

# Nanopartículas Metálicas Suportadas em Polímeros de Coordenação como Catalisadores Heterogéneos para a Valorização do Glicerol

Miguel Chaves de Sousa

Mestrado em Química

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

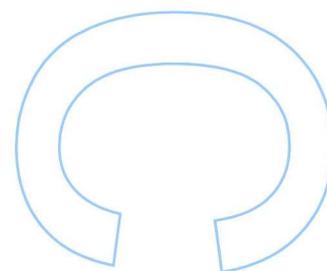
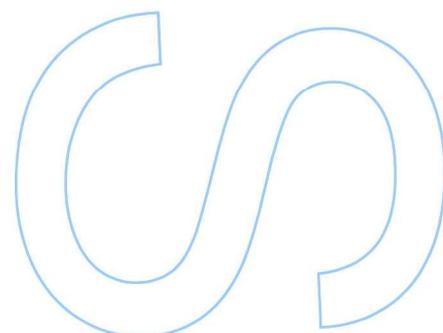
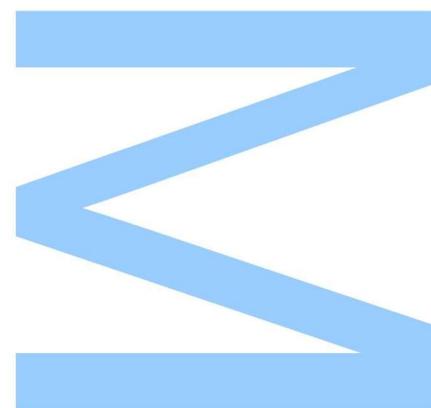
2019

## Orientador

Baltazar de Castro, Professor Catedrático, Faculdade de Ciências  
Universidade do Porto

## Coorientador

Saete Balula, Investigadora Principal, REQUIMTE/LAQV, Faculdade de  
Ciências da Universidade do Porto





## Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Universidade do Porto por me proporcionar as condições necessárias para a elaboração desta dissertação.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, meu orientador, pela possibilidade de desenvolver um trabalho de investigação em algo que eu já queria desde muito cedo. Pelos conhecimentos que adquiri nas aulas de Inorgânica, que me fizeram ter o gosto que tenho hoje pela Química Inorgânica

À Doutora Salete Balula, minha co-orientadora, pela paciência, pelo acompanhamento até ao último momento sem nunca deixar, por toda a aprendizagem e bagagem que ganhei. Pela confiança a 100% em mim e no meu trabalho.

Ao Doutor Luís Cunha Silva por todos os conhecimentos que me proporcionou durante o projeto de estágio extracurricular realizado no ano letivo 2018/2019.

À Doutora Diana Julião por me ter acompanhado numa fase inicial e depois numa fase mais tarde, permitindo que eu pudesse realizar alguns trabalhos. À Doutora Fátima e Doutor Carlos Granadeiro que sempre se dispuseram a ajudar em tudo, com quem aprendi imenso e continuarei a aprender.

À Professora Doutora Eulália Pereira que em conjunto com o Doutor Miguel Peixoto me permitam realizar uma parte importantíssima do meu trabalho, assim como apreender sobre uma área que até então não estava completamente familiarizado.

Ao Rui Faria, ao Alexandre Viana e ao Daniel Silva por todos o companheirismo ao longo destes anos e em especial neste último ano, apoiando-me sempre tudo o que foi necessário, nos bons e nos maus momentos.

À Alexandra Borges, Ana Carvalho e Daniela Flores, agradeço todos estes anos de amizade e por me terem acompanhado sempre em tudo.

Quero deixar um especial agradecimento ao Davide Martins por todo o acompanhamento ao longo deste ano bastante complicado. Nunca deixando de acreditar em todo o meu trabalho e nunca ter deixado quebrar nos piores momentos.

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/CTMCTM/31983/2017) financiados por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e

II | FCUP  
Nanopartículas Metálicas Suportadas em Polímeros de Coordenação como Catalisadores Heterogêneos para a Valorização do Glicerol

Tecnologia, Ministério da Ciência, Tecnologia e Ensino Superior, e cofinanciado pelo FEDER (Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional) no âmbito do programa PT2020.

## Dedicatória

Dedico esta dissertação com um especial apreço e com a maior das gratidões aos meus Pais e Avós que fizeram tudo para que eu conseguisse chegar onde cheguei, sem nunca terem colocado nenhum entrave e por nunca terem questionado muitas das minhas decisões. Agradeço-lhes todo o apoio incondicional e ficarei eternamente agradecido.

Quero ainda dedicar, com especial carinho à minha irmã pois, mesmo noutro país, nunca deixou de me apoiar em tudo.

Por fim, dedico ainda esta dissertação à Maria, à Inês, ao Hugo Miguel, ao Carlos, ao João, ao Pedro M. Ferreira e à Catarina Fernandes, sete amigos que considero como minha família.



## Resumo

A viabilização sustentável de determinados compostos, assegurada pela sua transformação em produtos de valor acrescentado, e a procura por novos processos catalíticos que permitam a sua produção seletiva, contribuem grandemente para que as indústrias, como as biorrefinarias, farmacêutica, agroalimentar, perfumaria, entre outras, se tornem cada vez mais eco-sustentáveis, reduzindo-se os seus desperdícios e, consecutivamente, minimizando os riscos de poluição.

O catalisador é um elemento “chave” para se conseguir obter eficazmente um produto de valor acrescentado a partir de um desperdício industrial. Assim, o presente trabalho desenvolvido nesta dissertação assenta, no design de novos catalisadores ativos e seletivos para a conversão de álcoois. O centro ativo catalítico selecionado foram as nanopartículas de ouro (AuNPs). A atividade do ouro encontra-se diretamente dependente do tamanho das suas partículas, sendo as AuNPs instáveis e tenderem a aglomerar-se, perdendo assim eficiência catalítica. De forma a colmatar este problema, as AuNPs foram heterogeneizadas, usando-se suportes adequados, os polímeros de coordenação porosos baseados em redes metalo-orgânicas (MOFs), que conferem estabilidade, não permitindo que AuNPs agreguem. Por outro lado, a estrutura híbrida e flexível destes suportes impede a lixiviada das AuNPs, mas permite a entrada dos substratos, de forma a que a reação catalítica decorra. Assim, prepararam-se três diferentes famílias de MOFs, MIL-101(Cr), MOF-808(Zr) e  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , com tamanhos de poro distintos, incorporando diferentes grupos funcionais,  $-\text{NH}_2$  e  $-\text{SH}$ , de forma a investigar-se a melhor estratégia estrutural para acomodar eficazmente as AuNPs. A incorporação das AuNPs, nestas estruturas de suporte, seguiu o método *ship-in-a-bottle*. Todos os materiais de suporte (MOFs) e os respetivos compósitos (AuNPs@MOFs) foram caracterizados, com recurso a técnicas de caracterização adequadas a este tipo de materiais: FTIR-ATR, XRD de pós, SEM/EDS e ICP-OES.

Os materiais depois de preparados e caracterizadas, foram aplicados como catalisadores heterogêneos em reação de conversão de álcoois. Estudaram-se duas reações catalíticas: a oxidação do álcool benzílico e a acetalização do glicerol. Resultados com maior sucesso catalíticos foram conseguidos para a reação de oxidação de álcool benzílico, onde os catalisadores heterogêneos de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  e a família dos MIL-101(Cr) mostraram ser os mais eficientes.

**Palavras-chave:** Nanopartículas de ouro, polímeros de coordenação porosos, redes metalo-orgânicas, materiais compósitos, glicerol, álcool benzílico, oxidação seletiva, TBHP, acetalização

## Abstract

The sustainable viability of some compounds that can be obtained from the transformation of substrates in valuable products and the investigation of novel catalytic processes that can promote their selective preparation, it will contribute largely to the industrial development, including biorefinery, agrifood, perfumery industries, among others. The industrial processes become more eco-sustainable, reducing their waste compounds and, consequently, minimizing the risks of pollution.

The catalyst is the main target to achieve efficiently the production of value-added products from industrial waste. Thus, the present work developed in this dissertation consisted on the design of new active and selective catalysts for the conversion of alcohols. The selected active centre of the designed catalysts was gold nanoparticles (AuNPs). The activity of gold is directly dependent on the size of its particles, since the AuNPs are normally unstable and tend to agglomerate, what causes the decrease of their catalytic efficiency. In order to overcome this problem, AuNPs were heterogenized, using suitable supports, the porous coordination polymers based on metal-organic networks (MOFs), which provide stability, not allowing AuNPs aggregation. On the other hand, the hybrid and flexible structure of these supports prevent the leaching of AuNPs, and at the same time allow the entry of substrates for the catalytic reaction can occurs. Thus, three different families of MOFs, MIL-101 (Cr), MOF-808 (Zr) and  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , were prepared, with different pore sizes, incorporating different functional groups,  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{SH}$ , in a way to investigate the best structural strategy to effectively accommodate AuNPs. The incorporation of AuNPs in these support structures followed the “ship-in-a-bottle” method. All support materials (MOFs) and their composites (AuNPs @ MOFs) were characterized, using appropriate characterization techniques for this type of materials: FTIR-ATR, XRD powders, SEM / EDS and ICP-OES.

After the complete characterization of the materials, these were applied as heterogeneous catalysts for the conversion of alcohol in added-valuable products. Two catalytic reactions were studied: the oxidation of benzyl alcohol and the acetalization of glycerol. More successful catalytic results were obtained using the MOFs catalysts in the oxidation reaction of benzyl alcohol, where the heterogeneous catalysts  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  and the MIL-101 (Cr) family proved to be the most efficient.

**Keywords:** gold nanoparticles, porous coordination polymers, metal-organic framework, composite materials, glycerol, benzyl alcohol, selective oxidation, TBHP, acetalization.



# Índice

<i>Agradecimentos</i>	I
<i>Dedicatória</i>	III
<i>Resumo</i>	V
<i>Abstract</i>	VII
<i>Índice de Figuras</i>	XIII
<i>Índice de Tabelas</i>	XVI
<i>Lista de Abreviaturas</i>	XVII
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1 <i>Catálise</i>	3
1.1.1 <i>Catálise Heterogénea</i>	5
1.2 <i>Polímeros de Coordenação Porosos (PCPs)</i>	8
1.2.1 <i>Redes Metalo-Orgânicas (MOFs)</i>	9
1.2.2 <i>Síntese, construção e funcionalização</i>	10
1.2.3 <i>Porosidade em MOFs</i>	15
1.3 <i>Nanopartículas de Ouro</i>	18
1.3.1 <i>Síntese e aplicação das Nanopartículas de ouro:</i>	19
1.4 <i>Glicerol:</i>	22
1.5 <i>Álcool Benzílico</i>	26
1.6 <i>Plano Geral</i>	28
<i>Referências:</i>	29
<b>2 Síntese e Caracterização de MOFs 39</b>	
2.1 <i>Breve Contextualização</i>	41
2.2 <i>MOFs da Série MIL-n</i>	43
2.2.1 <i>Métodos de Preparação</i>	46
2.2.2 <i>Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR</i>	46
2.2.3 <i>Caracterização por Difração de Raios-X</i>	47
2.2.4 <i>Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X</i>	48
2.3 <i>Série HKUST-n</i>	51
2.3.1 <i>Métodos de preparação</i>	52
2.3.2 <i>Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR</i>	53

