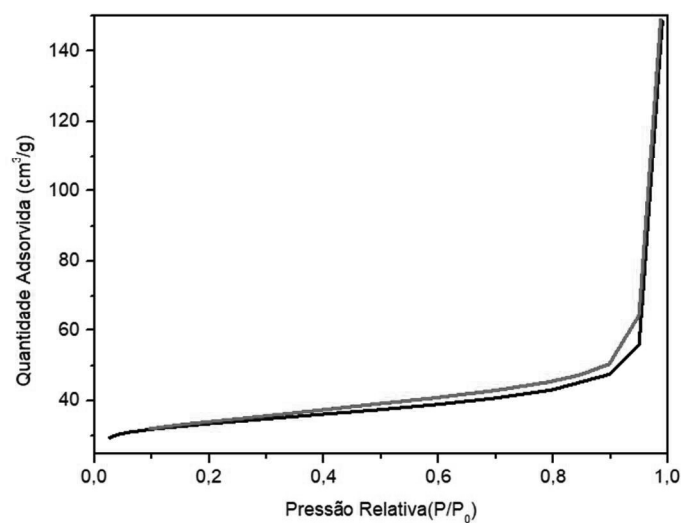
**Figura 4.12** - Perfis termogravimétricos do compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-8, do PMo<sub>12</sub> e do ZIF-67, estes dois últimos para efeitos de comparação, no intervalo de temperatura entre 25 e 600 °C

As imagens de alta resolução obtidas por SEM para o compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 mostram claramente dois tipos de partículas na constituição deste material: aglomerados de dimensões muito reduzidas, provavelmente de carácter mais amorfo, e partículas de grandes dimensões, notoriamente mais cristalinas e que se aproximam da forma característica do ZIF-67 (Figura 4.13). A análise de EDS confirma que o material apresenta Mo e Co na sua composição elementar, e indica que a quantidade relativa de PMo<sub>12</sub> neste compósito será superior àquela no análogo PMo<sub>12</sub>@ZIF-8. Esta irregularidade estrutural do compósito estará, então, certamente associada à maior quantidade de PMo<sub>12</sub> incorporada no material. Este tipo de comportamento foi recentemente reportado pelo grupo de investigação onde este trabalho foi realizado, para a incorporação de outro POM do tipo Keggin, [SiW<sub>11</sub>Co(H<sub>2</sub>O)O<sub>39</sub>]<sup>6-</sup>, no ZIF-67, onde o aumento da quantidade de POM incorporada originou modificações profundas na rede do MOF<sup>8</sup>.

A caracterização textural do material compósito conseguida pelas isotérmicas de adsorção/dessorção evidencia um perfil típico de materiais com porosidade residual, praticamente não-porosos (Figura 4.14). Os valores estimados de área superficial BET e volume de microporo encontram-se destacados na tabela 4.2. Verifica-se uma diminuição extrema, tanto a nível da área de superfície BET, como do volume de microporo do material, em relação aos do ZIF-67, sugerindo que a incorporação de PMo<sub>12</sub> terá bloqueado completamente os poros do material, muito provavelmente devido a uma incorporação mais elevada de PMo<sub>12</sub> no ZIF-67.



**Figura 4.13** - Espectro de EDS e micrografias obtidas por SEM para o  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , bem como a micrografia do  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  para comparação.



**Figura 4.14** - Isotérmicas de adsorção /dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ °C}$  para o composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ .

**Tabela 4.2** - Resumo das características texturais do composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , obtidas pelas isotérmicas de adsorção /dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ °C}$ .

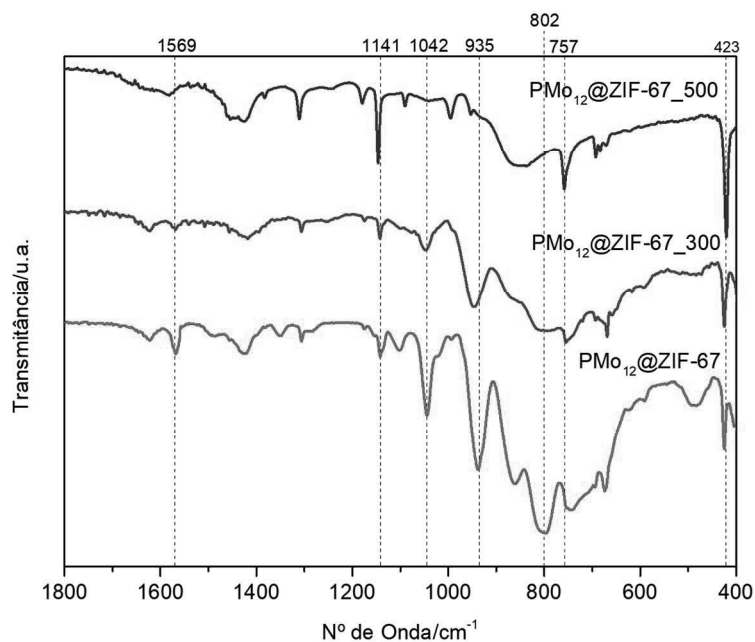
|                                                   | $S_{\text{BET}}$<br>/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ | $V_{\text{micro}}$<br>/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ |
|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <b>ZIF-67<sup>3</sup></b>                         | 1476                                                 | 0,588                                                   |
| <b><math>\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}</math></b> | 123                                                  | 0,039                                                   |

O conjunto dos resultados de caracterização para este compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$  indicia a preparação de um verdadeiro material compósito, com encapsulamento de uma maior quantidade de  $\text{PMo}_{12}$  na rede porosa do ZIF-67 comparativamente ao compósito análogo com ZIF-8. Esta maior quantidade de POM presente, terá induzido a preparação de um material com maior irregularidade estrutural, bem como área superficial e volume de microporo significativamente reduzidos em comparação com o MOF base, e também com o compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ . Esta minoração na porosidade de material poderá não ser benéfica relativamente ao seu desempenho catalítico. Porções do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$  preparado foram sujeitas a processos de TPSM, com o objetivo de modificar a estrutura do material e mitigar estas eventuais limitações.

#### 4.2.2 Modificação Térmica Pós-Síntese do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$

Porções da amostra do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  foram sujeitas a um processo de TPSM, em condições semelhantes às utilizadas para o material base. Nos seguintes resultados de caracterização, os materiais encontram-se identificados com o nome  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{500}$ , correspondendo a materiais cuja temperatura final de tratamento foi 300 e 500 °C, respetivamente. A escolha destas duas temperaturas baseou-se nos resultados de caracterização e desempenho catalítico dos compósitos  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ , o primeiro a manter o seu desempenho catalítico durante os ciclos subsequentes de ODS, e o primeiro a sofrer modificações significativas à sua estrutura cristalina durante a TPSM, respetivamente. A análise visual aos materiais compósitos sujeitos a TPSM revela que a cor violeta destes se mantém aos 300 °C, e altera para preto aos 500 °C. Os materiais obtidos foram caracterizados por FTIR-ATR e PXRD. O compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{300}$  foi também caracterizado por TGA e adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ .

Os espectros vibracionais do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{500}$ , juntamente com o espectro do respetivo material compósito não tratado estão apresentados na Figura 4.15. Verifica-se o atenuamento progressivo das bandas características da componente orgânica do ZIF-67 com o aumento da temperatura de tratamento. Além disso, a diminuição de intensidade das bandas entre 975 e 770  $\text{cm}^{-1}$ , atribuíveis às vibrações assimétricas  $\text{Mo}=\text{O}_d$  e  $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$  e  $\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo}$  do POM<sup>9</sup>, pode ser evidência de alterações na sua estrutura, provocadas pela sua decomposição térmica. A presença do pico correspondente ao estiramento  $\text{Co}-\text{N}$ , a 423  $\text{cm}^{-1}$  em todos os materiais indicia que a TPSM não provocou efeitos significativos nas ligações dos centros metálicos do material.

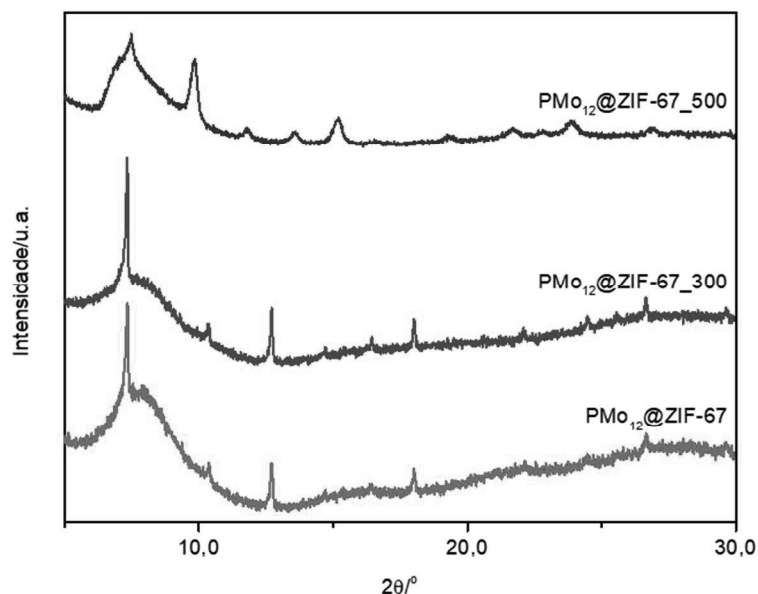


**Figura 4.15** - Representação dos espectros de FTIR-ATR do  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$ , no intervalo de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro do material de partida encontra-se também representado, para efeitos de comparação.

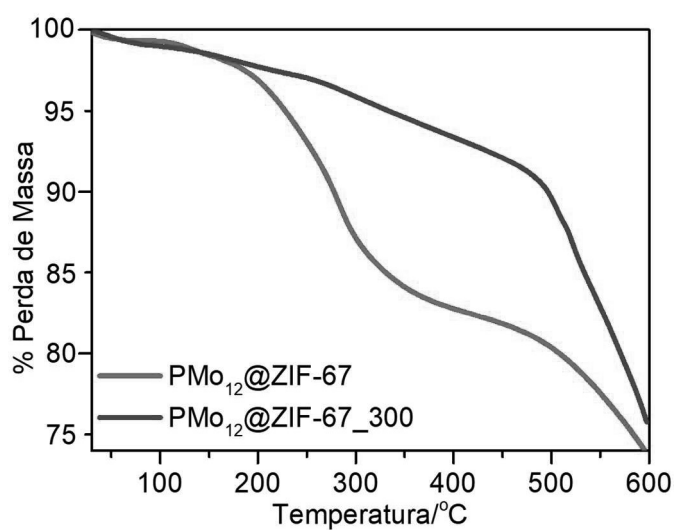
A análise dos difratogramas para as amostras de  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$  sujeitas a TPMS (Figura 4.16) mostram que o tratamento térmico a 300 °C não afetou significativamente a sua estrutura cristalina, uma vez que o padrão de difração é idêntico ao do material de partida,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ . Por sua vez, a sujeição do compósito à temperatura de 500 °C ter-lhe-à provocado modificações estruturais consideráveis, evidenciadas pelo seu padrão de difração, que apresenta alterações relevantes relativamente ao do material de partida. Todos os picos no perfil de difração estão mais alargados, em particular o 1º pico a cerca de  $7.3^\circ$  (0 1 1), indiciando uma redução da cristalinidade do material. O desaparecimento/deslocamento de alguns picos e surgimento de outros de intensidade relevante (por exemplo, a cerca de  $10,5$ ,  $12,9$ ,  $14,9$  e  $16,6^\circ$ ) sugere também transformações na fase/estrutura cristalina do compósito. Este resultado é concordante com a TGA obtida para o  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , que indicava o início da degradação da estrutura a partir dos 480 °C.

O resultado da TGA ao compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{300}$  apresenta uma perda ligeira mas constante de massa até um pouco antes de 500°C, seguida de uma perda mais acentuada, sendo distinto da TGA do compósito de partida (Figura 4.17).





**Figura 4.16** - Representação dos difratogramas do PMo<sub>12</sub>@ZIF-67, PMo<sub>12</sub>@ZIF-67<sub>300</sub> e PMo<sub>12</sub>@ZIF-67<sub>500</sub>, entre 5 e 30°.



**Figura 4.17** – Resultado da análise termogravimétrica ao composto PMo<sub>12</sub>@ZIF-67<sub>300</sub>. Encontra-se também representado o perfil de degradação térmica obtido para o composto de partida, para efeitos de comparação.

As características texturais de área superficial BET e volume de microporo, apresentadas na tabela 4.3, indicam que a TPSM a 300 °C não surtiu quaisquer efeitos significativos sobre estas. A TPSM a 500 °C, por sua vez, terá tido um efeito de desimpedimento da área superficial e dos poros do material, resultando numa melhoria destes parâmetros texturais (aumento considerável da área superficial BET e volume de microporo).