X	FCUP Nanopartículas Metálicas Suportadas em Polímeros de Coordenação como Catalisadores Heterogêneos para a Valorização do Glicerol	
2.3.3	Caracterização por Difração de Raios-X de pós	54
2.3.4	Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X: 55	
2.4	<i>MOFs de Zr:</i>	57
2.4.1	Métodos de preparação do MOF-808:	59
2.4.2	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR	59
2.4.3	Caracterização por Difração de Raios-X	60
2.4.4	Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	61
	<i>Referências</i>	63
<b>3</b>	<b>Materiais Compósitos</b>	<b>71</b>
3.1	<i>Síntese e caracterização de materiais compósitos baseados em AuNPs@MOFs</i>	73
3.2	<i>Síntese de AuNPs@MOF:</i>	76
3.3	<i>Caracterização dos Materiais Compósitos AuNPs@MOF</i>	77
3.3.1	AuNPs@MIL-101(Cr)	78
3.3.2	AuNPs@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	81
3.3.3	AuNPs@SH-MIL-101(Cr):	84
3.3.4	AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -1	87
3.3.5	AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2:	91
3.3.6	AuNPs@MOF-808-(Zr):	93
3.3.7	AuNPs@NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr)	96
3.3.8	Au@SH-MOF-808(Zr):	99
3.3.9	Analises por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente	102
3.4	<i>Breve conclusão</i>	103
	<i>Referências:</i>	104
<b>4</b>	<b>Catálise Oxidativa de álcoois</b>	<b>109</b>
4.1	<i>Breve contextualização</i>	111
4.2	<i>Testes catalíticos</i>	115
4.2.1	Efeito do oxidante	115
4.2.2	Efeito do solvente	117
4.3	<i>Discussão dos resultados e breves conclusões</i>	120
	<i>Referências</i>	121
<b>5</b>	<b>Acetalização</b>	<b>125</b>
5.1	<i>Breve introdução</i>	127

	FCUP	XI
	Nanopartículas Metálicas Suportadas em Polímeros de Coordenação como Catalisadores Heterogêneos para a Valorização do Glicerol	
5.2	<i>Testes catalíticos</i>	130
5.2.1	5.2.1. Efeito catalítico AuNP@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	130
5.2.2	SH-MIL-101(Cr) vs Au@SH-MIL-101(Cr)	131
	<i>Referências:</i>	133
<b>6</b>	<b>Secção Experimental</b>	<b>137</b>
6.1	<i>Reagentes e Solventes</i>	139
6.2	<i>Técnicas de Caracterização e Instrumentação</i>	140
6.3	<i>Síntese dos Polímeros de Coordenação Porosos</i>	141
6.3.1	Série MIL-101(Cr)	141
6.3.1.1	MIL-101(Cr):	141
6.3.1.2	NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr):	142
6.3.1.3	SH-MIL-101(Cr):	142
6.3.2	Série Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	142
6.3.2.1	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -1:	142
6.3.2.2	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2:	143
6.3.3	Série MOF-808(Zr)	143
6.3.3.1	MOF-808(Zr):	143
6.3.3.2	X-MOF-808(Zr), (X = -NH <sub>2</sub> ; -SH):	143
6.4	<i>Imobilização das AuNPs: AuNPs@MOF</i>	144
6.4.1.1	Passo 1: Impregnação dos Au <sup>3+</sup> :	144
6.4.1.2	Passo 2: Crescimento das AuNPs:	144
6.5	<i>Oxidação Seletiva do Álcool Benzílico</i>	144
6.5.1	Efeito do Oxidante	144
6.5.2	Efeito do Solvente (MeCN)	145
6.6	<i>Acetalização do Glicerol com Acetona</i>	145
6.6.1	Efeito do catalisador: NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) e AuNPs@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	145
6.6.2	Efeito do catalisador: SH-MIL-101(Cr) e AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	146
	<i>Referências</i>	147
<b>7</b>	<b>Considerações finais e Perspetivas Futuras</b>	<b>149</b>

XII

FCUP

Nanopartículas Metálicas Suportadas em Polímeros de Coordenação como Catalisadores Heterogéneos para a Valorização do Glicerol

## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Perfis dos potenciais de energia para (1) reações não-catalisadas e 2) reações catalisadas. Imagem adaptada da bibliografia <sup>5</sup>	4
<b>Figura 1.2:</b> Uma reação catalítica consiste em várias etapas nas quais os reagentes (A e B) adsorvem e reagem com o catalisador, formam o produto (P), que depois difunde para fora da superfície do catalisador. Depois, o catalisador libertado está pronto para entrar <sup>3</sup>	6
<b>Figura 1.3:</b> Variações topológicas dos polímeros de coordenação porosos: Unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Adaptado da literatura <sup>21</sup>	8
<b>Figura 1.4:</b> Combinação de ligandos e iões de metálicos para sintetizar redes-metal orgânicas. Adaptado da literatura <sup>31</sup>	10
<b>Figura 1.5:</b> Diferentes estruturas com (a) 2-ligações, (b) 3-ligações, (c) 4-ligações plano quadrado, (d) 4-ligações em tetraedro, (e) 6-ligações. Adaptado da literatura <sup>21</sup>	12
<b>Figura 1.6:</b> MOFs mesoestruturados auto-montados por iões metálicos e ligandos orgânicos multifuncionais aplicando micelas como modelos supramoleculares. adaptado da literatura <sup>58</sup>	14
<b>Figura 1.7:</b> Representação esquemática das três categorias de PSM, mostrando (a) PSM covalente, (b) PSM dativo, e (c) dois tipos de PSM inorgânico. Adaptado da literatura <sup>62</sup>	15
<b>Figura 1.8:</b> Caracterização dos poros consoante o tamanho. Adaptado <sup>66</sup>	16
<b>Figura 1.9:</b> Classificação dos MOFs: Os MOFs de 1ª geração colapsam na remoção de convidados, os MOFs de 2ª geração têm porosidade permanente contra a remoção de convidados, os MOFs de 3ª geração mostram propriedades flexíveis e dinâmicas, e os MOFs de 4ª geração podem sustentar modificações pós-síntese (modificações posicionais: 1) sítios de metal ou aglomerado, 2) ligandos orgânicos, e 3) espaços vazios. <sup>69</sup>	17
<b>Figura 1.10:</b> Representação esquemática de várias estruturas de nanopartículas de ouro AuNPs. Adaptado da literatura. <sup>69</sup>	20
<b>Figura 1.11:</b> Ilustração da molécula de Glicerol. Adaptado da literatura <sup>86</sup>	22
<b>Figura 1.12:</b> Esquema da síntese do Glicerol - Hidrólise (A), Saponificação (B) e Transesterificação (C) de triactilgliceróis. Adaptado da literatura <sup>94</sup>	23
<b>Figura 1.13:</b> Ilustração da estrutura do Álcool Benzílico	26
<b>Figura 2.1:</b> Representação estrutural do MIL-100(Cr) e do MIL-101(Cr). Adaptado da literatura <sup>13</sup>	43
<b>Figura 2.2:</b> Representação estrutural de uma unidade de construção secundária (SBU), do MIL-101(Cr). Adaptado da literatura <sup>21</sup>	44
<b>Figura 2.3:</b> Estrutura dos poros do MIL-101(Cr) em (a) e (b): (a) gaiolas mesoporosas com janelas pentagonais e (b) gaiolas mesoporosas com janelas hexagonais; em (c) estrutura de um dos bordos do Super-tetraédro. Adaptado da literatura <sup>10,24</sup>	45
<b>Figura 2.4:</b> Espectros de Infravermelho do (a) MIL-101(Cr), (b) NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr), e (c) SH-MIL-101(Cr).	46

- Figura 2.5:** Padrões de difração de raios-X de pós das amostras (a) MIL-101(Cr), (b) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e (c) SH-MIL-101(Cr). 48
- Figura 2.6:** Micrografias de SEM do: (a) MIL-101(Cr); (c) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); e (e) SH-MIL-101(Cr); em (b), (d) e (f) estão representados os respetivos espetros de EDS de cada um dos materiais. 49
- Figura 2.7:** Estrutura Cristalina do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. Esquema de formação da rede pela ligação das SBUs por ligandos trigonais tritópicos BTC. Cada poro cúbico grande é rodeado por quatro poros octaédricos mais pequenos. Os poros grandes têm janelas com geometria quadrada e formam um sistema de interseção de poros em 3 dimensões. Adaptado da literatura<sup>49</sup> 52
- Figura 2.8:**Espectros de Infravermelho do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 (a) e Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2 (b). 53
- Figura 2.9:** Padrões de difração de raios-X de pós das amostras Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (a), Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (b). 54
- Figura 2.10:** Micrografias de SEM do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 e espetros de EDS obtidos para a Zona Z1 e Z2. 55
- Figura 2.11:** Micrografias de SEM do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2 e espetros de EDS obtidos para as Zonas Z1 e Z2 56
- Figura 2.12:** Estrutura cristalina do MOF-808(Zr). As SBUs trigonais anti-prismáticas de Zr estão ligadas por ligandos tritópicos BTC para formar unidades tetraédricas. Formação de gaiolas. Adaptado da literatura<sup>49</sup> 58
- Figura 2.13:** Espectros de Infravermelho do MOF-808(Zr) (a), e das estruturas funcionalizadas: NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr) (b) e SH-MOF-808(Zr) (c). 60
- Figura 2.14:** Difractogramas de raio-x de pós do MOF-808(Zr) (a) NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr) (b) e SH-MOF-808(Zr) (c). 61
- Figura 2.15:** Micrografias de SEM do: (a) MOF-808(Zr); (c) NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr); (e) SH-MOF-808(Zr). (b), (d) e (f) respetivos espetros de EDS. 62
- Figura 3.1:** Diferentes abordagens para a preparação de materiais compósitos AuNP@MOF: (a) a abordagem "ship-in-a-bottle", (b) abordagem "bottle-around-ship", (c) abordagem "one-pot". Adaptado da Literatura<sup>18</sup> 74
- Figura 3.2** Esquema simplificado do método de imobilização das AuNPs. 76
- Figura 3.3:**(a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difractogramas de XRD para: A - MIL-101(Cr); B - AuNPs@MIL-101(Cr) 78
- Figura 3.4:** Micrografias de SEM, modo de aquisição SE: (a) MIL-101(Cr) e (b) AuNPs@MIL-101(Cr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c),(d),(e) AuNPs@MIL-101(Cr): Espectros de EDS (f), (g) e (h) das zonas respetivamente assinaladas Z1, Z2 e Z3. 80
- Figura 3.5:**(a) Espectros de FTIR-ATR e (b) difractogramas de XRD para: A - NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); B - AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) compósito 1; C- AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) compósito 2. 81
- Figura 3.6:** Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), (b)AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)(compósito 1) e (e) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 2); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 1) e (g) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)(compósito 2 2). (d) Espectro de EDS do AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 1); (f) e (h) Espectro de EDS do AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)(compósito 2). 83