**Tabela 4.3** – Resumo das características texturais obtidas por isotérmicas de adsorção de N<sub>2</sub> para o compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 e respetivos derivados TPSM a 300 e 500 °C.

|                                    | $S_{\text{BET}}$<br>/ m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> | $V_{\text{micro}}$<br>/ cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>PMo<sub>12</sub>@ZIF-67</b>     | <b>123</b>                                            | <b>0,039</b>                                             |
| <b>PMo<sub>12</sub>@ZIF-67_300</b> | 119                                                   | 0,039                                                    |
| <b>PMo<sub>12</sub>@ZIF-67_500</b> | 552                                                   | 0,213                                                    |

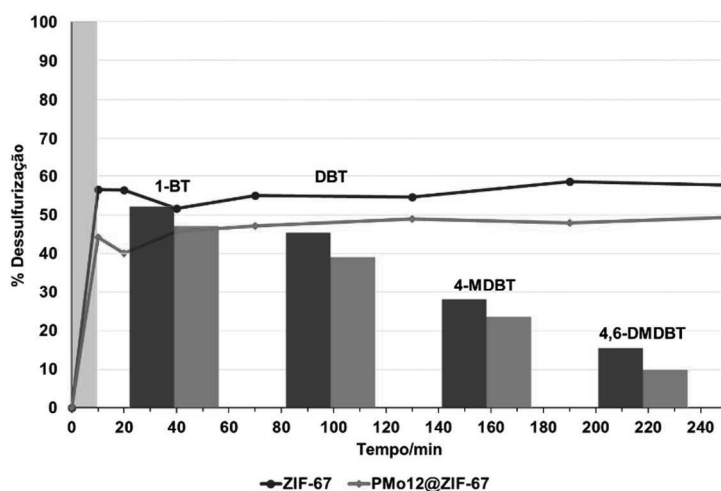
Do cômputo geral dos resultados de caracterização para o compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-67\_300 pode concluir-se que a TPSM a 300 °C não originou quaisquer alterações relevantes em termos estruturais. A caracterização realizada ao compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-67\_500 permite inferir que o processo de TPSM a 500 °C levou a um desimpedimento da superfície e dos poros do material, efeito que pode conduzir a um potenciamento da sua atividade catalítica no sistema de ODS.

#### 4.2.3 Desempenho Catalítico do PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 e Seus Derivados

O material compósito PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 e os seus derivados obtidos por TPSM a 300 e 500 °C, PMo<sub>12</sub>@ZIF-67\_300 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-67\_500, respetivamente, foram avaliados como catalisadores heterógeneos em sistemas ODS com os parâmetros reacionais idênticos aos usados anteriormente. Na ausência de resultados da quantificação do PMo<sub>12</sub> por ICP-OES nestes materiais compósitos, utilizaram-se massas de catalisador iguais às dos ensaios para os materiais baseados em PMo<sub>12</sub>@ZIF-8 análogos.

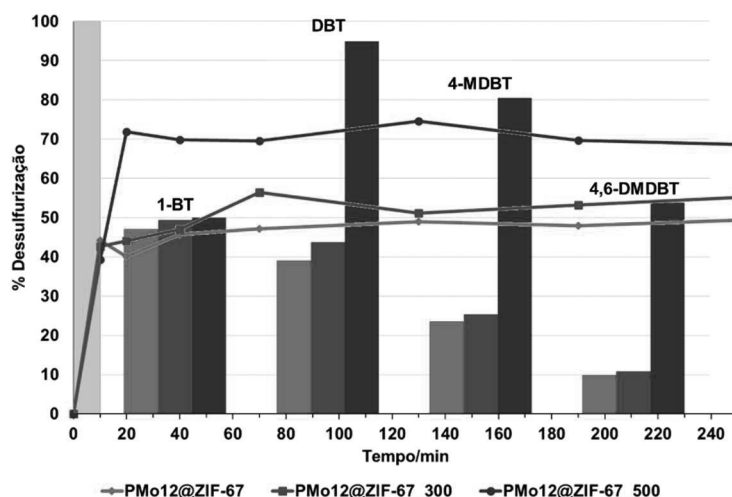
Do perfil cinético resultante do ensaio catalítico com o PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 verifica-se que a incorporação do POM na estrutura do ZIF teve um efeito contrário ao esperado, uma vez que o desempenho em ODS do compósito é inferior ao do MOF base, ZIF-67 (Figura 4.18). A evolução de ambas as reações ao longo dos dois passos é semelhante, não ocorrendo qualquer dessulfurização adicional após o passo de extração, confirmando que o material compósito não apresenta atividade catalítica oxidativa. Além disso, o PMo<sub>12</sub>@ZIF-67 apresenta uma menor capacidade extrativa, uma vez que os seus poros se encontrarão “preenchidos” com o PMo<sub>12</sub>, como indicado na caracterização por adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>. O aparente decréscimo do desempenho deste material compósito entre o final do passo de extração e os primeiros 10 minutos do passo oxidativo deve-se, simplesmente, ao reequilíbrio de polaridade entre as duas fases do sistema, pela adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e evidencia também a sua incapacidade de adsorver e transportar os SCCs para a fase de extração, visto que este fenómeno não

ocorreu em nenhum outro material. A comparação da remoção de cada SCC entre o MOF base (ZIF-67) e o compósito ( $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ ), após as 4 horas de reacção, indica que a tendência de remoção  $1\text{-BT} > \text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT}$  se mantém para o material compósito. Relembrando que, para todos os materiais compósitos baseados no ZIF-8, a tendência de remoção de cada SCC retornava à do sistema com catalisador homogêneo ( $\text{DBT} > 4\text{-MDBT} > 4,6\text{-DMDBT} > 1\text{-BT}$ ), este resultado pode ser indicativo da dificuldade do acesso dos SCCs aos locais catalíticos do  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , impedindo a sua oxidação.



**Figura 4.18** – Perfil cinético dos ensaios de ODS usando o catalisador  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , comparado com o obtido para o material de suporte nas mesmas condições (linhas), e representação da percentagem de remoção de cada SCC após 4 h de reacção com os dois materiais (barras).

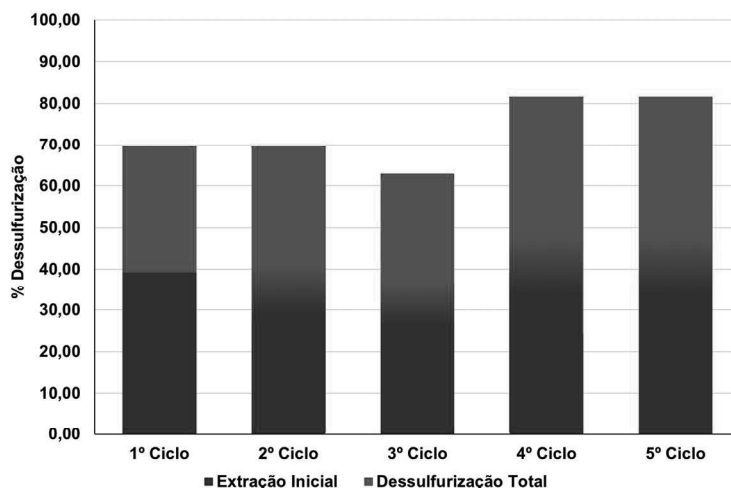
Os dois materiais compósitos tratados por TPSP,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$  foram, também, testados como potenciais catalisadores neste sistema ODS (Figura 4.19). O material tratado a 300 °C,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ , apresenta um comportamento similar ao compósito de partida, não revelando qualquer melhoria na sua capacidade total de dessulfurização, nem na remoção de qualquer um dos SCCs. Por sua vez, o catalisador tratado a 500 °C,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$ , apresenta uma melhoria significativa não só na capacidade total de dessulfurização, garantindo uma remoção total de cerca de 70 % do total dos SCCs ao final de 1 hora, como a nível da remoção do DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, ficando apenas o 1-BT aquém da propensão geral do material. De notar, também, que a tendência de remoção individual para cada SCC retorna à do ensaio com o catalisador homogêneo. Este resultado sugere que a TPSP a 500 °C terá modificado efectivamente a estrutura superficial e/ou porosa do material compósito, conforme sugerido pela sua caracterização textural, permitindo o acesso dos SCCs aos centros ativos do material e, consequentemente, a sua oxidação.



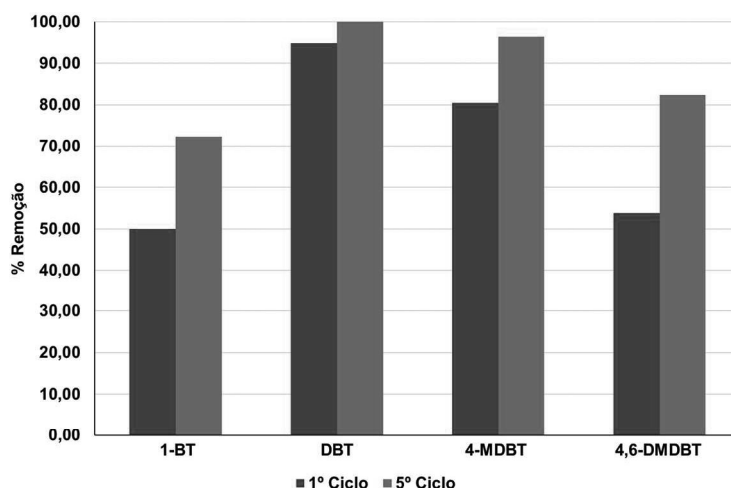
**Figura 4.19** – Perfil cinético dos ensaios de ODS recorrendo aos catalisadores  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$ , comparados com o obtido para o material de partida nas mesmas condições (linhas), Percentagem de remoção de cada SCC após 4 horas de reação usando cada um dos materiais (representação em barras).

O potencial de reutilização do catalisador  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$  foi também avaliado em ciclos subsequentes de ODS, efetuando um procedimento similar aos testes de reutilização dos compósitos baseados no ZIF-8 (Capítulo 3). Resumidamente, após a 1 hora de reacção é removido todo o OM tratado, e são adicionados 0,75 mL do OM *stock*, e a reacção é repetida nas mesmas condições. Os resultados destes ensaios evidenciam uma tendência de ligeiro decréscimo do desempenho catalítico do material entre os três primeiros ciclos de ODS (Figura 4.20), de cerca de 70% ao 1º para 65% no 3º, seguido de um aumento do seu desempenho ao 4º e 5º ciclo para cerca de 82%. Esta melhoria de capacidade de desulfurização a partir do 4º ciclo já tinha sido verificada para os compósitos  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{500}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}_{550}$ , e sugere que a TPSM na gama de temperaturas do início da decomposição dos ZIFs potencia a ocorrência de transformações estruturais nas condições do sistema de ODS que tornam os materiais cataliticamente mais ativos.

Na Figura 4.21 compara-se a remoção individual de cada SCC ao final do 1º e 5º ciclos de ODS. Regista-se uma melhoria do desempenho do catalisador na remoção de todas as espécies no ciclo final, corroborando a hipótese de que as condições do sistema levam a transformações estruturais do compósito que asseguram melhor acesso de todos os diferentes substratos aos centros ativos e, conseqüentemente, maior atividade oxidativa.



**Figura 4.20** Resultados dos ensaios de reutilização do composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$  durante 5 ciclos consecutivos de ODS (1 hora de reacção em cada ciclo).



**Figura 4.21** - Comparação da remoção de cada SCC entre o 1º e 5º ciclo de ODS, utilizando o composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}_{500}$ .

### 4.3 Considerações Finais

O MOF poroso ZIF-67 foi preparado através de um método sustentável, e caracterizado por um conjunto de técnicas complementares, nomeadamente FTIR-ATR, PXRD, TGA, SEM/EDS e isotérmicas de adsorção de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Este material foi sujeito a processos controlados de TPSM a 100, 200 e 300  $^\circ\text{C}$ , contudo, não se verificaram alterações significativas à sua estrutura cristalina, além da esperada remoção de moléculas hóspede nas suas cavidades e superfície, e da eventual remoção dos grupos metilo do seu ligando orgânico. Estas modificações ligeiras não surtiram

qualquer efeito na sua capacidade de adsorver/transportar os SCCs entre as fases do sistema ODS, registando desempenhos semelhantes aos do material de partida (ZIF-67).

O  $\text{PMo}_{12}$ , POM activo em reacções de ODS, foi encapsulado na estrutura porosa do ZIF-67, e o material compósito resultante,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$  foi devidamente caracterizado. Da análise global da caracterização foi possível apurar que este compósito terá incorporado maior quantidade de POM do que o análogo de ZIF-8 (descrito no Capítulo 3), e, por isso, apresenta uma maior irregularidade estrutural e menor cristalinidade. Surpreendentemente, esta maior quantidade de  $\text{PMo}_{12}$  no material compósito não lhe incutiu qualquer atividade catalítica em ODS, possivelmente devido ao impedimento do acesso dos substratos aos centros ativos do catalisador (bloqueio de poros), evidentes pela extrema diminuição dos valores de área de superfície BET e volume de microporo, relativamente ao ZIF-67 isolado. Além da ausência de atividade catalítica do compósito no processo de ODS, esta característica de material não-poroso (ou porosidade residual) diminuiu a sua capacidade no passo de extração quando comparada com a do MOF base.

Atendendo a que o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$  não revelou qualquer actividade como catalisador em ODS, foi tratado por TPSM a 300 e 500 °C, obtendo-se dois novos materiais,  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}_{500}$ , respetivamente. Enquanto que o primeiro tratamento não provocou qualquer alteração ao seu potencial catalítico, o segundo levou a uma ativação do material e consequente aumento do seu desempenho catalítico para a reação de ODS, sugerindo um desimpedimento do acesso aos seus centros ativos. Além disso, o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}_{500}$  é cataliticamente ativo durante pelo menos 5 ciclos de ODS consecutivos, e regista um aumento de atividade após o 3º ciclo, tal como verificado para os compósitos  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  tratados a temperaturas no limiar, ou superiores, à sua temperatura de decomposição. As transformações estruturais no  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}_{500}$ , quer após a TPSM, quer após os ciclos catalíticos, carecem ainda de alguma investigação adicional.

## 4.4 Referências Bibliográficas

- 1 L. Wang, Z. Wang, L. Xie, L. Zhu e X. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 16619–16628.
- 2 Y. Li, Y. Fu, W. Liu, Y. Song e L. Wang, *J. Alloy Compd.*, 2019, **784**, 439–446.
- 3 H. Yang, X.-W. He, F. Wang, Y. Kang e J. Zhang, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 21849.
- 4 R. D. Shannon, *Acta Cryst A*, 1976, **32**, 751–767.
- 5 Y. Luo, W. Cui, Y. Zou, H. Chu, F. Xu e L. Sun, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2020, **142**, 891–898.
- 6 S. Gadipelli, W. Travis, W. Zhou e Z. Guo, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 2232–2238.
- 7 M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé e S. Launay, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 971–978.
- 8 V. K. Abdelkader-Fernández, D. M. Fernandes, S. S. Balula, L. Cunha-Silva e C. Freire, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 13509–13521.
- 9 M. J. da Silva e C. M. de Oliveira, *CCAT*, 2018, **7**, 26–34.





## 5. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras

*“Chemistry is like a majestic skyscraper. The concrete secure foundation of chemistry consists of countless experimentally observed facts. The theories, principles and laws developed from these observations are like an elevator which runs from the bottom to the top of the edifice.”*

Ernest R. Toon em **Foundations of Chemistry**, 1968

## Índice

|                                                          |     |
|----------------------------------------------------------|-----|
| 5. Conclusões Finais e Perspectivas Futuras .....        | 111 |
| Resumo.....                                              | 112 |
| 5.1 Conclusões Finais .....                              | 113 |
| 5.2 Perspectivas Futuras.....                            | 115 |
| 5.2.1 Preparação de Compósitos Bimetálicos.....          | 116 |
| 5.2.2 Modificação Pós-Síntese Por Troca De Ligando ..... | 119 |
| 5.3 Referências Bibliográficas .....                     | 123 |

## Resumo

Neste capítulo são apresentadas as ilações principais resultantes do trabalho desenvolvido durante este projeto de investigação, bem como as limitações e questões pendentes que dele resultam. São, também, discutidas as perspectivas futuras na área de investigação de processos modificação de MOFs que podem resultar em materiais com características mais desejáveis para aplicação em sistemas ODS, acompanhadas dos resultados obtidos para alguns ensaios provisórios de aplicação destas técnicas de modificação no compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ , preparado no decorrer deste projeto.

## 5.1 Conclusões Finais

A crescente e emergente necessidade de reduzir as emissões de enxofre para a atmosfera, resultantes da combustão de compostos refratários presentes em combustíveis de origem fóssil, tem levado à investigação aprofundada de metodologias rápidas, simples, eficientes, com boa relação custo/benefício e ambientalmente sustentáveis para a sua remoção. A dessulfurização oxidativa catalítica (ODS) afigura-se como uma possibilidade verdadeiramente sustentável para esta aplicação, principalmente devido às condições moderadas de temperatura e pressão utilizadas no processo, bem como à utilização de agentes oxidantes ambientalmente benignos. Estes processos requerem, inequivocamente, a utilização de catalisadores apropriados. Os POMs, uma classe diversa de óxidos metálicos aniônicos, apresentam-se como excelentes candidatos como catalisadores para tipo de reações, devido às suas propriedades de estabilidade térmica, simples preparação e modificação estrutural e, naturalmente, pelo seu notável desempenho como catalisadores homogêneos para várias reações. As limitações da catálise homogênea reduzem o interesse da sua utilização no meio industrial, pelo que é imperativo desenvolver metodologias de imobilização destas espécies em suportes adequados, não inibindo a sua atividade catalítica e possibilitando a sua reutilização. Os MOFs, polímeros de coordenação porosos 3D, frequentemente utilizados como catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades texturais e variedade estrutural, têm emergido como candidatos ao suporte de espécies ativas homogêneas. Particularmente, os ZIFs, uma família de MOFs com estruturas análogas às dos zeólitos, apresenta uma correspondência entre as dimensões dos seus poros e as dimensões do  $\text{PMo}_{12}$ , tornando-os em potenciais candidatos para a heterogeneização deste POM. A incorporação destas espécies na estrutura do MOF, e a sua interação com as componentes orgânica e/ou metálica da rede, pode levar à ocorrência de efeitos sinérgicos que potenciam o potencial catalítico de ambas as espécies. A obtenção de materiais avançados funcionais derivados de MOFs não se resume a esta incorporação de catalisadores homogêneos, e as modificações pós-síntese têm um papel de grande destaque na adaptação e melhoramento das estruturas para uma determinada aplicação. A modificação térmica pós-síntese (TPSM), sujeição dos materiais a processos controlados de aquecimento, tem permitido a criação de defeitos pontuais na sua estrutura cristalina, conducentes à melhoria das suas propriedades texturais provenientes de degradações parciais dos seus componentes, revelam grande interesse para aplicações catalíticas. No caso de materiais compósitos POM@MOF, estes tratamentos térmicos podem também levar à

ocorrência de transformações estruturais ao nível da espécie ativa encapsulada, potenciando a sua atividade catalítica.

Os principais objetivos deste projeto de investigação centraram-se na preparação e TPSM de MOFs e compósitos POM@MOF, bem como a sua aplicação em sistemas ODS de combustíveis simulados através de óleo modelo (OM).

Na primeira fase do projeto, o POM do tipo Keggin  $\text{PMo}_{12}$  foi avaliado como potencial catalisador homogéneo para ODS, com base num sistema reaccional previamente reportado pelo grupo de investigação onde o trabalho foi efetuado. Confirmada a atividade excelente do POM para a reação de ODS, atingindo remoção total do conteúdo refratário de enxofre do OM em apenas 90 minutos quando usado juntamente com o líquido iónico  $\text{bmImPF}_6$  (solvente de extração), procedeu-se à preparação de dois MOFs da família ZIF (ZIF-8 e ZIF-67), à sua utilização como materiais de suporte para a heterogeneização do  $\text{PMo}_{12}$ , e à sua aplicação no mesmo sistema de ODS.

A preparação dos MOFs ZIF-8 e ZIF-67 foi efetuada por uma metodologia de síntese simples, rápida e energeticamente sustentável, baseada na auto-montagem da rede pela mistura de soluções metanólicas dos seus precursores, tendo os resultados de caracterização confirmado o sucesso da preparação de ambos os MOFs porosos. A TPSM efectuada a estes dois materiais apenas originou alterações estruturais ligeiras quando foram aplicadas diversas temperaturas até aos 500 °C. Os tratamentos a temperaturas acima desta, efetuados no ZIF-8, resultam em colapsos parciais/totais da sua estrutura, contudo, as modificações estruturais incutidas aos materiais por esta TPSM não tiveram qualquer efeito significativo no seu potencial catalítico para ODS. Esta ausência de actividade catalítica mesmo após TPSM a diversas temperaturas motivou a preparação de dois materiais compósitos por incorporação do  $\text{PMo}_{12}$  nos dois ZIFs porosos,  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  e  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-67}$ .

A utilização do compósito  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$  como catalisador no sistema ODS promoveu a oxidação de cerca de 89% do conteúdo refratário de enxofre do OM no primeiro ciclo de utilização (em apenas 1 hora de reação), mas foi diminuindo progressivamente a sua atividade no decurso dos 5 ciclos consecutivos testados. A TPSM deste material compósito a temperaturas superiores a 500 °C conduziu a um aumento da sua atividade catalítica e tornou-o reutilizável em, pelo menos, cinco ciclos consecutivos de ODS sem perda de actividade. De destacar que no caso do compósito modificado a 550 °C verificou-se a dessulfurização total dos SCCs do óleo modelo a partir do 3º ciclo catalítico.

O material compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-67}$  indicou ter incorporado uma maior quantidade de POM do que o seu análogo de ZIF-8 acima descrito. Contrariamente ao que seria expectável, este incremento da quantidade de espécie ativa não lhe conferiu qualquer atividade catalítica em ODS, justificando-se pela perda total de porosidade comparativamente ao ZIF-67 base. A TPSM a 500 °C neste compósito merece elevado destaque, pois serviu como estratégia de ativação do material que passou a ser cataliticamente ativo em ODS pelo desimpedimento do acesso aos seus centros ativos, evidenciado pelas suas isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$ . Além disso, este catalisador heterogéneo foi reutilizado durante 5 ciclos consecutivos de ODS e, tal como para o seu análogo baseado no ZIF-8, regista um aumento de atividade após o 3º ciclo de aplicação.

As modificações estruturais ocorridas nos materiais induzidas pelo processo de TPSM e as eventuais alterações pós-catálise devem ser ainda investigadas mais aprofundadamente. Deverá recorrer-se, por exemplo, a técnicas como ressonância magnética de estado sólido de fósforo ou espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), para averiguação da estabilidade/modificação estrutural das espécies ativas incorporadas ( $\text{PMO}_{12}$ ) e maior elucidação de eventuais alterações à superfícies/poros dos materiais respetivamente. No caso das transformações ocorridas durante os ciclos de ODS, esta elucidação é de especial importância, pois pode permitir a conceptualização de estratégias de pré-ativação do catalisador que assegurem o melhoramento do seu desempenho catalítico logo a partir do primeiro ciclo de reacção.

Os objetivos propostos para este projeto de investigação foram cumpridos, comprovando-se não só a possibilidade da obtenção de materiais compósitos através heterogeneização do  $\text{PMo}_{12}$  em MOFs da família ZIF, como o potencial das TPSM na mitigação de limitações associadas a estes materiais. Naturalmente, os resultados obtidos levam à formulação de questões em aberto, que devem ser tomadas como um obstáculo a superar, abrindo perspectivas e pontos de partida para a investigação futura nesta área.

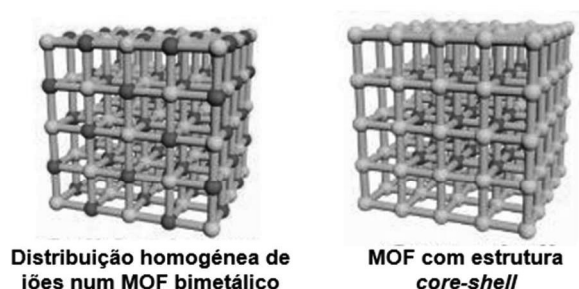
## 5.2 Perspectivas Futuras

No decorrer deste projeto de investigação evidenciaram-se os efeitos de processos de modificação pós-síntese na estrutura de materiais compósitos  $\text{POM}@\text{MOF}$ , relevantes pela sua capacidade de promover alterações estruturais que

podem melhorar o seu potencial catalítico. Com isto em mente, foram dados os primeiros passos na investigação de outros processos de modificação da estrutura do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , nomeadamente pela incorporação de um segundo ião metálico (cobre) na sua rede, pela preparação de um compósito *core-shell* resultante da sua imobilização no ZIF-67, e pela modificação pós-síntese por troca de ligando orgânico.

### 5.2.1 Preparação de Compósitos Bimetálicos

A incorporação de uma segunda espécie metálica na estrutura de MOFs é uma possibilidade já reportada, com a preparação de ZIFs bimetálicos<sup>1</sup>. Esta incorporação de iões metálicos adicionais na estrutura do MOFs pode levar à ocorrência de efeitos sinérgicos e multi-funcionalidade, que podem potenciar as suas propriedades eletrónicas, luminescentes e catalíticas<sup>2</sup>. De acordo com a distribuição dos iões metálicos, os MOFs bimetálicos podem apresentar distribuições homogêneas ou deslocalizadas dos dois componentes, ou formar estruturas *core-shell* (Figura 5.1). Enquanto que os primeiros podem ser obtidos pela preparação dos MOFs misturando os dois precursores metálicos com o ligando orgânico nas condições de cristalização, os segundos obtêm-se, geralmente, pela utilização do MOF *core* como semente para o crescimento do MOF que atua como *shell* em seu redor<sup>3</sup>.