<b>Figura 3.7:</b> Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD: A - SH-MIL-101(Cr); B - AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	84
<b>Figura 3.8:</b> Micrografias de SEM, modo de aquisição(SE): (a) SH-MIL-101(Cr) e (b) AuNPs@SH-MIL-101(Cr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c), (d) e (e) AuNPs@SH-MIL-101(Cr); (f) espectro de EDS global do material compósito	86
<b>Figura 3.9:</b> (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A - Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-1</sub> ; B - AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-1</sub>	87
<b>Figura 3.10:</b> Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE)-(c), (e), (h); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE-(a), (b), (d), (f) e (g). (a), Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-1</sub> ; [(b)-(h)] AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-1</sub> .	89
<b>Figura 3.11:</b> Espectros de EDS correspondentes às zonas assinaladas nas micrografias de SEM do compósito Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-1</sub>	90
<b>Figura 3.12:</b> (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A - Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-2</sub> ; B - AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-2</sub>	91
<b>Figura 3.13:</b> Micrografias de SEM: modo de aquisição (SE): (a) Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-2</sub> , (b),(c) AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-2</sub> ; Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (d) AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2-2</sub> . (e) e (f) Espectros de EDS.	92
<b>Figura 3.14:</b> (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A-MOF-808(Zr) B-AuNPs@MOF-808(Zr)	93
<b>Figura 3.15:</b> Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) MOF-808(Zr) e (e)AuNPs@MOF-808(Zr); Micrografias de SEM, modo de aquisição por BSE: (b),(c) e (d) AuNPs@MOF-808(Zr). (f),(g) e (h) Espectro de EDS das zonas assinaladas.	95
<b>Figura 3.16:</b> (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A-NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr) e B-AuNps@NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr)	96
<b>Figura 3.17:</b> Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr),(c) (e) e (g) AuNPs@NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (b),(d) e (f) Au@NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr). (h) Espectro de EDS global.	98
<b>Figura 3.18:</b> (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratograma de XRD para: A-SH-MOF-808(Zr) e B-AuNPs@SH-MOF-808(Zr)	99
<b>Figura 3.19:</b> Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) SH-MOF-808(Zr), (b) e (c) AuNPs@SH-MOF-808(Zr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE (d),(e) e (f) AuNPs@SH-MOF-808(Zr). (g) e (h) Espectros de EDS das duas zonas assinaladas	101
<b>Figura 3.20:</b> Representação do tamanho de poro das várias estruturas de MOF estudadas.	103
<b>Figura 4.1:</b> Esquema da reação da oxidação do álcool benzílico (BzOH), sendo (a) o álcool benzílico; (b) benzaldeído; e (c) ácido benzóico. Adaptado da literatura <sup>8</sup>	111
<b>Figura 4.2:</b> Possível natureza e localização dos centros ativos para as reações catalíticas de oxidação utilizando os MOFs. Adaptado da literatura <sup>25</sup>	113
<b>Figura 4.3:</b> Esquema de reação para a oxidação do álcool benzílico. Adaptado da literatura <sup>30</sup>	114

- Figura 4.4:** *Influência do agente oxidante e respetiva quantidade de oxidante na reação de oxidação do álcool benzílico (BzOH) catalisada por várias estruturas de MOF (10 mg), utilizando-se o MeCN como solvente (1 mL), a 70°C e ao fim de 6 horas de reação.* 116
- Figura 4.5:** *Influência do solvente (MeCN, 1 mL) na reação de oxidação do álcool benzílico (BzOH) catalisada por várias estruturas de MOF (10 mg), a 70°C e ao fim de 6 horas de reação.* 117
- Figura 5.1:** *Esquema reacional da reação de acetalização do glicerol com acetona.* 128
- Figura 5.2:** *Perfil de conversão durante 2 h para a reação de acetalização do glicerol com acetona, catalisada pelo material suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); pelo compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e ainda na ausência de solvente.* 131
- Figura 5.3:** *Perfil de conversão durante 2 h para a reação de acetalização do glicerol com acetona, catalisada pelo material suporte SH-MIL-101(Cr); pelo compósito AuNPs@SH-MIL-101(Cr) e ainda na ausência de solvente.* 132

## Índice de Tabelas

- Tabela 3.1:** *Valores da concentração de Au presente nos vários compósitos preparados.* 102
- Tabela 4.1:** *Resultados de conversão e seletividade para oxidação do Álcool Benzílico, catalisada por várias estruturas de MOFs, obtidos após 6 h de reação, a 70 °C.* 119

## Lista de Abreviaturas

### Compostos

**BD:** Biodiesel  
**BDC:** tereftalato  
**BTC:** benzeno-1,3,5-tricarboxilato  
**BzBenz:** Benzoato de Benzilo  
**BzH:** Benzaldeído  
**BzOH:** Álcool Benzílico  
**BzOOH:** Ácido Benzóico  
**DMF:** Dimetilformamida  
**EtOH:** Etanol  
**H<sub>2</sub>BDC:** Ácido Tereftálico  
**H<sub>3</sub>BTC:** Ácido trimésico  
**HAuCl<sub>4</sub>:** Ácido Tetracloroaurico  
**MeBenz:** Benzoato de metilo  
**MeCN:** Acetonitrilo  
**NaBH<sub>4</sub>:** Borohidreto de Sódio  
**TBHP:** hidroperoxido de *terc*-butil

### Acrónimos

**AuNP:** Nanopartículas de ouro  
**BSE:** Eletrões retrodifundidos, *backscattered electrons*  
**CUS:** sítios de coordenação do metal insaturados, *coordinatively unsaturated metal sites*  
**EDS:** Espectroscopia de energia dispersiva de Raios-X  
**FTIR-ATR:** espectroscopia de infravermelho de refletância atenuada  
**GC:** cromatografia gasosa  
**GC-MS:** cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa  
**HKUST-1:** Hong Kong University of Science and Technology  
**ICP-OES:** espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente  
**LI:** Líquido iónico  
**MIL-101:** Materials of the Institute Lavoisier nº101  
**MOF:** Redes Metalo-Orgânicas, *metal-organic framework*  
**MW:** Microondas, *microwave*  
**NP:** Nanopartícula  
**PCP:** Polímeros de coordenação porosos  
**PD:** Rodas de pá, *paddle-wheel*  
**PSM:** modificação pós-síntese, *post synthetic modification*  
**SBU:** unidade de construção secundária, *secondary building unit*  
**SE:** eletrões secundários, *secondary electron*  
**SEM:** microscopia eletrónica de varrimento  
**ST:** Super-tetraedro  
**UiO:** *Universitetet i Oslo*  
**XRD:** Difração de Raios-X



# 1 INTRODUÇÃO

# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Catálise</i>	3
1.1.1	Catálise Heterogénea	5
1.2	<i>Polímeros de Coordenação Porosos (PCPs)</i>	8
1.2.1	Redes Metalo-Orgânicas (MOFs)	9
1.2.2	Síntese, construção e funcionalização	10
1.2.3	Porosidade em MOFs	15
1.3	<i>Nanopartículas de Ouro</i>	18
1.3.1	Síntese e aplicação das Nanopartículas de ouro:	19
1.4	<i>Glicerol:</i>	22
1.5	<i>Álcool Benzílico</i>	26
1.6	<i>Plano Geral</i>	28
	<i>Referências:</i>	29

## 1.1 Catálise

A palavra “Catálise” adotada durante o Século XIX pelo químico sueco Berzelius, que aplicou o termo a fenómenos em que as barreiras de energia, existentes numa determinada reação, seriam removidas.<sup>1</sup> Os fenómenos catalíticos são essenciais para a vida e saúde de todos os seres vivos, pois estes dependem da ação catalítica de enzimas, normalmente consistindo em proteínas, que por vezes têm um grupo protético contendo um átomo metálico – clorofila ou a molécula de hemoglobina.<sup>2</sup>

De uma forma prática e perceptível F.W. Ostwald definiu um catalisador como *“uma substância que aumenta o ritmo a que um sistema químico se aproxima do equilíbrio, sem ser consumido no processo”*. Ou seja, o catalisador será uma espécie interveniente na reação que, mesmo não sendo contabilizado tanto no conjunto dos reagentes como no dos produtos, promove a formação de vias energeticamente mais favoráveis ao percurso normal da reação (sem catalisador) e sem ser consumido.<sup>3</sup> É importante referir que um catalisador só pode auxiliar reações termodinamicamente favoráveis e a posição do equilíbrio deverá ser a mesma que na reação sem catalisador, mas em tempos de reação menores. Este aumento de velocidade deve-se ao facto de que, para a mesma temperatura e concentração de reagentes, um catalisador promove o abaixamento na energia de ativação da reação<sup>1</sup> (Figura 1.1). Fá-lo através da formação de ligações com as moléculas dos reagentes permitindo-lhes reagir para formar espécies intermediárias que no final se desprendem do catalisador, deixando-o inalterado e disponível para a reação seguinte. De facto, podemos descrever a reação catalítica como um evento cíclico no qual o catalisador tem a função de formar espécies de carácter intermediário permitindo que este seja recuperado na sua forma original no final do ciclo.<sup>1,3,4</sup>

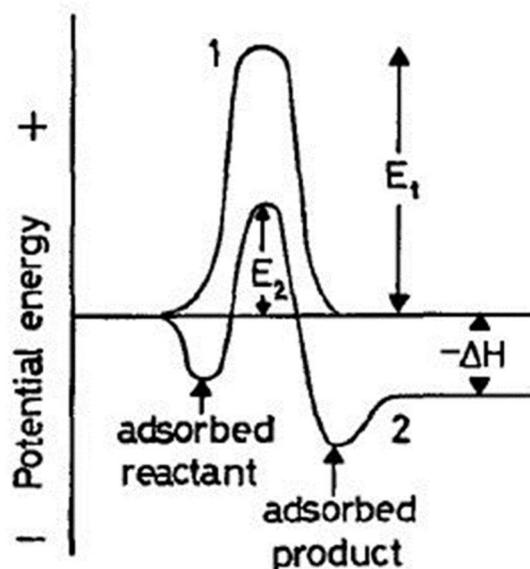


Figura 1.1: Perfis dos potenciais de energia para (1) reações não-catalisadas e 2) reações catalisadas. Imagem adaptada da bibliografia<sup>5</sup>

Embora as reações catalíticas sigam os mesmos princípios base, inevitavelmente, é preciso haver uma categorização destas dividindo-as em três categorias consoante o tipo de catalisador. Numa reação em que o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes, este será considerado como um catalisador homogêneo, não podendo ser removido do meio reacional. Logo, um catalisador heterogêneo será aquele que se encontra numa fase distinta da dos reagentes, podendo ser, então, separado do meio reacional. Todavia existem catalisadores com carácter intermediário que durante toda a reação se encontram na mesma fase que os reagentes, mas no final há a capacidade da sua remoção.<sup>6</sup>

Aproximadamente 85-90% dos produtos da indústria química são preparados tendo por base processos catalíticos. Os catalisadores são indispensáveis em: produção de combustíveis para transportes, produção de produtos químicos em todos os ramos da indústria química, prevenção de poluição (evitando a formação de subprodutos indesejados) assim como, e mais conhecida aplicação, prevenção da poluição em soluções de fim de ciclo como o sucedido no escape automóvel.<sup>4</sup>

O vasto âmbito de aplicações onde há a presença de fenómenos catalíticos é muito mais antigo do que aquele que é considerado. Existem reações catalíticas que foram praticadas nos séculos XVI e XVII, tais como a produção de bebidas alcoólicas por fermentação, o fabrico de vinagre por oxidação do etanol, a produção de sabão por hidrólise de gorduras, e a produção de éter dietílico por desidratação do etanol.<sup>3</sup>

### 1.1.1 Catálise Heterogénea

A ciência está em constante desenvolvimento e foi nesse caminho evolutivo que a catálise heterogénea surge, procurando colmatar as desvantagens apresentadas pela catálise homogénea. É certo que quando colocadas lado a lado ambas apresentam vantagens e desvantagens, uma em relação à outra.