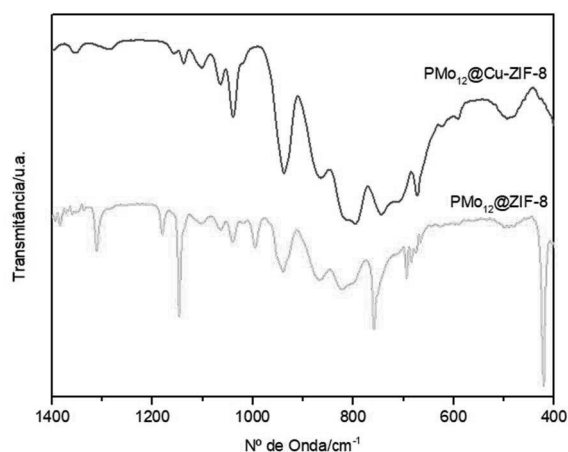
**Figura 5.1** – Ilustração das estruturas de MOFs bimetálicos com distribuição homogênea (esquerda) ou arranjo *core-shell* (direita). (Adaptado da referência <sup>4</sup>).

Considerando a possibilidade da existência de efeitos sinérgicos que poderão potenciar a atividade catalítica dos materiais, preparam-se dois compósitos baseados em MOFs bimetálicos,  $\text{PMo}_{12}@\text{Cu-ZIF-8}$  e  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}@\text{ZIF-67}$ .

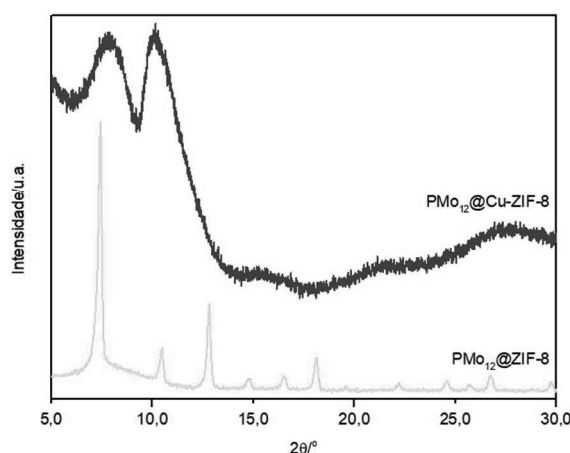
O compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{Cu-ZIF-8}$  foi preparado com base num método previamente reportado de auto montagem da rede pela mistura do ligando com os dois precursores metálicos sob agitação magnética, na presença do POM em solução. A

incorporação do Cu na rede da ZIF-8 provoca distorções na sua estrutura que modificam as suas propriedades texturais, tornando-a mais favorável à captura de 1-BT, o SCC mais difícil de oxidar no óleo modelo utilizado nos ensaios de ODS<sup>5</sup>.

O espectro vibracional obtido para o  $\text{PMo}_{12}@Cu\text{-ZIF-8}$  não permite concluir quanto à existência de coordenação entre o ligando 2-mlm e os metais envolvidos na formação do MOF, notando-se a ausência da banda de estiramento metal-ligando, esperada a cerca de  $420\text{ cm}^{-1}$  (Figura 5.2). O difratograma obtido por PXRD para este material, representado na Figura 5.3, sugere a preparação de um material com alguma semelhança estrutural ao ZIF-8, mas reduzida cristalinidade, evidente pelo alongamento dos picos de difração correspondentes aos planos (0 1 1) e (0 0 2), a  $7,4$  e  $10,5^\circ$ , respetivamente.



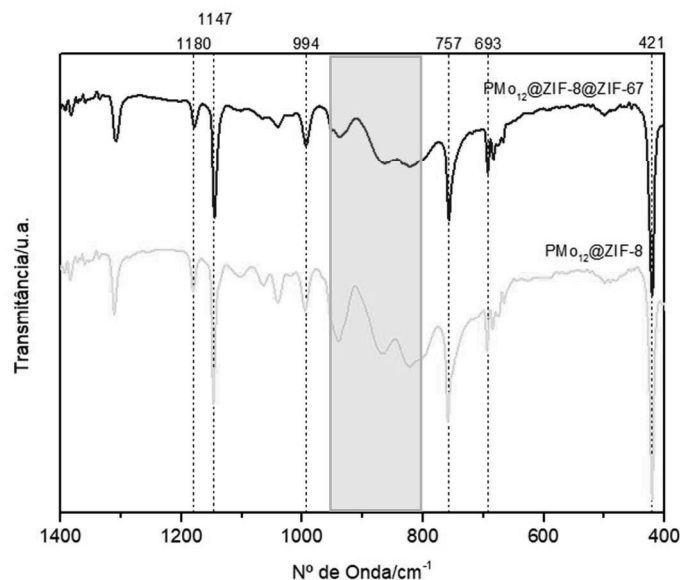
**Figura 5.2** - Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@Cu\text{-ZIF-8}$ , apresentado no intervalo  $1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF\text{-8}$ .



**Figura 5.3** – Difratograma obtido por PXRD para o compósito  $\text{PMo}_{12}@Cu\text{-ZIF-8}$ , representado entre  $5$  e  $30^\circ$ . Encontra-se também representado o difratograma do  $\text{PMo}_{12}@ZIF\text{-8}$  (capítulo 3), para efeitos comparativos.

O compósito *core-shell*  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8@ZIF-67$  foi preparado com base numa metodologia previamente reportada, através da auto-montagem do ZIF-67 na presença do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  (Capítulo 3). O material *core-shell* ZIF-8@ZIF-67 possui áreas de superfície e volume de poro superiores aos de cada um dos materiais separados, sendo esta melhoria das propriedades texturais, teoricamente, conducente a melhores desempenhos catalíticos<sup>6</sup>.

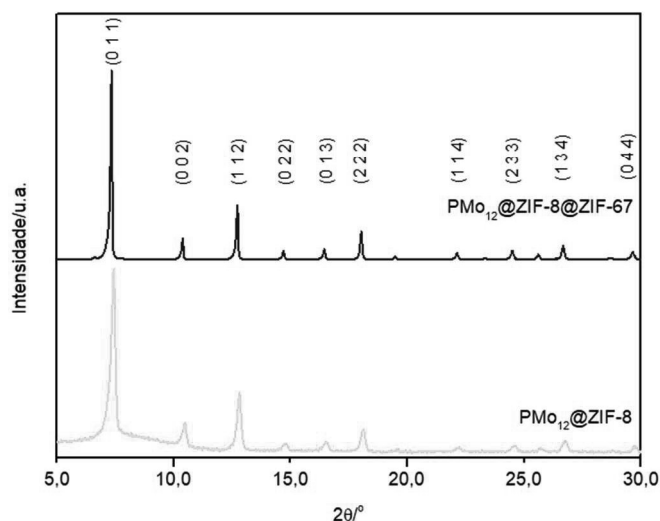
O espectro vibracional obtido para o compósito *core-shell* encontra-se representado na Figura 5.4. O espectro é semelhante ao obtido para o compósito de partida, e sugere que o seu encapsulamento no ZIF-67 não terá provocado alterações significativas às suas ligações, verificando-se, no entanto, a atenuação de algumas bandas correspondentes à componente orgânica do compósito, no intervalo 950-800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 5.4** - Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8@ZIF-67$  preparada, apresentado no intervalo 1400-400  $\text{cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do compósito  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ .

O difratograma obtido por PXRD para a amostra de compósito *core-shell* preparada sugere que o encapsulamento do compósito na ZIF-67 levou a um aumento aparente da sua ordem cristalina, patente no estreitamento dos picos característicos do material (Figura 5.5). Este resultado não confirma o sucesso na preparação do material *core-shell*, já que o ZIF-8 e o ZIF-67 são materiais isoestruturais, com padrões de difração semelhantes, pelo que uma mistura das duas fases não é detectável pela sua análise por PXRD.



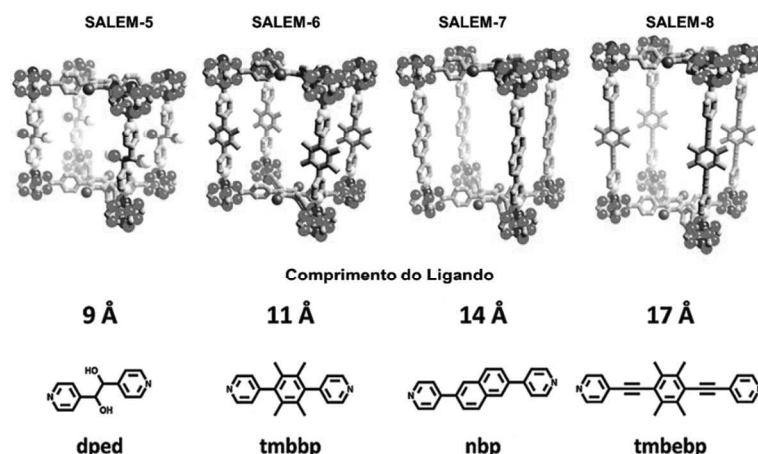


**Figura 5.5** - Representação do difratograma obtido para a amostra de  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8@ZIF-67$  entre 5 e 30°. O difratograma obtido para o composto de partida é também representando, para efeitos de comparação.

Os resultados de caracterização obtidos para estes compósitos não permitem ainda retirar quaisquer conclusões quanto ao sucesso da sua preparação, sendo necessário completar a caracterização de ambos os materiais,  $\text{PMo}_{12}@Cu-ZIF-8$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8@ZIF-67$ , antes de proceder aos estudos de avaliação do seu potencial catalítico no sistema de ODS.

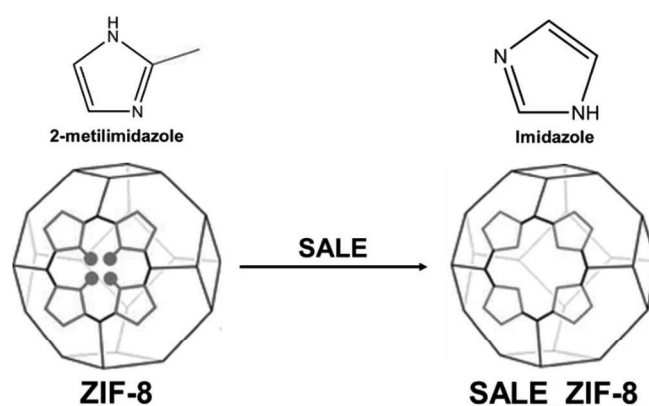
### 5.2.2 Modificação Pós-Síntese Por Troca De Ligando

A troca de ligando orgânico é mais uma estratégia de modificação pós-síntese que visa contornar as limitações da aplicação de um MOF a uma determinada reação catalítica. Este processo, também denominado de SALE (do inglês *solvent assisted linker exchange*)<sup>7,8</sup>, ocorre na interface sólido-solução, e consiste na mistura, em solução, do MOF “parente” e do ligando a inserir na estrutura, obtendo-se um MOF “filho”, que incorpora o novo ligando, retendo a topologia do MOF “parente”. Esta estratégia de remodelação permite a modificação das propriedades texturais e de ambiente de poro, bem como a introdução de funcionalidades extra no material (Figura 5.6).



**Figura 5.6** – Ilustração do aumento da dimensão de poro do MOF SALEM-5 processo de modificação SALE com ligandos de maiores dimensões. (Adaptado da referência <sup>8</sup>)

No caso particular do ZIF-8, a SALE do seu ligando 2-mIm pelo ligando imidazol (Im) permite alcançar um material com características desejáveis de área de superfície e volume de poro, associadas a uma maior desobstrução da abertura dos seus poros pela ausência do substituinte metilo no novo ligando (Figura 5.7), obtendo-se um material de estrutura *sod* que dificilmente pode ser obtido por síntese direta, devido à sua elevada instabilidade termodinâmica<sup>9</sup>. Esta abertura dos poros do material pode ser conducente a melhores desempenhos catalíticos, por facilitar o acesso dos substratos aos seus centros ativos.

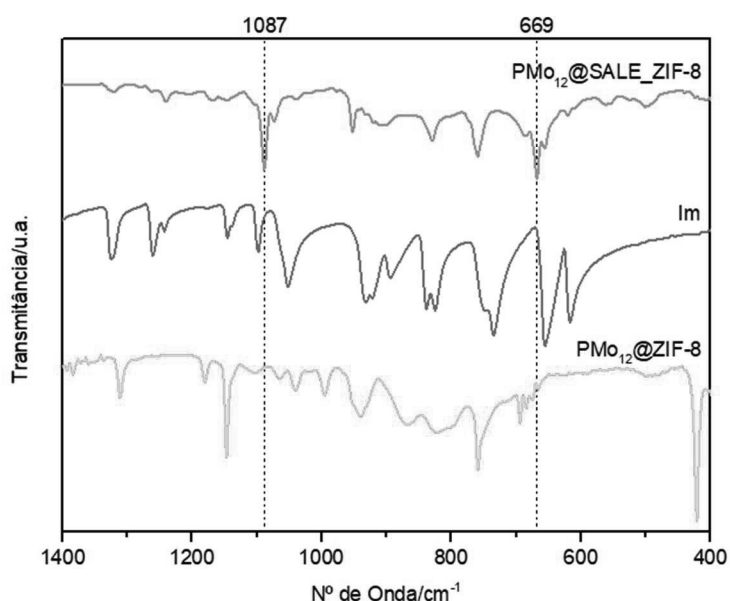


**Figura 5.7** – Ilustração do efeito do processo SALE, trocando o ligando 2-mIm por Im no ZIF-8. (Adaptado da referência <sup>10</sup>)

O composto  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  foi sujeito a uma modificação pós-síntese por SALE baseada num método previamente reportado para o ZIF-8<sup>10</sup>. Resumidamente, 200 mg de Im foram dissolvidos em propanol. A esta solução foram, então, adicionados 100 mg de  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  e a mistura resultante foi sujeita a agitação magnética, à temperatura

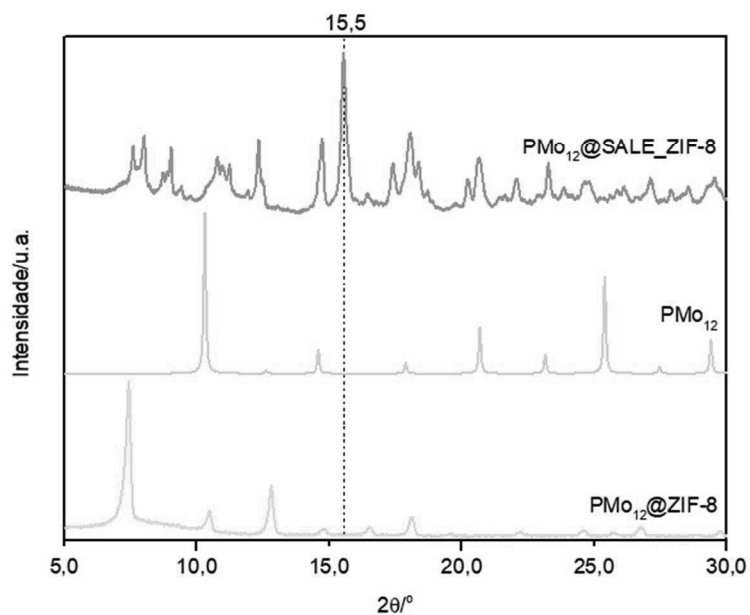
de 90 °C, durante 7 dias. O sólido,  $\text{PMo}_{12}\text{@SALE\_ZIF-8}$ , foi depois isolado, e lavado repetidamente por centrifugação com metanol.

O espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para o novo material (Figura 5.8), quando comparado com o do material de partida, sugere a ocorrência de modificações estruturais resultantes do processo SALE, nomeadamente pelo desaparecimento da banda correspondente ao estiramento Zn-N, a  $423\text{ cm}^{-1}$ , e ao aparecimento de bandas particularmente intensas a  $669$  e  $1087\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação do anel imidazol e da ligação C-H, presentes também no espectro obtido para o ligando Im, representado na mesma figura.



**Figura 5.8** – Espectro de infravermelho obtido por FTIR-ATR para a amostra de  $\text{PMo}_{12}\text{@SALE\_ZIF-8}$  preparada, apresentado no intervalo  $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ . Para comparação, representa-se também o espectro do composto  $\text{PMo}_{12}\text{@ZIF-8}$ , e do ligando Im.

O padrão de difração do composto modificado por SALE indica que este processo resultou num material de cristalinidade inferior ao material de partida. O aparecimento de vários novos picos de difração, com um novo pico particularmente intenso a cerca de  $15,5^\circ$ , pode sugerir também a formação de uma nova fase cristalina, ou mesmo a mistura de diferentes fases cristalinas.



**Figura 5.9** - Representação do difratograma obtido para a amostras de  $\text{PMo}_{12}@SALE\_ZIF-8$  entre 5 e  $30^\circ$ . O difratograma obtido para o composto de partida e um difratograma obtido por uma simulação de estrutura de cristal único do POM são também representados, para efeitos de comparação.

Os resultados de caracterização obtidos para este composto não permitem ainda retirar quaisquer conclusões significativas quanto ao efeito do processo de SALE na sua estrutura, sendo necessário completar a sua caracterização antes de proceder aos estudos de avaliação do seu potencial catalítico no sistema de ODS.

### 5.3 Referências Bibliográficas

- 1 K. S. Park, Z. Ni, A. P. Cote, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe e O. M. Yaghi, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2006, **103**, 10186–10191.
- 2 A. D. Burrows, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3623.
- 3 Z. Zhao, J. Ding, R. Zhu e H. Pang, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 15519–15540.
- 4 L. Chen, H.-F. Wang, C. Li e Q. Xu, *Chem. Sci.*, 2020, **11**, 5369–5403.
- 5 Y. Jin, J. Wu, J. Wang, Y. Fan, S. Zhang, N. Ma e W. Dai, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **503**, 119412.
- 6 D. K. Panchariya, R. K. Rai, E. Anil Kumar e S. K. Singh, *ACS Omega*, 2018, **3**, 167–175.
- 7 O. Karagiari, W. Bury, A. A. Sarjeant, C. L. Stern, O. K. Farha e J. T. Hupp, *Chem. Sci.*, 2012, **3**, 3256.
- 8 O. Karagiari, W. Bury, E. Tylianakis, A. A. Sarjeant, J. T. Hupp e O. K. Farha, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 3499–3503.
- 9 D. W. Lewis, A. R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L. M. Rodríguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A. K. Cheetham e C. Mellot-Draznieks, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 2272.
- 10 O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha e J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18790–18796.



## 6. Secção Experimental

*"Chemical analysis and synthesis go no farther than to the separation of particles one from another, and to their reunion."*  
John Dalton, em **A New System of Chemical Philosophy**, 1808

## Índice

|                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 6. Secção Experimental .....                                                                                               | 125 |
| Resumo.....                                                                                                                | 126 |
| 6.1 Materiais, Reagentes e Solventes .....                                                                                 | 127 |
| 6.2 Preparação dos Materiais.....                                                                                          | 127 |
| 6.2.1 Materiais Baseados em ZIF-8 .....                                                                                    | 127 |
| 6.2.2 Materiais Baseados em ZIF-67 .....                                                                                   | 129 |
| 6.2.3 Materiais Modificados Termicamente .....                                                                             | 129 |
| 6.3 Sistema de Dessulfurização Oxidativa .....                                                                             | 130 |
| 6.4 Técnicas de Caracterização e Instrumentação .....                                                                      | 131 |
| 6.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Foutier por Refletância Total Atenuada ( <i>FTIR-ATR</i> ) ..... | 131 |
| 6.4.2 Difração de Raios-X de Pós ( <i>PXRD</i> ).....                                                                      | 132 |
| 6.4.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raio-X de Energia Dispersiva (EDS) .....              | 133 |
| 6.4.4 Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196°C.....                                                                       | 134 |
| 6.4.5 Análise Termogravimétrica ( <i>TGA</i> ).....                                                                        | 135 |
| 6.4.6 Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).....                                     | 136 |
| 6.4.7 Cromatografia Gasosa (GC) .....                                                                                      | 136 |
| 6.5 Referências Bibliográficas .....                                                                                       | 138 |

## Resumo

Neste capítulo são apresentados os procedimentos utilizados para a preparação dos materiais ZIF, compósitos POM@ZIF, e respetivos derivados obtidos por TPSM, descritos nos capítulos anteriores. Descreve-se experimentalmente o processo de ODS investigado, bem como os métodos instrumentais utilizados, juntamente com fundamentação teórica básica de cada um desses métodos.



## 6.1 Materiais, Reagentes e Solventes

O ácido fosfomolibdico ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , *for microscopy*,  $\text{PMo}_{12}$ ), o nitrato de cobalto(II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >99,8%), o nitrato de zinco(II) hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , >99,0%) o 2-metilimidazol ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ , 99,0%, 2-mIm), o tetradecano ( $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ , > 99,0%), o hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol ( $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ , > 97%, bmImPF<sub>6</sub>), o peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , aq. 30%), o dibenzotiofeno ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$ , 98%, DBT) e o 4-metildibenzotiofeno ( $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ , 96%, 4-MDBT) foram adquiridos à Sigma-Aldrich. O metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , *analytical reagent grade*, MeOH) foi adquirido à Fisher. O acetonitrilo ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , > 99,5%, MeCN) e o 1-benzotiofeno ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ , >95%, 1-BT) foram adquiridos à Fluka. O decano ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ , >99,0%) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno ( $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$ , 95%, 4,6-DMDBT) foram adquiridos à Acros Organic. O imidazol ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , 99%) foi adquirido à BDH. Nenhum composto químico usado neste trabalho de investigação, seja reagente ou solvente, foi sujeito a qualquer tratamento de purificação prévio à sua utilização.

## 6.2 Preparação dos Materiais

### 6.2.1 Materiais Baseados em ZIF-8

#### ZIF-8

A preparação do ZIF-8 foi adaptada de um método previamente reportado.<sup>1</sup> Resumidamente, adicionaram-se 0,65 g (2,5 mmol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a 20,0 mL de MeOH, submetendo-se esta solução a 20 minutos de agitação magnética. Juntaram-se, então, 20,0 mL de uma solução metanólica contendo 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mIm e submeteu-se esta mistura a 2,5 horas de agitação magnética. O precipitado branco resultante foi separado por centrifugação, lavado 5 vezes com metanol usando repetidamente o mesmo método, e seco por aquecimento a 70°C e a pressão reduzida (sob vácuo).

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

A preparação deste material compósito baseou-se na imobilização do  $\text{PMo}_{12}$  no ZIF-8 por auto-montagem do MOF na presença do POM (*bottle around the ship*). Assim, preparou-se uma solução de 200 mg (0,110 mmol) de  $\text{PMo}_{12}$  em 10,0 mL de água ultra-

pura. A solução resultante foi adicionada a uma solução metanólica de 0,65 g (2,5 mmol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 20,0 mL de MeOH, submetendo-se a mistura resultante a 30 minutos de agitação magnética vigorosa. A esta mistura homogeneizada foi, depois, adicionada uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 20,0 mL de MeOH e a mistura total resultante foi sujeita a 2,5 horas de agitação magnética. Após este período de reação, o precipitado esverdeado resultante foi separado por centrifugação, lavado 5 vezes com metanol usando repetidamente o mesmo método, e seco por aquecimento a 75 °C e sob vácuo.

### *PMo<sub>12</sub>@Cu-ZIF-8*

A preparação do material compósito bimetálico  $\text{PMo}_{12}@\text{Cu-ZIF-8}$  foi baseada num método previamente reportado<sup>2</sup>. Assim, preparou-se uma solução de 200 mg (0,110 mmol) de  $\text{PMo}_{12}$  em 10,0 mL de água ultra-pura. A solução resultante foi adicionada a uma solução metanólica de 0,32 g (1,25 mmol) de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e 0,23g (1,25 mmol) de  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em 20,0 mL de MeOH, submetendo-se a mistura resultante a 30 minutos de agitação magnética vigorosa. A esta mistura homogeneizada foi, depois, adicionada uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 20,0 mL de MeOH e a mistura total resultante foi sujeita a 2,5 horas de agitação magnética. Após este período de reação, o precipitado verde claro resultante foi tratado como descrito para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .

### *PMo<sub>12</sub>@ZIF-8@ZIF-67*

A preparação do compósito *core-shell*  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8@ZIF-67}$  baseou-se numa metodologia previamente reportada<sup>3</sup>. Preparou-se uma dispersão de 100 mg do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  em metanol, a qual foi sujeita a 30 minutos de agitação magnética vigorosa. A esta dispersão foi, posteriormente, adicionada uma solução metanólica de 0,72 g (2,5 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e, após homogeneização, uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 20,0 mL de MeOH. A mistura total resultante foi sujeita a 2,5 horas de agitação magnética. Após este período de reação, o precipitado violeta resultante foi depois tratado como o descrito para o  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ .

### *PMo<sub>12</sub>@SALE\_ZIF-8*

A reação de troca do ligando 2-mlm por Im no compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$  baseou-se num método previamente reportado<sup>4</sup>. 200 mg de Im foram dissolvidas em 20 mL de propanol por agitação magnética vigorosa. A esta solução resultante foram adicionados 100 mg do compósito  $\text{PMo}_{12}@\text{ZIF-8}$ , e a mistura resultante foi sujeita a agitação magnética, em

banho parafínico a 90 °C, durante 7 dias. O precipitado esverdeado resultante foi posteriormente tratado como o descrito para o  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ .

## 6.2.2 Materiais Baseados em ZIF-67

### *ZIF-67*

A preparação do ZIF-67 foi análoga à do ZIF-8. Adicionaram-se 0,72 g (2,5 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 20,0 mL de MeOH, submetendo-se esta solução a 20 minutos de agitação magnética. Juntaram-se, então, 20,0 mL de uma solução metanólica contendo 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm e submeteu-se esta mistura a 2,5 horas de agitação magnética. O precipitado violeta resultante foi depois tratado como o descrito para o ZIF-8.