Existe uma grande variedade de catalisadores homogêneos, desde ácidos Brønsted e Lewis, que são largamente utilizados na síntese orgânica, moléculas orgânicas, iões metálicos, complexos organometálicos, e carbonilos de Co, Fe, e Rh,<sup>7</sup> entre outros. Contudo, atualmente o termo catalisador homogéneo é mais comumente utilizado para se referir aos complexos organometálicos ou de coordenação. Embora estes catalisadores tenham algumas vantagens comparativamente aos catalisadores heterogêneos, tais como uma excelente seletividade e locais ativos único, apresentam as suas desvantagens, como baixa estabilidade térmica e custos elevados de recuperação do catalisador, levando a um crescente acumular de desperdícios<sup>3</sup>. Por outro lado, a utilização de catalisadores heterogêneos envolve várias vantagens em comparação com sistemas homogêneos: separação mais fácil dos produtos, possibilidade de recuperação e regeneração dos catalisadores, minimização das etapas de purificação, maior estabilidade térmica, sistemas menos perigosos e mais ecológicos, e assim por diante. Contudo, a atividade do catalisador heterogéneo deve ser equivalente, ou pelo menos próxima, da do homólogo homogéneo, sendo também um parâmetro-chave o número de ciclos de utilização (ou *time-on-stream* em reatores contínuos), e a sua estabilidade durante estes ciclos.<sup>8</sup> Alguns dos catalisadores heterogêneos mais comuns são partículas metálicas, partículas de óxidos metálicos, ou suportes porosos inorgânicos ou híbridos (orgânicos-inorgânicos).<sup>7</sup>

O ciclo catalítico é o princípio da ação catalítica (Figura 1.2). O mecanismo de uma reação catalítica pode ser descrito pela sequência de etapas elementares de reação do ciclo, incluindo adsorção, difusão superficial, transformações químicas das espécies adsorvidas, e dessorção.<sup>3,7</sup> Os reagentes na fase líquida numa primeira fase difundem-se pela superfície do catalisador, sendo adsorvidos pelos centros ativos onde, na verdade se irá dar todo o fenómeno catalítico. É, então nos centros ativos onde os reagentes interagem, com o mínimo de energia, criando espécies intermediárias e reativas. Reagem para formar um produto, que pode ser ele próprio quimicamente adsorvido e que deve, nesse caso, rapidamente, difundir-se para longe da superfície do catalisador de forma a regenerar o centro ativo.<sup>5</sup> A modelação cinética clássica de catalisadores heterogêneos pressupõe a existência de um único tipo de "sítios ativos",

uniformemente distribuídos sobre a superfície do catalisador. No entanto, este conceito nem sempre acontece, pois cada catalisador apresenta características muito específicas que vão ser conferidas pela estrutura das suas superfícies, geometria do centro ativo, tipo de ligação à superfície do material suporte, etc. Além disso, muitas vezes estão disponíveis mais do que um sítios reativos, dos quais normalmente apenas o mais dominante é considerado como o "centro ativo".<sup>9</sup>

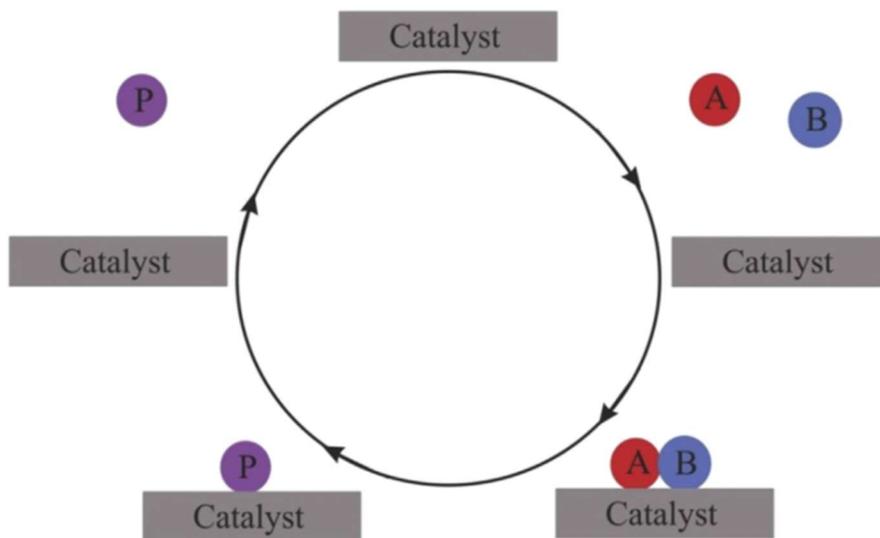


Figura 1.2: Uma reação catalítica consiste em várias etapas nas quais os reagentes (A e B) adsorvem e reagem com o catalisador, formam o produto (P), que depois difunde para fora da superfície do catalisador. Depois, o catalisador libertado está pronto para entrar<sup>3</sup>

Dado que os catalisadores heterogêneos apresentam, normalmente, atividade e seletividade inferiores aos seus homólogos homogêneos, mas estes últimos por sua vez apresentam menor estabilidade e difícil recuperação. A investigação tem-se focado em métodos de forma a minimizar as desvantagens destas duas famílias de catalisadores.<sup>10</sup> Uma forma viável será a imobilização de um catalisador homogêneo na superfície de um material suporte. Estas novas famílias de catalisadores heterogêneos usam frequentemente suportes porosos que apresentam uma morfologia e uma constituição química adequada para imobilizar eficazmente as espécies homogêneas.<sup>11</sup> Por exemplo, para metais nobres como platina, paládio, prata, ouro, entre outras espécies que sejam ativas para determinado tipo de reação, os suportes mais usuais atualmente são as sílicas mesoporosas, organosílicas mesoporosas, aluminossilicatos (Zeólitos)<sup>12</sup> e redes metalo-orgânicas (MOFs).<sup>13</sup>

Num curto espaço de tempo, desde o seu aparecimento, os MOFs foram capazes de “destronar” tanto as sílicas mesoporosas, organosílicas ou até mesmo os zeólitos. Os MOFs têm estruturas cristalinas semelhantes à dos zeólitos e outros sólidos porosos inorgânicos.<sup>14</sup> Casualmente os zeólitos são mais adequados como

catalisadores sólidos para reações em fase gasosa, mas devido ao seu tamanho limitado de poros disponíveis, são geralmente submetidos a uma rápida desativação em reações de fase líquida. Além disso, a maior parte dos esforços para desenvolver zeólitos com grande tamanho de poros têm falhado.<sup>15</sup> Nas reações de fase líquida, a difusão pode ser um processo de controlo e, considerando também as maiores dimensões moleculares dos substratos que podem ser empregues num processo de fase líquida, seria muito importante ter catalisadores com dimensões de poros maiores<sup>16</sup>. Contrariamente ao observado nos zeólitos, os MOFs oferecem uma série de vantagens importantes, incluindo flexibilidade na síntese e conceção dos sólidos; os poros dos MOFs podem ser adaptados de forma sistemática, permitindo a otimização para aplicações catalíticas específicas. Além do elevado conteúdo metálico dos MOFs, uma das suas maiores vantagens é que os locais ativos raramente são diferentes devido à natureza altamente cristalina do material.<sup>14,17</sup> São estas características que levam o elevado interesse pela aplicação dos MOFs como suportes estáveis para metais nobres, como ouro.

O trabalho apresentado nesta tese irá focar-se na síntese de novos catalisadores heterogêneos à base de nanopartículas de ouro suportadas em redes metalo-orgânicas (MOFs). Os novos métodos de síntese mais verdes e economicamente mais viáveis para a impregnação das nanopartículas ((NPs) de ouro (AuNPs) em MOFs serão aqui apresentados. As nanopartículas de ouro são extremamente ativas em catálise para reações orgânicas. No entanto, este tipo de catalisador é pouco estável, ocorrendo facilmente a agregação das AuNPs. Os MOFs por sua vez, são promissores candidatos para oferecer uma proteção à lixiviação das AuNPs, bem como também são capazes de criar barreiras, minimizando a sua agregação.

## 1.2 Polímeros de Coordenação Porosos (PCPs)

No ano de 1964, Bailar descreve, pela primeira vez, o termo polímero de coordenação<sup>18</sup> estabelecendo algumas regras para a sua construção e características, pois aquando da comparação entre os polímeros ditos convencionais (orgânicos) com os inorgânicos constatou que estes apresentavam diferenças bem distintas.<sup>19</sup>

Seguindo as terminologias aceites pela IUPAC, um polímero é uma macromolécula de elevado peso molecular, cuja estrutura compreende essencialmente a repetição de unidades monoméricas de baixo peso molecular, ligadas entre si por ligações covalentes. Estas ainda apresentam um grau de polimerização baixo. Em contrapartida, os polímeros de coordenação são materiais híbridos que se podem estender infinitamente e espacialmente em três dimensões, sendo formados por iões metálicos e ligandos orgânicos multidentados.<sup>19,20</sup> As topologias podem variar desde unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Esta última pode ainda ser dividida em estruturas porosas e não porosas (por exemplo, interpenetradas), (Figura 1.3).<sup>21</sup> Os PCPs além de apresentar as comuns ligações de coordenação, apresentam ainda outras interações mais fracas ou ligações não-covalentes: ligações de hidrogénio, emparelhamento de eletrões  $\pi$  e interações de van der Waals.<sup>22</sup>

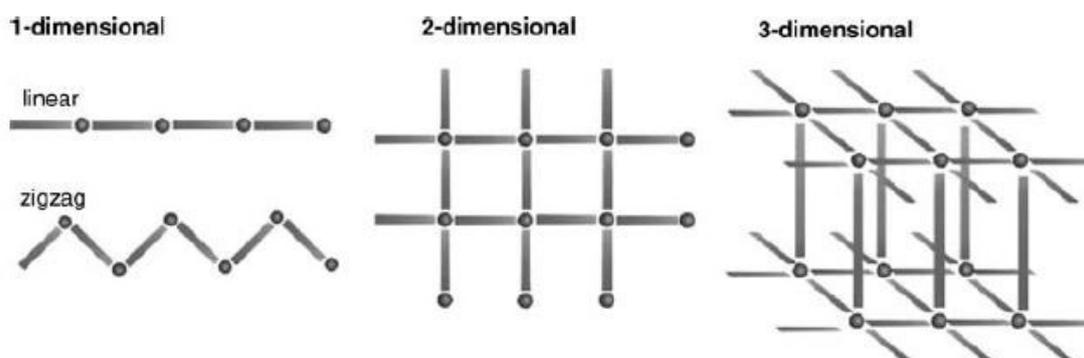


Figura 1.3: Variações topológicas dos polímeros de coordenação porosos: Unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Adaptado da literatura<sup>21</sup>

Os materiais porosos há muito têm despertado a atenção da comunidade científica devido à possibilidade de construção de poros com tamanhos nanométricos, promovendo a ocorrência de vários fenómenos químicos e físicos que são possíveis de acontecer dentro dos mesmos.<sup>23</sup> Desde a década de 90 que os polímeros de coordenação foram classificados como sendo uma subclasse dos materiais porosos. Até à data havia, basicamente, 2 subclasses, nomeadamente, os materiais à base de carbono (estruturas com elevada porosidade e área superficial específica) e os materiais

inorgânicos microporosos (como os aluminofosfatos e os aluminossilicatos, como por exemplo zeólitos, materiais cristalinos de três dimensões).<sup>24</sup>

Kitagawa e respetivos colaboradores classificaram os polímeros de coordenação porosos (PCP) em três gerações (primeira, segunda e terceira geração).<sup>25,26</sup> Atualmente esta classificação foi reajustada passando a ser aceite a divisão em quatro gerações, distinguindo-se entre si consoante a estrutura do poro, cavidade e que efeitos estas cavidades sofrem aquando da presença, ou preenchimento, ou remoção de moléculas hóspedes.<sup>27</sup> Por sua vez, os polímeros de coordenação, pelo facto de serem estruturas híbridas, podem oferecer o mais variado “catálogo” de materiais porosos tendo cada um as suas características, ou seja, um “*finger print*” que os distingue.

### 1.2.1 Redes Metalo-Orgânicas (MOFs)

No ano de 1995, Yaghi descreve o termo MOF, do inglês “*Metal-Organic Framework*”, destacando-se do termo “polímero de coordenação”, que era muito genérico, englobando todos os materiais cuja ligação entre o metal e os monómeros do ligando se fazem através de ligações de coordenação, descartando a sua estrutura e morfologia.<sup>28</sup>

Relembrando que o termo polímero de coordenação se refere a todas as estruturas híbridas de iões metálicos ligados a ligandos orgânicos, podendo-se assim formar estruturas com diferentes arranjos espacial: unidimensionais 1D, bidimensionais 2D e tridimensionais 3D, formando cadeias, camadas e redes, respetivamente. Estas estruturas dependem dos reagentes de partida e da sua auto-organização durante o processo de síntese.<sup>29</sup>

Os MOFs são, então, polímeros de coordenação porosos, contudo são mais usados para definir alguns materiais de duas e três dimensões que, na sua génese, são constituídos por dois componentes principais - os centros metálicos e os ligandos orgânicos. Estes dois componentes unem-se por ligações fortes criando estruturas cristalinas e com porosidade permanente.<sup>30</sup> Os centros metálicos possuem características importantes como o número de coordenação e geometria de coordenação que irá influenciar a estrutura final do material.<sup>31</sup> De acordo com a literatura, usualmente, recorre-se ao conceito de unidades de construção secundárias ou SBUs (*Secondary Building Units*), agregados contendo os centros metálicos, sendo uma das características que irá fazer a distinção entre MOF e os restantes polímeros de coordenação;<sup>32</sup> no entanto este não é o único conceito usado. Os “aglomerados” inorgânicos servem como sítios de ligação para a construção destes materiais cristalinos

robustos, que aquando da manipulação de um conjunto de interações de coordenação podem formar diversas SBUs num único sistema sem que estas interfiram umas com as outras<sup>33</sup> (Figura 1.4).<sup>31</sup>

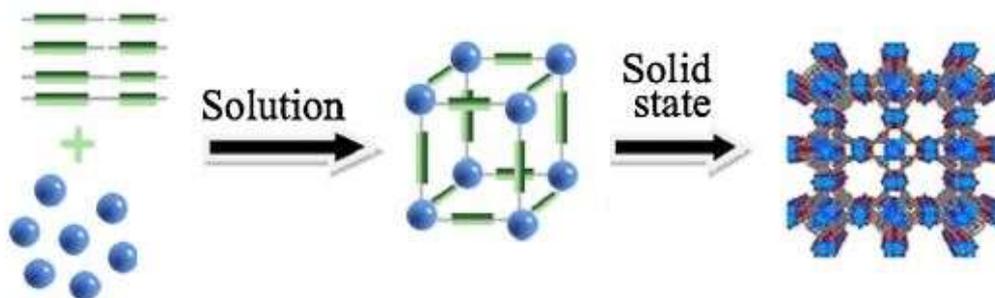


Figura 1.4: Combinação de ligandos e íons de metálicos para sintetizar redes-metal orgânicas. Adaptado da literatura<sup>31</sup>

A teoria conceptual das SBUs foi introduzida não só para ajudar a definir uma geometria em torno dos centros metálicos, mas é, também, a partir destas unidades secundárias que os ligandos se estendem ao longo da matriz, de forma ordenada e geométrica, arquitetando assim a estrutura em rede bem definida.<sup>34</sup> O facto de se usar esta abordagem de SBU, não só proporcionou a identificação de um pequeno número de topologias preferenciais (por defeito), podendo ser alvo de sínteses pré-concebidas, como também foi fundamental para a obtenção da porosidade permanente existente nos MOFs<sup>35</sup>. Consoante as porosidades dos componentes será possível a aquisição de materiais cujo grau de cristalinidade, tamanho do poro, tipo de superfície do poro e volume de poro, se distinguem de MOF para MOF, verificando-se distintas propriedades e aplicações para cada um.<sup>32,34</sup>

A estrutura cristalina dos MOFs pode ser afinada, em termos da natureza química (catiões metálicos, ligações orgânicas), tamanho dos poros (micro ou mesoporos) e forma/tipo de cavidades (gaiolas ou canais e triangulares, quadrados, ou hexagonais, etc.).<sup>36</sup>

### 1.2.2 Síntese, construção e funcionalização

Numerosos métodos de síntese de MOFs têm sido relatados como difusão lenta pelo transporte gradual das espécies intervenientes, hidro/solvotérmica (sendo a mais usada atualmente)<sup>37</sup>, eletroquímica<sup>38</sup>, mecano-química<sup>39</sup>, síntese assistida por micro-ondas e ultrassons<sup>40</sup>. Cada uma das técnicas de síntese tem os seus propósitos capazes de produzir espécies com diferentes propriedades físico-químicas, funcionalização, e capacidade de expansão. Mas, principalmente estes métodos, podem ser categorizados

em duas categorias diferentes, ou seja, método convencional e método não convencional.<sup>41</sup>

O método mais convencional de preparar MOFs é a utilização de síntese hidro/solvotérmica<sup>42</sup>, a partir de uma solução composta pelo precursor metálico, pelo ligando orgânico e pelo solvente. Enquanto as reações solvotérmicas ocorrem num reator fechado (geralmente de Teflon) sob pressão autógena e a temperatura da reação deve ser superior ao ponto de ebulição do solvente. A reação não-solvotérmica é realizada sob pressão ambiente e abaixo ou no ponto de ebulição do solvente.<sup>43</sup> Normalmente, o intervalo de temperatura para a síntese dos MOFs varia desde a temperatura ambiente até aproximadamente 250 °C. Como alternativa ao método convencional apareceu a utilização da síntese assistida por micro-ondas (MW) e ultrassons.<sup>44</sup> Estas técnicas permitem, geralmente, a cristalização rápida dos MOFs. A principal vantagem do aquecimento por micro-ondas é a sua eficiência energética porque a potência só é aplicada dentro da mistura reativa, em todo o grosso do material, em vez da condução a partir da superfície externa. Em particular, o aquecimento por MW favorece um processo de nucleação rápido e uniforme devido à formação de pontos locais sobreaquecidos e à transferência rápida de calor, levando a uma distribuição mais homogênea do tamanho das partículas.<sup>45</sup>

Os MOFs consistem em unidades orgânicas e inorgânicas. Logo, a primeira etapa passa por definir quais serão as unidades de construção da correspondente topologia. Para os MOFs, as unidades inorgânicas tipicamente usadas são os iões metálicos ou aglomerados denominados de unidades de construção secundárias (SBUs)<sup>46</sup>; como ligandos orgânicos, estes consistem em carboxilatos ou aniões como fosfonatos, sulfonatos e compostos heterocíclicos.<sup>47</sup> Geralmente, como centros de coordenação são usados iões metálicos de metais de transição devido à sua capacidade de apresentar diversos números de coordenação, variando entre 2 e 7, resultando numa paleta de variadas geometrias: lineares, tetraédrica bipirâmide trigonal, octaédricas, bem como formas distorcidas de cada uma delas. Contudo, os polímeros de coordenação poliédricos podem ser sintetizados com lantanídeos que têm um número de coordenação que pode variar entre 7 a 11.<sup>48</sup> Por outro lado, os ligandos orgânicos são doadores de eletrões (bases Lewis), em particular, os ligandos multidentados altamente simétricos com átomos doadores N, O e S.<sup>49</sup> As moléculas do ligando podem diferir umas das outras nas suas cargas: a maioria dos ligandos utilizados são neutros ou aniônicos. Outro fator determinante da estrutura é o "corpo" dos ligandos orgânicos, as suas formas (rígidas ou não); os seus comprimentos (distância entre as funções de

coordenação) e as suas funcionalidades (presença adicional de heteroátomos, anéis aromáticos, cadeias alquílicas, etc). Finalmente, as moléculas de ligando podem ser simétricas, quirais ou não quirais, ou seja, combinar diferentes funcionalidades na mesma molécula.<sup>23</sup> A geometria destes materiais será assim determinada pelo número de coordenação, a geometria de coordenação dos iões metálicos e pela natureza dos grupos funcionais. As SBUs podem apresentar geometrias com diferentes números de pontos de extensão, podendo variar normalmente entre 3 e 6 pontos de coordenação, não implicando que não possa haver mais<sup>47</sup> (Figura 1.5). Este número poderá estender-se até 12 pontos de extensão.<sup>46</sup> Características como tamanho e comprimento do ligando têm uma influência marcante no tamanho e forma de poro. Assim, ao escolher o ligando, deve ser considerado o efeito isomérico posicional, o efeito dos grupos terminais, e o efeito dos anéis. Ligandos curtos contribuem para a formação de canais estreitos e poros pequenos.<sup>50</sup> Contudo, quando o ligando é multidentado, pode resultar na interpenetração das cadeias, mas nem sempre este acontecimento é desejado.

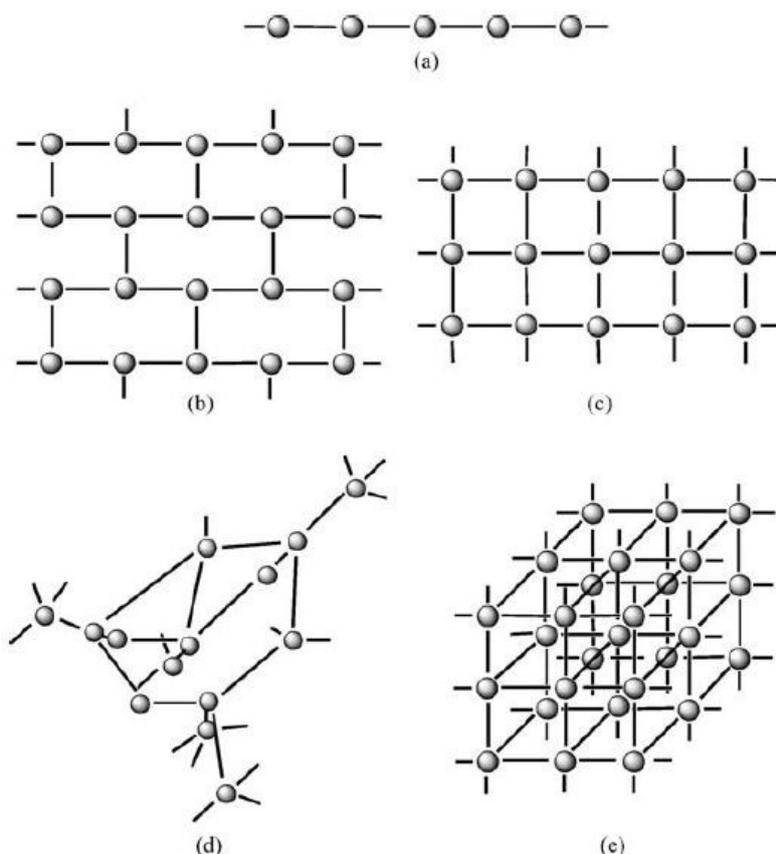


Figura 1.5: Diferentes estruturas com (a) 2-ligações, (b) 3-ligações, (c) 4-ligações plano quadrado, (d) 4-ligações em tetraedro, (e) 6-ligações. Adaptado da literatura<sup>21</sup>