### *$\text{PMo}_{12}@ZIF-67$*

A preparação do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$  foi análoga à do  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ . Preparou-se uma solução de 200 mg (0,110 mmol) de  $\text{PMo}_{12}$  em 10,0 mL de água ultra-pura, que foi adicionada a uma solução metanólica de 0,72 g (2,5 mmol) de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a 20,0 mL de MeOH, submetendo-se a mistura resultante a 30 minutos de agitação magnética. A esta mistura homogeneizada foi, posteriormente, adicionada uma solução de 1,63 g (19,8 mmol) de 2-mlm em 20,0 mL de MeOH e a mistura resultante foi sujeita a 2,5 horas de agitação magnética. O precipitado violeta resultante foi tratado tal como descrito para os materiais anteriores.

## 6.2.3 Materiais Modificados Termicamente

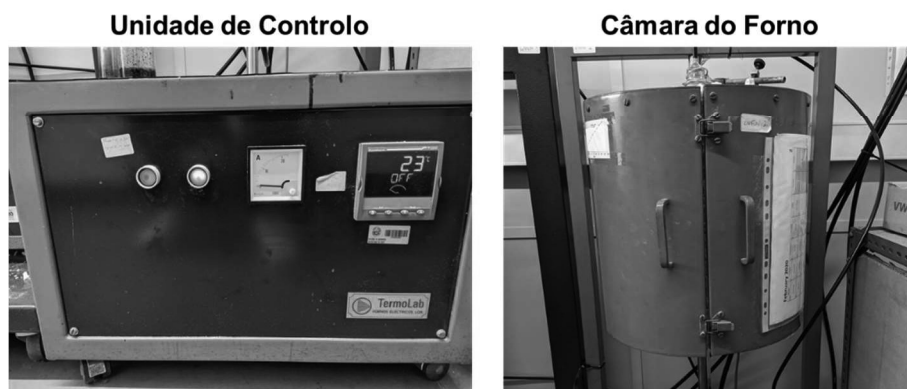
Efectuaram-se modificações pós síntese por acção térmica (TPSM) a variadas temperaturas, tanto dos MOFs base (ZIF-8 e ZIF-67) como dos dois materiais compósitos ( $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ ). Prepararam-se 4 séries de materiais derivados por TPSM, identificados por Nome\_X (cujo nome identifica o MOF ou compósito base e o X a temperatura a que ocorreu o tratamento). Assim a partir do:

- (i) ZIF-8: obtiveram-se os materiais derivados ZIF-8\_100, ZIF-8\_200 ZIF-8\_300, ZIF-8\_500, ZIF-8\_550 e ZIF-8\_600;
- (ii) ZIF-67: isolaram-se o ZIF-67\_100, ZIF-67\_200 e ZIF-67\_300;

(iii)  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8$ : prepararam-se o  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{100}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{200}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{300}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{400}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ ,  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{550}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{600}$ ;

(iv)  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$ : obtiveram-se apenas o  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-8_{500}$ .

O tratamento térmico dos materiais preparados foi realizado em colaboração com o laboratório LSRE-LCM da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Num ensaio típico, cerca de 100 mg do material são colocadas num forno (Figura 6.1), em atmosfera de  $\text{N}_2$  com caudal de  $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , e sujeitas a uma rampa de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até ser atingida a temperatura final desejada (100, 200, 300, 400, 500, 550 ou  $600^\circ\text{C}$ ), temperatura à qual o material é mantido durante duas horas.



**Figura 6.1** – Fotografias da unidade de controlo (à esquerda) e câmara de forno (à direita) do equipamento utilizado para a modificação térmica dos materiais preparados.

### 6.3 Sistema de Dessulfurização Oxidativa

Para os estudos de dessulfurização oxidativa (ODS) utilizou-se um óleo modelo (OM) preparado com compostos de enxofre (SCCs, *sulfur containing compounds*) refratários e representativos de combustíveis reais: o 1-BT, o DBT, o 4-MDBT e o 4,6-DMDBT. Para preparar o OM dissolveram-se 500 ppm de enxofre provenientes de cada composto em decano, prefazendo uma concentração total de 2000 ppm em enxofre.

O  $\text{PMo}_{12}$  foi avaliado como catalisador homogéneo, e os diferentes materiais preparados como catalisadores heterogéneos no processo de ODS. As reações foram efetuadas num reator de borossilicato fechado, mergulhado num banho parafínico a  $70^\circ\text{C}$ , sob condições atmosféricas normais, com agitação magnética. Os ensaios de ODS

realizaram-se num sistema bifásico formado por 0,75 mL do óleo modelo preparado e por 0,75 mL de um determinado solvente de extração (MeCN, bmImPF<sub>6</sub>, TBAPEG, TBPPEG, ChClPEG), em duas etapas distintas. A primeira, denominada de passo de extração, consiste na sujeição do sistema previamente descrito a agitação magnética durante 10 minutos, após os quais são adicionados 75 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (aq. 30%), prolongando-se a reação durante 4 horas, no passo oxidativo. Para os ensaios de reutilização dos catalisadores, o OM tratado é retirado do sistema após uma hora do passo oxidativo, e é adicionado novo OM fresco, repetindo-se o processo previamente descrito ao longo dos subsequentes ciclos.

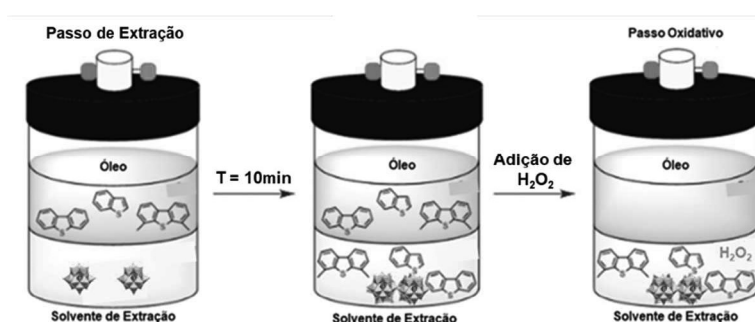


Figura 6.2 - Representação esquemática do sistema de ODS utilizado nos ensaios de catálise. Adaptado da referência<sup>5</sup>.

## 6.4 Técnicas de Caracterização e Instrumentação

### 6.4.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier e Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR)

A caracterização por FTIR-ATR foi empregue com o objetivo de identificar as ligações químicas presentes nos materiais preparados e, assim, ter uma primeira indicação da sua estrutura molecular.

Este método de análise estrutural baseia-se na vibração das ligações entre os átomos constituintes de uma molécula aquando da sua interação com radiação electromagnética da região do infravermelho. A interação da radiação com os constituintes da amostra leva à excitação dos modos vibracionais da molécula (estiramento ou deformação das ligações), que, quando provocam alterações no seu momento dipolar, se traduzem como picos e/ou bandas no espectro infravermelho através da determinação da razão entre a energia incidente sobre a amostra, e aquela

que é transmitida e atinge o detetor, recorrendo a um algoritmo matemático denominado Transformada de Fourier<sup>6</sup>. Estes espectros permitem obter informação semi-quantitativa quanto à composição da amostra, tradicionalmente preparada através de diluição com KBr, seguida de prensagem para formar uma “pastilha” (*pellet*). O acoplamento do sistema ATR (refletância total atenuada, do inglês *attenuated total reflectance*) permite uma medição direta da amostra sem qualquer preparação prévia, devido ao fenómeno de reflexão interna da onda evanescente<sup>7</sup>.

Os espectros efetuados neste trabalho de investigação foram obtidos num intervalo de número de onda entre 4000 e 350 cm<sup>-1</sup>, com resolução de 2 cm<sup>-1</sup> e em 64 varrimentos, num espectrómetro Perkin Elmer FT-IR system spectrum BX, adaptado de forma a operar em modo ATR. As representações gráficas apresentam-se com unidade arbitrárias de transmitância. Estes ensaios de caracterização foram realizados no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (DQB-FCUP).

#### 6.4.2 Difração de Raios-X de Pós (PXRD)

A caracterização por PXRD foi utilizada com o intuito de obter informação sobre a estrutura cristalina dos materiais preparados, permitindo inferir quanto ao sucesso da sua preparação através da comparação com modelos computacionais, para os materiais de partida, ou à existência de modificações na sua estrutura cristalina, para os materiais sujeitos a TPSM.

Esta técnica de caracterização estrutural fundamenta-se na interação entre a radiação electromagnética na região dos raios-X, previamente filtrados para produzir radiação monocromática, e uma amostra cristalina. Esta interação da radiação com a amostra, que atua como uma rede de difração devido aos arranjos periódicos de átomos na sua estrutura, leva à criação de interferência construtiva e por isso radiação difratada, quando se cumprem as condições da lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

em que  $n$  é um integral positivo,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d$  a distância interplanar no cristal e  $\theta$  o ângulo de incidência<sup>8</sup>. Estes raios X difratados são detetados, processados e quantificados e, ao percorrer a amostra numa gama contínua de ângulos  $2\theta$ , todas as direções possíveis de difração da rede devem ser adquiridas, fruto da orientação aleatória dos pós de material. A conversão destes padrões de

difração em espaçamentos- $d$  e, conseqüentemente, índices de Miller, permite a identificação da estrutura cristalina do material, por comparação com padrões ou estruturas previamente reportadas.<sup>9</sup>

Os difratogramas, ou padrões de difração, dos compostos e materiais apresentados foram adquiridos num difratómetro Rigaku SmartLab, com fonte de radiação de Cobre ( $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_1/\lambda_2 = 0,500$ ) e uma configuração Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  (45 kV, 40 mA), utilizando tipicamente um varrimento no intervalo entre 5 e 50 °, a uma velocidade de 1°/min, à temperatura ambiente. Todas as representações gráficas são apresentadas com unidades arbitrárias de intensidade. Estes ensaios de caracterização foram realizados no Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

#### 6.4.3 Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) e Espectroscopia de Raio-X de Energia Dispersiva (EDS)

As técnicas de SEM e EDS foram utilizadas como o objetivo de avaliar a morfologia das partículas dos materiais preparados, obtendo imagens de alta resolução e amplificação, e para identificar os elementos químicos presentes em cada amostra, respetivamente.

O princípio de funcionamento da SEM baseia-se na transmissão de energia entre os eletrões produzidos pela fonte e a amostra a analisar. Este feixe de eletrões, gerado pelo canhão, confinado e focado através de bobinas e lentes magnéticas, interage com a superfície da amostra e produz um sinal que contém informações quanto à topografia, composição e outras propriedades elétricas do material. Quando o feixe de eletrões atinge a amostra, estes perdem energia através da dispersão aleatória e repetitiva num volume confinado entre 100 nm e 10  $\mu\text{m}$  de profundidade desde a superfície da amostra (volume de interação). As interações dos eletrões por colisão inelástica com a amostra neste volume levam à ejeção de Eletrões Secundários que são posteriormente detetados e processados pela instrumentação, produzindo uma imagem da topografia do material.<sup>10</sup>

A EDS é uma técnica frequentemente utilizada a par com o SEM e é considerada uma técnica de caracterização auspiciosa na análise da constituição elementar de amostras. Resumidamente, quando a amostra é sujeita ao feixe de eletrões, este pode excitar eletrões nas camadas internas dos átomos do material, eletrões estes que são então ejetados, criando uma lacuna eletrónica. Um eletrão de uma camada externa

pode, posteriormente, ocupar essa lacuna, e a diferença energética entre estas duas camadas é emitida sob a forma de raios-X, com energias características para cada elemento, permitindo a identificação qualitativa da composição elementar da amostra.<sup>11</sup>

Para assegurar as melhores condições de observação das amostras, e impedir problemas fundamentais da técnica como a acumulação de carga, estas devem ser previamente sujeitas a uma preparação adequada. A acumulação de carga ocorre quando o número de eletrões que atinge a amostra não é igual ao número de eletrões que dela escapam, levando ao aparecimento de artefactos na imagem. Assim, precedendo a análise instrumental, a amostra é imobilizada em fita de carbono e revestida com um filme metálico (Pt, Au, Pd, etc.) de cerca de 10 nm, assegurando que a amostra é eletronicamente condutiva e capaz de ejetar todos os eletrões que a atingem, removendo qualquer possível acumulação de carga.<sup>12</sup>

As análises SEM/EDS apresentadas neste trabalho foram realizadas num microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrómetro EDAX Genesis X4M, operando 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. Estes ensaios de caracterização foram realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

#### 6.4.4 Isotérmicas de Adsorção de Azoto a -196°C

As isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto foram efetuadas com o objetivo de obter informação relativa à caracterização textural (área de superfície BET e volume de microporo) dos materiais preparados.