Na verdade, a variabilidade na morfologia desta classe de materiais, utilizando os mesmos componentes, pode resultar em características diferentes, o que nos leva a

verificar que não são apenas as geometrias destes dois blocos de construção, mas também vários outros parâmetros de preparação que podem ser ajustados para moldar o tamanho e a forma dos cristais do MOF. Estes incluem o solvente utilizado, o pH, a concentração do reagente, ou estequiometria dos reagentes,<sup>51</sup> e os contraíões.<sup>52</sup> Os parâmetros do processo de preparação, tais como tempo de reação, temperatura, pressão e fonte de aquecimento, são importantes na modulação das topologias de rede e dimensionalidades dos MOFs.<sup>36</sup> Por exemplo, geralmente a maioria dos MOF são preparados na presença de temperatura, tendo um intervalo que pode ir desde a temperatura ambiente até altas temperaturas, mas quando se usam temperaturas extremamente altas, muitas vezes pode haver redução de heteroátomos dopados (tais como N, S, P, etc.) que são locais ativos usados, tipicamente, em reações eletroquímicas.<sup>53</sup> Além disso, a maioria das estruturas metal-orgânicas são instáveis acima dos 400°C com a exceção do [Li<sub>2</sub>(2,6-naftaleno-dicarboxilíco) ou Li<sub>2</sub>(2,6-dicarboxinaftaleno)], que apresentam uma grande estabilidade térmica até 610°C devido à natureza fechada dos anéis de naftaleno.<sup>54</sup>

Tradicionalmente, a síntese dos MOFs é realizada em meio hidro/solvotérmico, isto é, na presença de solventes. Mas, uma vez sintetizados, tornam-se insolúveis, devido à sua natureza polimérica. As moléculas de solvente podem coordenar com o metal, ao invés do ligando, afetando assim o número e disposição dos locais de coordenação disponíveis, mas também podem atuar como moléculas convidadas, estando apenas incluídas dentro das cavidades.<sup>55</sup> Existe uma classe de solventes que tem passado um pouco despercebida na síntese de polímeros de coordenação, sendo essa a dos líquidos iônicos (LI). O uso de uma síntese ionotérmica com recurso a líquidos iônicos como solventes ajuda a controlar a orientação na estrutura cristalina e oferece muitas vantagens em relação à tradicional síntese hidro/solvotérmica, como por exemplo a indução de quiralidade mesmo que a parte aniônica, do LI, não seja incorporada na rede e os seus blocos de construção não sejam quirais.<sup>56</sup> Quando há uso de ligandos neutros, os contraíões estão presentes e podem influenciar o meio envolvente do ião metálico (com mais ou menos contra íões coordenados), mas também a estrutura em geral<sup>23</sup>. Em alguns casos o pH poderá, também, influenciar a cristalinidade do material, ajustando as formas já existentes (modelação de ligações carboxilo, criação de pontes hidróxido ou auxiliando na auto-montagem das estruturas).<sup>57</sup>

A modulação da energia da superfície dos cristais através da adição de vários aditivos orgânicos ou inorgânicos é uma estratégia bem conhecida para “afinar” a sua

morfologia e tamanho de uma forma previsível. De um modo geral, podem ser utilizados modelos suaves, tais como surfactantes e copolímeros de blocos ou, então, modelos rígidos incluindo precursores sólidos e esferas de poliestireno para alcançar este objetivo. Com modelos suaves, as moléculas de tensioativo preliminarmente agregam-se em micelas, que são geralmente seguidas pela sua remoção a fim de servirem de modelo para orientar a formação de porosidade das estruturas durante o processo Figura 1.6.<sup>58</sup>

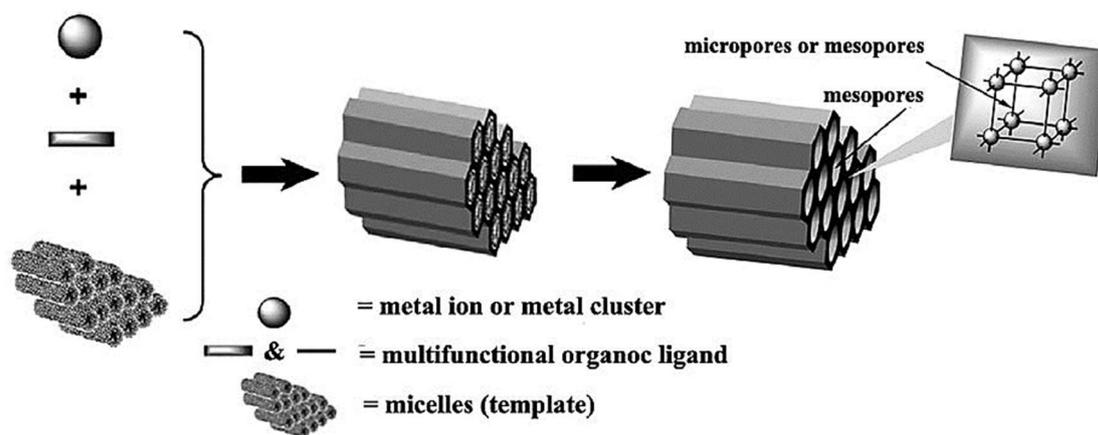


Figura 1.6: MOFs mesoestruturados auto-montados por íons metálicos e ligandos orgânicos multifuncionais aplicando micelas como modelos supramoleculares. adaptado da literatura<sup>58</sup>

As propriedades de um MOF estão relacionadas com a natureza dos poros, e ao introduzir grupos funcionais específicos na superfície dos poros, estas propriedades podem ser alteradas de acordo com a necessidade aplicativa. Há três tipos de estratégias que são normalmente utilizados para sintetizar MOFs funcionalizados: i) criar centros metálicos abertos ou centros metálicos insaturados através da remoção de moléculas coordenadas de solventes e/ou contraíões; ii) introdução de grupos orgânicos funcionais nos ligandos orgânicos (como  $-NH_2$ ,  $-SO_3H$ ,  $-NO_2$ ,  $-NHCO-$  ou  $-NHCONH-$ ), por pré-funcionalização, e iii) síntese de MOFs funcionalizados através de métodos de modificação pós-síntese (PSM).<sup>59,60</sup> Esta abordagem é, contudo, limitada, uma vez que muitos grupos funcionais não são tolerantes às condições utilizadas para a síntese do MOF ou conduzem a mudanças na natureza da rede formada. A modificação pós-síntese (PSM) irá proporcionar uma estratégia alternativa à formação de MOFs funcionalizados. Nesta abordagem, a natureza dos poros é alterada após a síntese do MOF, permitindo assim que grupos sensíveis e/ou coordenados sejam introduzidos nos poros de uma estrutura de rede pré-formada.<sup>61</sup>

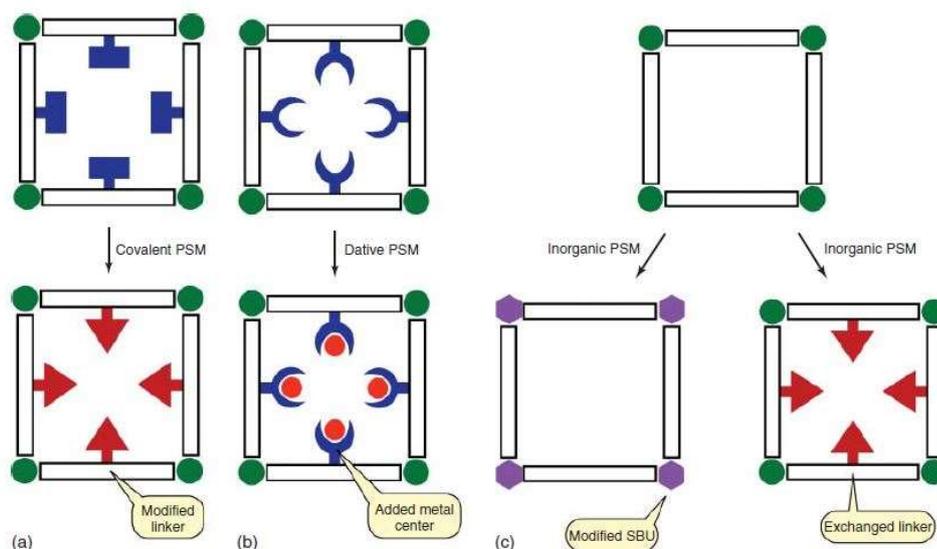


Figura 1.7: Representação esquemática das três categorias de PSM, mostrando (a) PSM covalente, (b) PSM dativo, e (c) dois tipos de PSM inorgânico. Adaptado da literatura<sup>62</sup>

A modificação pós-síntese covalente, Figura 1.7(a) é definida como a utilização de um reagente para modificar um componente do MOF na sua fase sólida. O alvo da PSM covalente é geralmente o ligando orgânico do MOF, mas também foram descritos ocasionalmente exemplos de tais modificações nas SBU. Até à data, a PSM covalente é o método de pós-síntese mais estudado, tendo sido também o primeiro a ser descrito para os MOFs. A *Dative* PSM Figura 1.7(b) corresponde a uma coordenação de um centro metálico a um ligando. A PSM inorgânica Figura 1.7(c) envolve uma modificação das unidades de construção secundária (SBUs), que formam os nós da rede do MOF, e inclui a substituição dos centros metálicos ou ligandos.<sup>62,63</sup>

Estas características permitem que estes materiais sejam usados num vasto número de aplicações, consoante as suas propriedades físico-químicas, abrangendo questões como o armazenamento e separação de gases, catálise, deteção química, entre outros.<sup>64</sup>

### 1.2.3 Porosidade em MOFs

A descrição de um polímero de coordenação como poroso significa que, geralmente, na formação do material criam-se cavidades na estrutura entre metal-ligando<sup>65</sup>. Porém, inicialmente, estes poros tendem a ser preenchidos por moléculas de solvente ou outras moléculas (por exemplo, ligando livre) ou por contraíões.<sup>52</sup> As escolhas ilimitadas de metais e blocos de construção orgânicos dão origem a uma enorme diversidade estrutural, várias métricas e funcionalidades. Os tipos de poros são também classificados de acordo com o diâmetro dos poros: diâmetro de poro igual ou inferior a

20 Å é chamado microporo, e esta classificação pode ser ainda dividida em supermicroporos e ultramicroporos com 7 Å de diâmetro (Figura 1.8). Os poros com diâmetros iguais ou superiores a 50 Å são chamados de macroporos, e os poros com diâmetros entre os dos macroporos e microporos são chamados de mesoporos. Os macroporos incluem, geralmente, o vazio entre as partículas. Alternativamente, o termo nanoporo apareceu como uma palavra para descrever pequenos poros.<sup>66</sup>

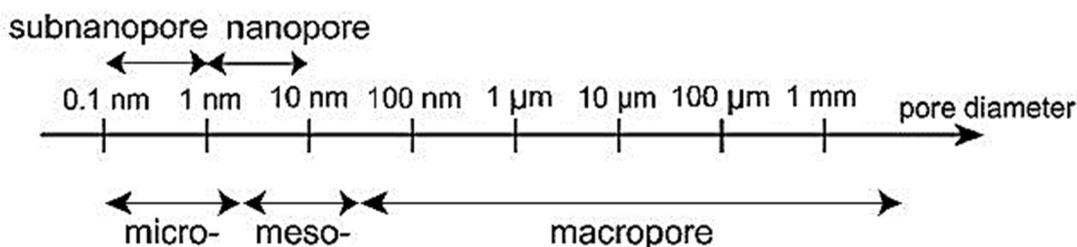


Figura 1.8: Caracterização dos poros consoante o tamanho. Adaptado <sup>66</sup>

Em relação ao tipo de poro, os materiais podem-se classificar em três diferentes gerações (Figura 1.9).<sup>25,65</sup> A primeira geração possui uma estrutura frágil e instável cuja porosidade colapsa irreversivelmente após a remoção das moléculas hóspedes, ou seja, não há porosidade permanente. Este tipo de transformação é considerado como "transformação de cristais em amorfos". Os materiais que apresentem estabilidade e robustez, mantendo as estruturas porosas originais (não sofrem qualquer tipo de alteração) antes e depois da remoção das moléculas hóspedes, são denominados de compostos de segunda geração, podendo ser utilizados como adsorventes e são considerados análogos aos zeólitos. Os materiais de terceira geração possuem uma rede porosa e flexível, ou dinâmica, que adapta o seu tamanho e características, de forma reversível, a estímulos externos, tanto a compostos químicos, como presença ou remoção de moléculas de solvente ou contrações. Mas também a estímulos físicos, como o calor ou campos elétricos. Os compostos de segunda e terceira geração apresentam "transformações de cristal para cristal".<sup>21,24,26,45,63,64</sup>

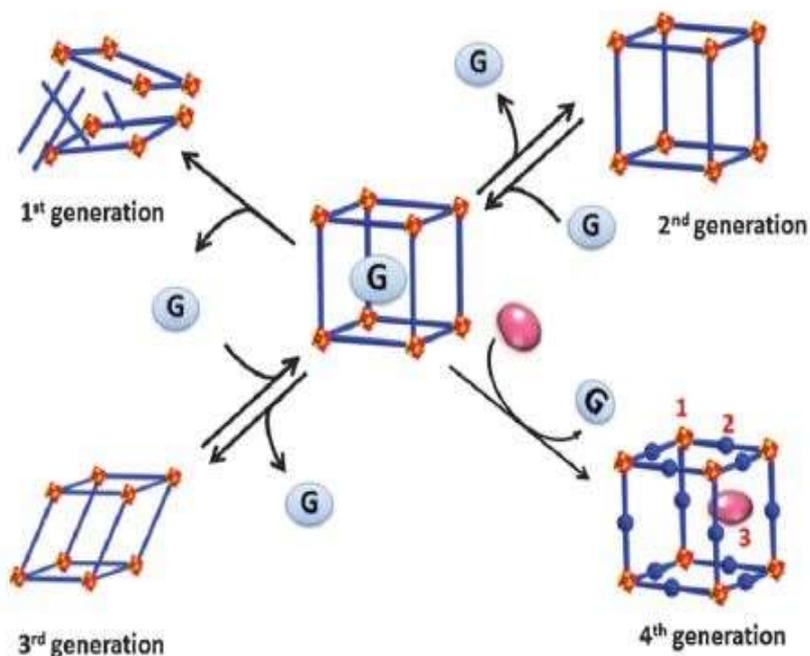


Figura 1.9: Classificação dos MOFs: Os MOFs de 1ª geração colapsam na remoção de convidados, os MOFs de 2ª geração têm porosidade permanente contra a remoção de convidados, os MOFs de 3ª geração mostram propriedades flexíveis e dinâmicas, e os MOFs de 4ª geração podem sustentar modificações pós-síntese (modificações posicionais: 1) sítios de metal ou aglomerado, 2) ligandos orgânicos, e 3) espaços vazios.<sup>69</sup>

Os materiais de 4ª geração poderão, em princípio, combinar as vantagens dos MOFs de segunda e terceira geração, ou seja, retenção da topologia e integridade estrutural durante a adsorção de gás ou vapor; superfícies de poros macios que respondem a estímulos externos, levando a diversos perfis de adsorção; mais importante ainda, a capacidade de adaptação do tamanho e da química dos poros, e modificação da estrutura pós-síntese para acomodar diferentes espécies convidadas.<sup>61,63,69</sup>

### 1.3 Nanopartículas de Ouro

A paixão imensurável do Homem pelo ouro é uma história milenar. É o mais nobre dos metais, não oxida com a exposição à atmosfera e mantém o seu belo brilho inalterado durante milénios. Foi a causa de muitas guerras devido ao seu valor servido como forma de quantificação de riqueza e demonstração de devoção religiosa e amorosa. Os primeiros usos do ouro foram ligados a divindades e realeza nas primeiras civilizações.<sup>5</sup> A palavra "ouro" existe em todas as antigas línguas, frequentemente ligada à imagem do Sol, com luz e vida dando calor, crescimento e conseqüentemente poder. É certo que nada mudou ao longo dos tempos, e o mesmo pensamento sobre o ouro continua (coroa de ouro dos reis, medalhas de ouro, alianças de casamento, objetos de culto, lingotes de ouro, etc.).<sup>70</sup> Enquanto a extração de ouro começou no 5º milénio a.C. perto de Varna (Bulgária) é provável que o ouro "solúvel" tenha aparecido por volta do 5º ou 4º século a.C. no Egito e na China. É, ainda, um metal fascinante, não só por todo o valor monetário, beleza e aplicação artística, mas também pela sua aplicabilidade na medicina.<sup>71</sup> O ouro metálico é altamente biocompatível, mas o ouro na sua forma iónica é tóxico.<sup>72</sup>

Encontrado na natureza na sua forma elementar e em forma de pepitas com brilho metálico, cor amarela, bastante característica, e pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, juntamente com o cobre e a prata, o ouro é um metal de transição com configuração eletrónica de estado fundamental ( $[\text{Xe}] 6s^1 4f^{14} 5d^{10}$ ). Com uma massa atómica de 196,97 amu (*Atomic mass units*), os níveis de energia eletrónica do Au são fortemente influenciados por efeitos relativistas.<sup>73</sup>

Historicamente o ouro foi considerado, durante muito tempo, um metal de transição inerte, levando à sua negligência como um possível catalisador. Provavelmente a baixa atividade catalítica foi erradamente deduzida da inércia do ouro elementar que só se dissolve em *aqua regia* ou oxidantes como o ar, este último apenas na presença de ligandos fortes como o cianeto<sup>72</sup>; outro possível motivo para esta negligência deve-se às suas características de metal nobre, logo o seu alto valor no mercado, tornando dispendioso os testes catalíticos que aplicam o ouro como catalisador. No entanto, tudo mudou quando Bond e Parravano tentaram investigar as propriedades catalíticas do ouro e relataram alguns resultados interessantes sobre a eficiência de partículas de ouro muito pequenas suportadas em sílica para reações de hidrogenação.<sup>74</sup> Os resultados obtidos não conseguiram provar a sua aplicação prática em catálise heterogénea. O ponto de viragem surge uma década mais tarde, quando Haruta e Hutchings simultaneamente e independentemente conjecturaram o ouro como

sendo um bom catalisador e subsequentemente demonstraram-no experimentalmente a partir da oxidação a baixa temperatura do CO e da hidrocloreção do etino a cloreto de vinilo. Nestes estudos o ouro estava incorporado em materiais insolúveis, constituindo catalisadores heterogéneos. A nível de catálise homogénea, o investigador Ito e os seus colaboradores relataram o primeiro exemplo de uma reação catalítica assimétrica do aldol.<sup>75</sup> Estes marcos históricos foram a ignição para os estudos nos anos seguintes, numa exploração intensiva de todas as propriedades físicas e químicas ligadas ao ouro e diligência pelas mais diversas aplicabilidades deste.

### 1.3.1 Síntese e aplicação das Nanopartículas de ouro

Quando se fala do ouro e sobre as suas propriedades físicas e química há que ter em atenção se nos referimos ao *bulk* ou efetivamente a nanopartículas de ouro (AuNPs). De facto, quando se discutem propriedades como cor, densidade, ponto de fusão, resistência mecânica e condutividade das AuNPs, estas mostram variação em relação ao material *bulk* e são sensíveis ao seu tamanho e forma, bem como ao seu ambiente.<sup>76</sup> Por exemplo, o ponto de fusão do ouro é de 1337 K, mas começa a diminuir à escala nanométrica, mais proeminentemente abaixo dos 20 nm e torna-se quase metade quando o tamanho das AuNPs atinge cerca de 2 nm. À medida que diminui o tamanho das AuNPs, há um aumento da energia superficial dos átomos à superfície, pois reduzem-se as interações entre a superfície e os átomos internos, levando, assim a que as forças atrativas do núcleo sejam tão fracas que permitem aos átomos da superfície se moverem a temperaturas mais baixas. Todavia, a condutividade elétrica diminui com uma dimensão reduzida devido ao aumento da dispersão da superfície.<sup>77</sup>

As propriedades químicas da platina e do ouro são dominadas pela estabilização relativista do nível 6s. Uma outra consequência importante é que os eletrões no nível 5d se mobilizam mais facilmente para a reação química. No caso do ouro ( $5d^{10}6s^1$ ), a sua química é determinada pela fácil ativação dos eletrões 5d, e pela aquisição de um eletrão adicional para completar o nível 6s<sup>2</sup> ao invés de perder o que tem. Este último efeito confere-lhe uma afinidade eletrónica muito maior e um potencial de primeira ionização muito maior do que no caso do cobre ou prata.<sup>5</sup> Os aglomerados mais pequenos de ouros têm sido exhaustivamente estudados de forma a conhecer-se, a partir da estrutura eletrónica, qual a sua forma preferida.

No que diz respeito aos métodos de síntese para a preparação das AuNPs, é extramente importante aplicar procedimentos rigorosos que promovam o máximo de controlo na forma e tamanho das NPs, visto que as propriedades químicas e físicas destas dependem imenso deste controlo, pelo que muitos métodos de preparação têm

sido desenvolvidos de forma a alcançar-se uma vasta gama de morfologias.<sup>70</sup> Há duas abordagens base para se conseguir atingir estruturas de tamanho reduzido, métodos “*Top-down*” ou métodos “*Bottom-up*” (ou “*Top-up*”). O método “*top-down*” produz NPs a partir da quebra, moagem, estilhaçamento do ouro (estruturas macroscópicas), mas também pode envolver a utilização de várias técnicas litográficas, como por exemplo sobre um substrato plano. Por sua vez, o método “*top-up*” envolve a construção, montagem de nanomateriais a partir do nível atômico (átomos, moléculas, e/ou estruturas mais complexas à mesoescala)<sup>77,78</sup>, sendo que a nível laboratorial métodos *top-up* são os mais utilizados. A partir desta base é possível enumerar metodologias de síntese química que incluem redução eletroquímica, redução fotoquímica, sonoquímica, redução química, método do “crescimento de sementes”, modelo de microemulsão, síntese de microondas.<sup>79,80</sup> Geralmente, as AuNPs são sintetizadas através da redução de precursores iônicos de ouro Au(I) ou Au(III) a Au(0) em meio aquoso ou orgânico. A utilização de redutores tais como borohidreto de sódio, ácidos cítricos e oxálicos, polióis, peróxido de hidrogénio, sulfitos, dimetilformamida (DMF), estão entre os mais utilizados.<sup>80</sup> Durante todo o processo de síntese, não é possível apenas utilizar o precursor de ouro e o respetivo redutor, será também necessário haver ainda a presença de um agente estabilizante como o citrato trissódico di-hidratado, ligandos de enxofre (principalmente tiolatos), ligandos de fósforo, polímeros, surfactantes (em particular o brometo de cetiltrimetilamónio, CTAB), entre outros, que estabilizam as AuNPs contra a agregação, criando uma força repulsiva que controla o crescimento das AuNPs em tamanho final ou forma geométrica. É possível que o agente estabilizador seja a mesma molécula que atua como o agente redutor<sup>81</sup>. As AuNPs podem ser categorizadas em função da forma, tamanho, e propriedades físicas. O primeiro êxito no campo das AuNPs foram *nanospheres*, embora não fossem exatamente esféricas. Mais tarde, várias outras formas foram obtidas, tais como *nanorods*, *nanoshells*, e *nanocages*, como se mostra na Figura 1.10.<sup>82</sup>