A adsorção é um fenómeno físico que pode ser definido como a concentração de moléculas de gás à superfície de um determinado material, denominado de adsorvente, e que pode ocorrer a quaisquer condições de pressão e temperatura, mas apenas é quantificável a baixas temperaturas. Este fenómeno deve-se à existência de forças de atração fracas entre a superfície exposta de um sólido e as moléculas gasosas, caracterizadas como forças de adsorção de van der Waals. Esta interação não é seletiva, e as moléculas de gás saturam toda a superfície do adsorvente, permitindo estabelecer uma relação entre a quantidade de gás adsorvido e as suas propriedades texturais. A fraca interação entre as moléculas gasosas e a superfície do material (<15 kJ/mol), torna esta fisorção reversível, e a análise do perfil de adsorção e dessorção é, então, denominada de isotérmica de adsorção de N<sub>2</sub>.<sup>13</sup> A análise computacional



destas isotérmicas pelos modelos aplicáveis à amostra permite obter as suas características texturais.<sup>14</sup>

Os ensaios foram realizados num equipamento Quantachrome NOVA 4200e, com a aquisição de dados efetuada pelo *software* Quantachrome NOVAwin. O volume de microporo e a área de superfície dos materiais foram determinados pelos métodos -t e BET, respetivamente. Todas as amostras foram desgaseificadas a 150 °C durante 2 horas previamente à análise. A análise dos materiais preparados por isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto a -196 °C foram realizadas no laboratório LSRE-LCM da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

#### 6.4.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

As TGAs foram realizadas para avaliar a estabilidade térmica de todos os materiais preparados.

A TGA é uma técnica instrumental em que a massa de uma amostra é medida em função da temperatura ou do tempo. Tipicamente, a amostra é aquecida a uma velocidade constante (análise dinâmica), ou mantida a uma determinada temperatura (análise isotérmica), podendo também ser sujeita a rampas de temperatura não-lineares (*sample controlled TGA*), sendo a escolha do programa de temperaturas dependente da informação que se deseja adquirir. Esta técnica permite, também, a escolha entre atmosferas reativas, oxidantes ou inertes, e os seus resultados são apresentados sob a forma de uma curva TGA (percentagem de massa em função da temperatura). As eventuais variações de massa na amostra são, então, representadas como patamares na curva, e podem advir de fenómenos desde a perda de humidade e evaporação de voláteis até à decomposição térmica do próprio material.<sup>15</sup>

As medições para TGA foram efectuadas sob atmosfera de N<sub>2</sub>, com caudal de 100 cm<sup>3</sup>/min, e aplicando uma rampa de aquecimento dinâmica com velocidade de 5 °C/min, num intervalo entre 25 e 600 °C, num equipamento Hitachi STA7200RV. As análises foram efetuadas no Laboratório de Métodos Instrumentais do DQB-FCUP.

#### 6.4.6 Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES)

A análise por ICP-OES foi utilizada com o objetivo de quantificar o molibdénio presente nos materiais compósitos, ou seja, determinar a quantidade de  $\text{PMO}_{12}$  incorporada no respectivo material de suporte (ZIF-8 ou ZIF-67; *loading* do POM).

As amostras, previamente pulverizadas, secas e dissolvidas em solventes adequados, são introduzidas, sob a forma de aerossóis, em plasma de elevada densidade eletrónica, a temperaturas da ordem dos 6000 a 10000 K, gerado pela ionização de árgon gasoso quando sujeito a campos magnéticos originados por correntes elétricas de alta frequência. Átomos constituintes da amostra são, então, convertidos ao estado gasoso e excitados e, aquando da sua relaxação, emitem energia sob a forma de fótons, com comprimentos de onda característicos para cada elemento, permitindo a sua detecção e quantificação.<sup>16</sup>

As análises foram realizadas recorrendo a um equipamento PerkinElmer Optima 4300 DV, na Secção de Análise Elementar da Universidade de Santiago de Compostela.

#### 6.4.7 Cromatografia Gasosa (GC)

Os ensaios de desempenho catalítico em ODS no OM dos materiais preparados foram monitorizados periodicamente por GC, com o objetivo de quantificar os compostos de enxofre não-oxidados presentes no óleo no decurso da reação, permitindo o traçado dos respetivos perfis cinéticos, pela análise de alíquotas de 20  $\mu\text{L}$  do OM, e recorrendo a uma curva de calibração.

A cromatografia gasosa é uma técnica analítica de separação e quantificação de componentes em solução, baseada na interação diferencial destes entre uma fase estacionária e uma fase móvel. A solução amostra, contendo os analitos, é introduzida no injetor, onde é vaporizada, e arrastada por um gás inerte ao longo de uma coluna empacotada com a fase estacionária. Os componentes da solução vaporizada são separados pela retenção na coluna conforme as suas características de polaridade e afinidade com a fase estacionária, atingindo o detetor a diferentes tempos de análise. Ao atingirem o detetor FID (detetor de ionização de chama, do inglês *flame ionization detector*), os analitos são pirolizados, produzindo um sinal elétrico que pode ser quantificado e relacionado com a concentração de cada espécie na solução inicial.<sup>17</sup>

Neste trabalho, recorreu-se a um cromatógrafo Bruker 430-GC-FID, com coluna capilar Supelco SPB-5 (30 m x 250  $\mu\text{m}$  d.i.; 25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme), e utilizando  $\text{H}_2$  como gás de arraste ( $55 \text{ cm}^3/\text{s}^{-1}$ ). Usou-se tetradecano como padrão interno, numa relação de 1:1 com óleo modelo na injeção. Estes ensaios foram realizados no DQB-FCUP.

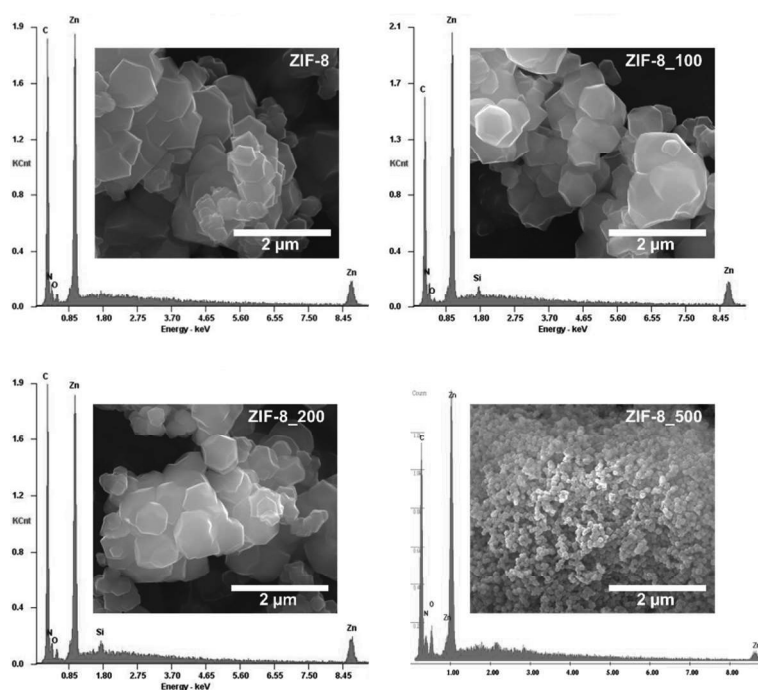
## 6.5 Referências Bibliográficas

- 1 Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim e W.-S. Ahn, *Chem. Eng. J.*, 2015, **271**, 276–280.
- 2 Y. Jin, J. Wu, J. Wang, Y. Fan, S. Zhang, N. Ma e W. Dai, *Inorg. Chim. Acta*, 2020, **503**, 119412.
- 3 D. K. Panchariya, R. K. Rai, E. Anil Kumar e S. K. Singh, *ACS Omega*, 2018, **3**, 167–175.
- 4 O. Karagiari, M. B. Lalonde, W. Bury, A. A. Sarjeant, O. K. Farha e J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 18790–18796.
- 5 S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. S. Gonçalves, L. Cunha-Silva e S. S. Balula, *Fuel Process. Technol.*, 2013, **116**, 350–357.
- 6 B. H. Stuart, 2009.
- 7 L. A. Averett, P. R. Griffiths e K. Nishikida, *Anal. Chem.*, 2008, **80**, 3045–3049.
- 8 C. G. Pope, *J. Chem. Educ.*, 1997, **74**, 129.
- 9 D. K. Unruh e T. Z. Forbes, *Analytical Geomicrobiology*, Cambridge University Press, 2019.
- 10 K. Akhtar, S. A. Khan, S. B. Khan e A. M. Asiri, *Handbook of Materials Characterization*, Springer International Publishing, Cham, 2018.
- 11 S. Ebnesajjad, *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier, 2014.
- 12 J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig, C. E. Lyman, C. Fiori e E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer US, Boston, 1992.
- 13 S. Brunauer e P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2682–2689.
- 14 S. Brunauer, P. H. Emmett e E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 15 P. Gabbott, *Principles and applications of thermal analysis*, Blackwell Pub, Oxford, 2008.
- 16 S. J. Hill, *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*, Blackwell Pub, Oxford, 2007.
- 17 H. M. McNair, J. M. Miller e N. H. Snow, *Basic Gas Chromatography*, Wiley, 2019.

## Anexo

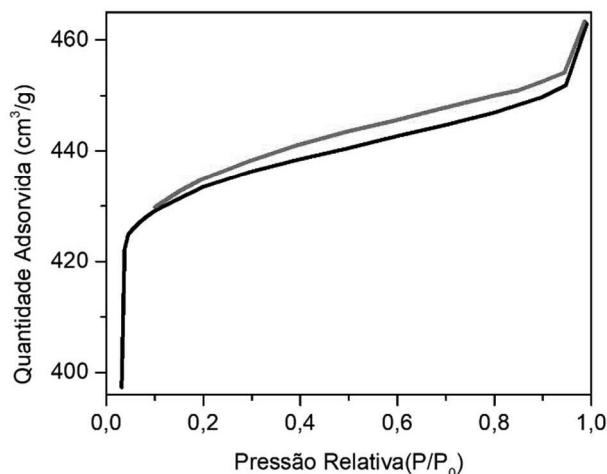
## A1 Derivados do ZIF-8

As micrografias SEM e espectros EDS obtidos para os materiais ZIF-8\_100, ZIF-8\_200 e ZIF-8\_500 encontram-se representados na Figura A1.1. Estas imagens indicam que o processo de TPSM às temperaturas de 100 e 200 °C não induzem modificações significativas na estruturas do material, mantendo-se a presença de agregados de consideráveis dimensões e partículas de morfologia dodecaédrica. Por sua vez, o tratamento à temperatura de 500 °C leva à modificação dos cristais de ZIF-8, formando materiais de morfologia mais regular, menor tamanho, e distribuições de tamanho mais homogêneas.



**Figura A1.1** – Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras ZIF-8\_100, ZIF-8\_200 e ZIF-8\_500. A micrografia e espectro EDS do material de partida, ZIF-8, é também apresentada, para efeitos comparativos.

As isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto para a amostra ZIF-8\_200 (Figura A1.2) apresentam um perfil semelhante ao da ZIF-8 sem qualquer tratamento, e os resultados do cálculo da área superficial BET e volume de microporo, apresentados na tabela A1.1, sugerem que o material sofre ligeiras melhorias às suas propriedades texturais após a TPSM a essa temperatura.



**Figura A1.2** – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C obtidas para a amostra de ZIF-8\_200.

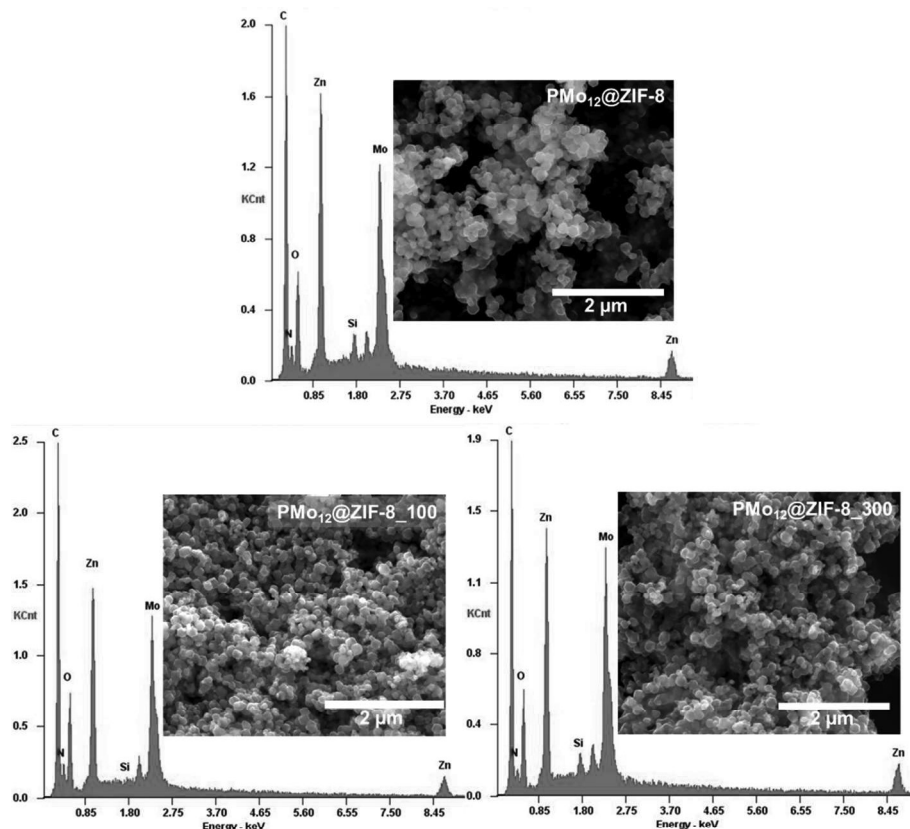
**Tabela A1.1** - Características texturais do ZIF-8 obtido por TPSM a 200 °C, obtidas através das isotérmicas de adsorção/dessorção de azoto. São também apresentadas as características texturais do ZIF-8 preparado, para efeitos de comparação.

|                  | $S_{BET}/m^2 \cdot g^{-1}$ | $V_{micro}/cm^3 \cdot g^{-1}$ |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| <b>ZIF-8</b>     | 1476                       | 0,588                         |
| <b>ZIF-8_200</b> | 1602                       | 0,658                         |

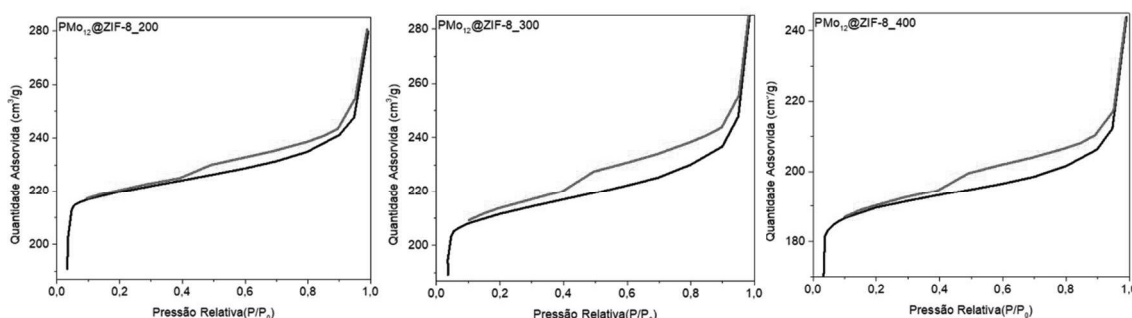
A2 Derivados do P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8

As micrografias SEM e espectros EDS obtidos para os materiais P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8\_100 e P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8\_300 encontram-se representados na Figura A2.1. Estas imagens indicam que o processo de TPSM ao compósito, às temperaturas de 100 e 300 °C não induzem modificações significativas na estruturas do material, mantendo-se a presença de cristais de regularidade morfológica reduzida.

As isotérmicas de adsorção e dessorção de azoto para as amostras P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8\_200, P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8\_300 e P<sub>Mo</sub><sub>12</sub>@ZIF-8\_400 (Figura A2.2) revelam perfis típicos de materiais mesoporosos.



**Figura A2.1** – Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras de PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_100 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300. Encontram-se também representados o espectro EDS e uma micrografia obtida para o composto de partida, PMo<sub>12</sub>@ZIF-8, para efeitos comparativos.



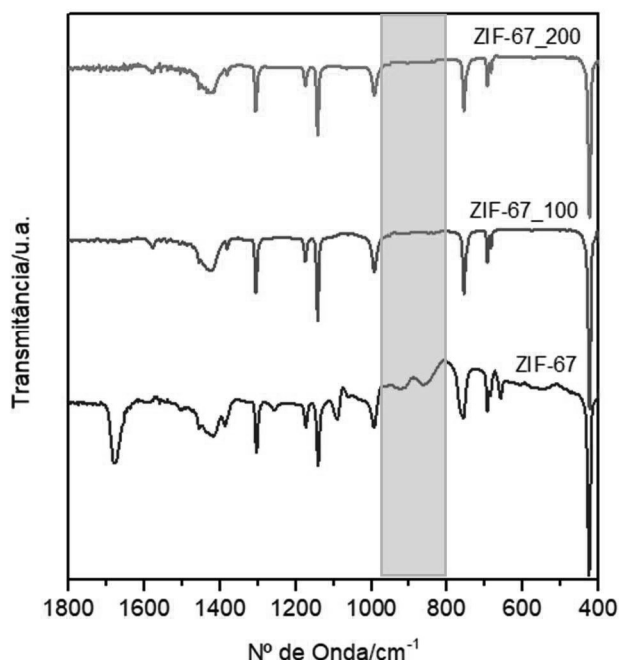
**Figura A2.2** – Isotérmicas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C obtidas para as amostras PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_200, PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_300 e PMo<sub>12</sub>@ZIF-8\_400

### A3 Derivados do ZIF-67

Os espectros vibracionais obtido para as amostras de ZIF-67 sujeitas a TPMS a 100 e 200 °C encontram-se representados na Figura A3.1. Por comparação com o espectro do material de partida, verifica-se que a banda correspondente ao estiramento da ligação Co–N mantém a sua posição e intensidade, indicando que a TPMS não provocou lixiviação do centro metálico do material, no entanto, ocorre o atenuamento da



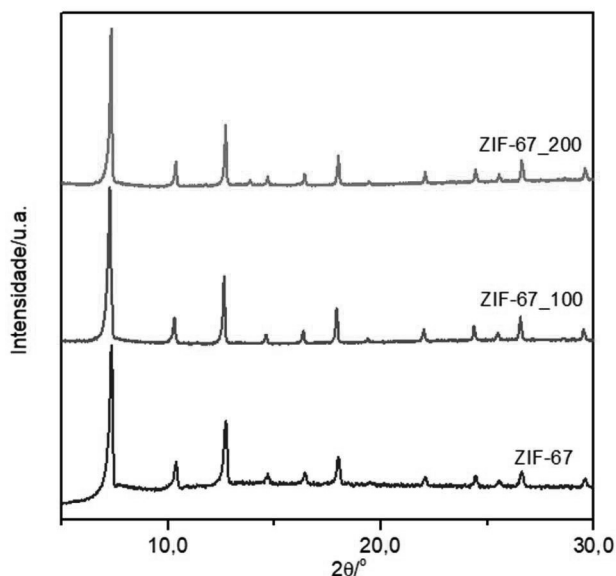
intensidade das bandas originadas pelas vibrações de deformação e estiramento do ligando orgânico, sugerindo alguma degradação da componente orgânica.



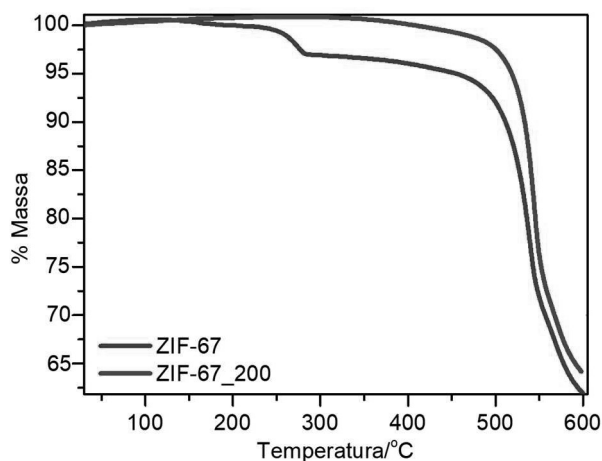
**Figura A3.1** - Representação dos espectros de FTIR-ATR para as amostras de ZIF-67 obtidas por TPSM a 100 e 200 °C, no intervalo 1800 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . Encontra-se também representado o espectro do material de partida, para efeitos comparativos.

Os difratogramas obtidos por PXRD para as amostras de ZIF-67 tratadas a 100 e 200 °C, revelam que os picos característicos do ZIF-67 mantiveram as suas posições e intensidades relativas (Figura A3.2), indicando que o tratamento térmico não terá provocado alterações significativas na estrutura cristalina do material nesta gama de temperaturas.

O perfil termogravimétrico do ZIF-67\_200 aponta para uma retenção da integridade estrutural do material até cerca de 500 °C (Figura A3.3). Verifica-se também a ausência da perda de massa que ocorria para o material base à temperatura de 280 °C, indicando que a TPSM a 200 °C removeu as moléculas de água presentes nos poros do material base.

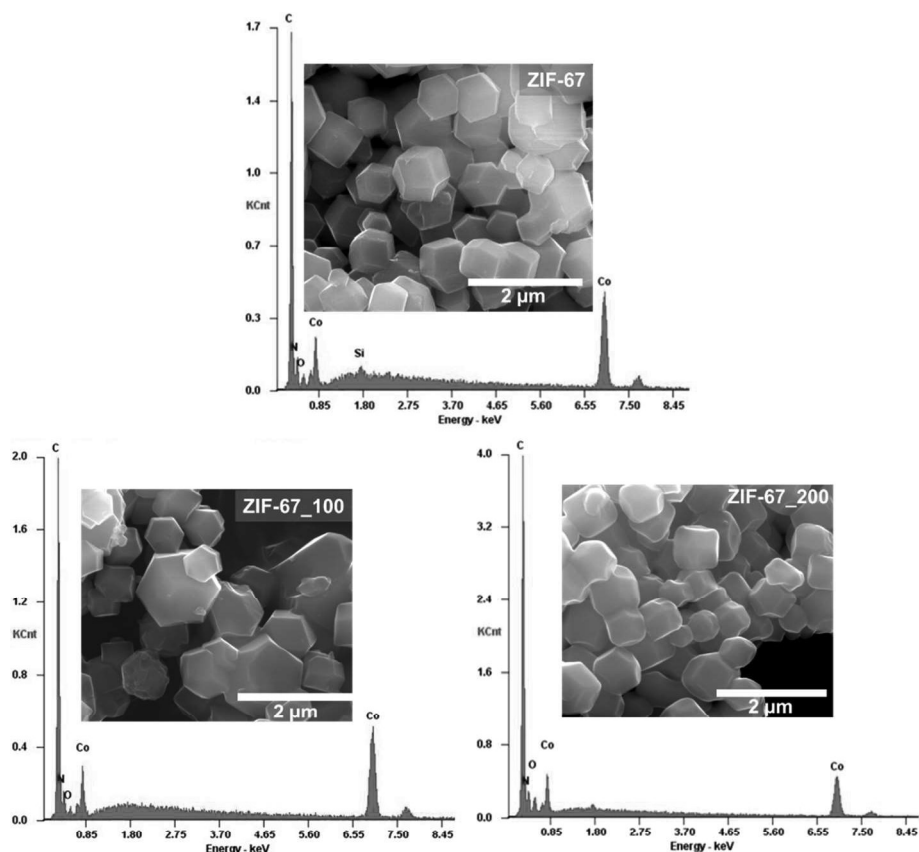


**Figura A3.2** - Representação dos difratogramas obtidos para as amostras de ZIF-67 sujeitas a TPSM a 100 e 200 °C. O difratograma obtido para a ZIF-67 é também representando, para efeitos de comparação.



**Figura A3.3** - Perfil termogravimétrico do ZIF-67\_200, em comparação com o do material base (ZIF-67), no intervalo de temperatura entre 30 e 600 °C.

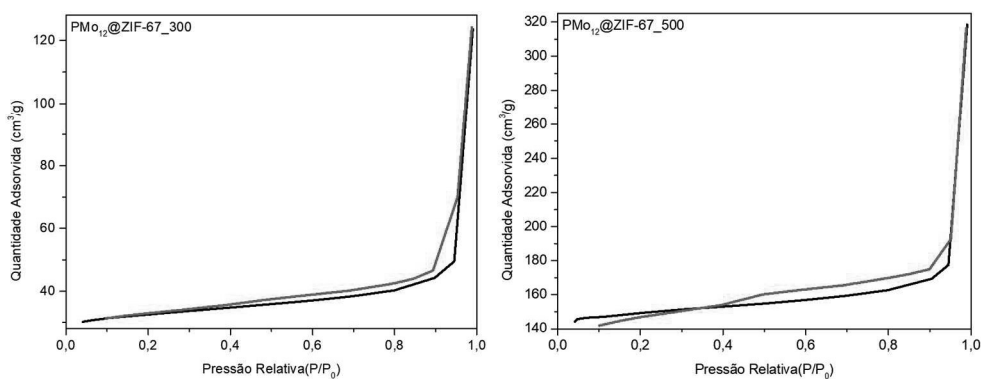
As micrografias de alta resolução obtidas por SEM para as amostras de ZIF-67\_100 e ZIF-67\_200 mostram que este tratamento não influenciou significativamente a morfologia da maior parte das partículas, que mantêm o formato de dodecaedros rômnicos. Existe, contudo, um arredondamento progressivo das suas arestas, e aparente fusão entre algumas partículas adjacentes (Figura A3.4). Os espectros obtidos na análise EDS, revelam a presença de Co e N nas áreas analisadas, confirmando que o tratamento TPSM a 300 °C não alterou a composição destas amostras relativamente à do material de partida.



**Figura A3.4** - Espectros EDS e micrografias SEM obtidas para as amostras de ZIF-67\_100 e ZIF-67\_200. Encontram-se também representados o espectro EDS e uma micrografia obtida para o material de partida, ZIF-67, para efeitos comparativos.

## A4 Derivados do $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$

As isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  das amostras  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{300}$  e  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67_{500}$  encontram-se representadas na Figura A4.1.



**Figura A4.1** – Isotérmicas de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  para as amostras de  $\text{PMo}_{12}@ZIF-67$  obtidas por TPSPM a 300 (esquerda) e 500  $^\circ\text{C}$  (direita).