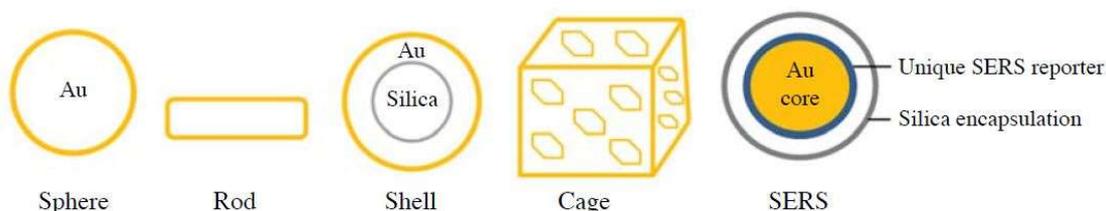


Figura 1.10: Representação esquemática de várias estruturas de nanopartículas de ouro AuNPs. Adaptado da literatura.<sup>69</sup>

Nos últimos anos a aplicação de AuNPs em catálise tem ganho muito interesse. Como foi referido anteriormente, numa primeira fase o ouro era considerado como um metal de transição inerte sem qualquer tipo de atividade catalítica. Hoje em dia, esse

paradigma mudou, porque quando o tamanho da partícula é suficientemente pequeno, geralmente inferior a 5 nm,<sup>74</sup> as AuNPs são surpreendentemente catalisadores ativos para reações, tais como a oxidação de álcoois e aldeídos, hidrogenações seletivas, ciclização reações, formação de ligações carbono-nitrogênio, e assim por diante; o que, em contraste com outros metais, uma das características mais atrativas das AuNPs acaba por ser a elevada seletividade durante estes processos catalíticos, alcançando altos rendimentos dos produtos desejados.<sup>83</sup> No entanto, no que diz respeito a aplicação em catálise, a estabilidade química destas AuNPs é crucial, não servindo apenas como entrave a agregação das mesmas, mas também para evitar processos de degradação, tais como a oxidação parcial ou a sinterização indesejada de partículas.<sup>84</sup> Logo, para combater estes problemas tem surgido um grande número de materiais como suportes para a estabilização das AuNPs, que podem ser naturais e artificiais, à base óxidos metálicos, carvão ativado, zeólitos, nanotubos de carbono, redes metalo-orgânicas (MOFs), argilas, cerâmicas, resinas, proteínas, rochas, materiais biológicos e membranas, possibilitando o design de novos catalisadores possíveis de criar uma ponte entre a catálise homogênea e heterogênea.<sup>83</sup>

As redes metalo-orgânicas (MOFs), de entre os suportes, são dos mais utilizados e investigados; com estruturas híbridas e de fácil modificação através da combinação de centros metálicos e dos ligandos orgânicos, que produzem redes tridimensionais com elevados volumes de poro e grandes áreas de superfície específicas. Como resultado disto, os MOFs exibem a possibilidade de estabilizar vários tipos de NPs dentro dos poros. A acessibilidade das NPs incorporados é assegurada pela elevada porosidade das estruturas dos MOFs. Portanto, os sistemas NPs@MOFs são especialmente interessantes para aplicações no campo da catálise heterogênea.<sup>85</sup> Em geral, catiões de ouro e AuNPs suportados, apresentam características como: desempenho catalítico dependente do tamanho; condições de reação catalítica mais suaves em comparação com muitos outros catalisadores; alta tolerância ao ar e humidade, bem como forte resistência à lixiviação em soluções aquosas; alta quimio-selectividade em relação a produtos químicos específicos; e a possibilidade da sua recuperação e posterior reutilização.<sup>74</sup>

## 1.4 Glicerol:

O glicerol é uma das moléculas mais versáteis (Figura 1.11).<sup>86</sup> Pertencendo à família dos álcoois, o glicerol é o tri-álcool mais simples que tem nome IUPAC de propano-1,2,3-triol. É também conhecido comercialmente como glicerina, 1,2,3-propanetriol, 1,2,3-tri-hidroxiopropano ou gliceritol, está amplamente disponível. O glicerol pode ser encontrado naturalmente sob a forma de ésteres de ácidos gordos e também como intermediários importantes no metabolismo dos organismos vivos.<sup>87</sup>

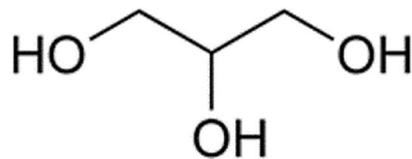


Figura 1.11: Ilustração da molécula de Glicerol. Adaptado da literatura<sup>86</sup>

Uma das primeiras utilizações do glicerol foi sob a forma de trinitrato. Em 1846, Ascanio Sobrero tratou o glicerol com uma mistura de ácidos, nítrico e sulfúrico concentrado, a baixas temperaturas, isolando um líquido oleoso, o trinitrato de glicerol ou simplesmente nitroglicerina. A natureza explosiva deste composto atraiu grande interesse, mas foi apenas comercializado depois de 1863, quando Alfred Nobel descobre que era possível controlar a sua natureza explosiva ao misturar nitroglicerina com sílica, aparecendo a tão comum dinamite, que ainda é usada nos dias de hoje em construções e demolições, mas também encontra aplicação na medicina como vasodilatador.<sup>88</sup>

Atualmente, os avanços no desenvolvimento e o crescimento da indústria da biorrefinaria têm surgido como uma tentativa de reduzir o consumo excessivo dos combustíveis fósseis tentando, desta forma, fazer a transição para uma nova era, a era das energias renováveis.<sup>1</sup> No entanto, existem alguns entraves para a concretização plena dessa transição, de entre as inúmeras razões está a relação inversamente proporcional entre o preço do biocombustível e o preço do glicerol, isto é, com a descida de preço do glicerol, o biocombustível vê o seu preço aumentado.<sup>89</sup> O valor, no mercado, do glicerol tem caído tanto que este chega a ser aproximadamente zero ou até mesmo a atingir valores negativos, obrigando as biorrefinarias e outros fabricantes a ter de pagar para a sua destruição, ou seja, que este seja levado para aterros e incinerado<sup>90</sup>. Estes processos têm sido os mais utilizados para gerir os resíduos do biodiesel, não sendo os mais ecologicamente corretos devido à libertação descomedida de metano para a atmosfera, para além de que existem outros subprodutos que potencialmente contaminarão os solos e as águas subterrâneas.<sup>91</sup>

O glicerol é considerado o maior subproduto da produção de biodiesel e bioetanol, representando cerca de 10% (p/p) e entre 7-8% (p/p), respetivamente. De facto, desde 2009 que o glicerol é produzido maioritariamente (64%) a partir da produção de biodiesel, sob a forma de glicerol bruto.<sup>92</sup> A composição do glicerol bruto varia muito (cerca de 30-80%) de acordo com o método de produção de biodiesel, existindo quatro processos principais para a produção deste co-produto.<sup>93</sup> Estes processos são: transesterificação na produção de biodiesel, saponificação no fabrico de sabão, hidrólise para a produção de ácidos gordos<sup>94</sup> e fermentação microbiana<sup>95</sup>, mas os mais comuns são os primeiros três (Figura 1.12).<sup>94</sup> Sendo que, destes processos resulta um glicerol “impuro”, e os custos elevados da sua purificação para um composto químico com valor comercial aliado a um mercado saturado, torna-se uma potencial causa para a sua desvalorização, transformando-se num resíduo excedentário.<sup>95,96</sup>

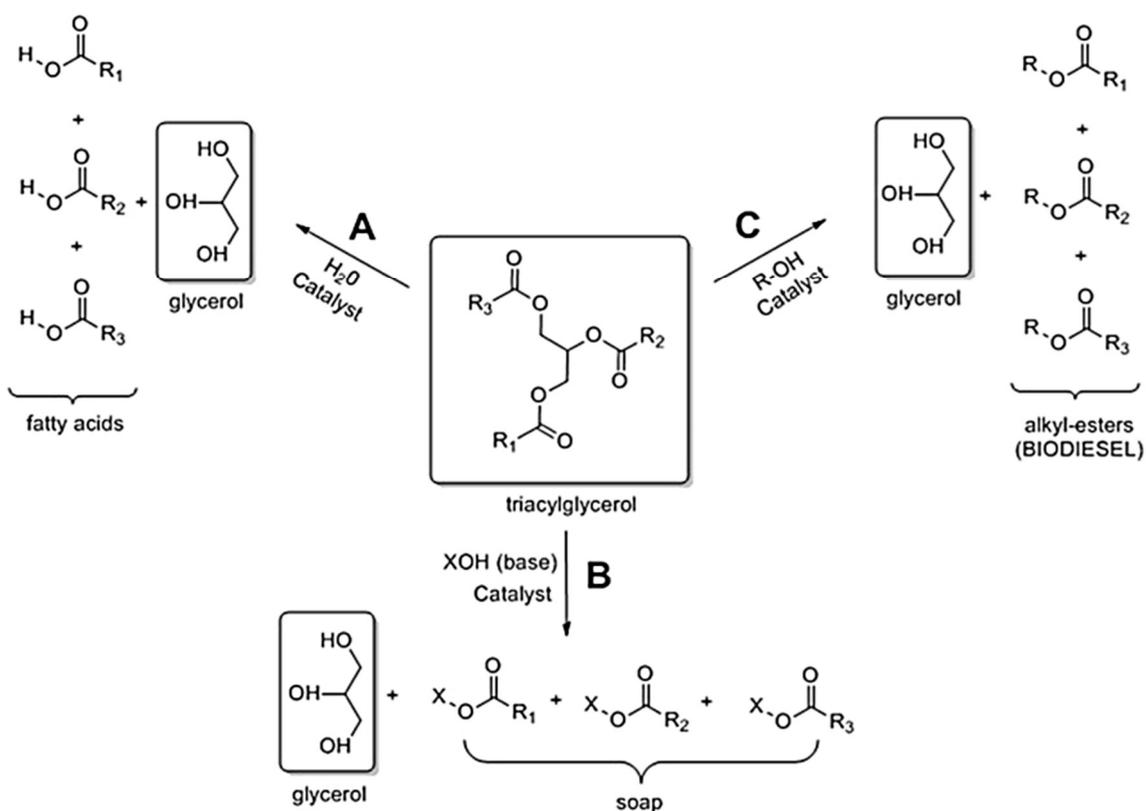


Figura 1.12: Esquema da síntese do Glicerol - Hidrólise (A), Saponificação (B) e Transesterificação (C) de triacilgliceróis. Adaptado da literatura<sup>94</sup>

Normalmente o glicerol bruto apresenta uma cor escura e contém quantidades variáveis de sabão, catalisador, álcool (normalmente metanol), monoglicéridos, diglicéridos, oligómeros de glicerol, polímeros, água, triacilglicerol não reagido e biodiesel.<sup>97</sup> Segundo a literatura, existem três procedimentos principais na purificação

do glicerol bruto O primeiro passo envolve a remoção de substâncias (por exemplo ácidos gordos livres e alguns sais), que podem ser alcançadas através de precipitações durante a neutralização. A segunda etapa envolve a evaporação do excesso de metanol concentrando. O terceiro procedimento, entretanto, inclui a purificação seletiva com o objetivo de alcançar a pureza do produto final, através de vários métodos, tais como destilação a vácuo, permuta iônica com via a remoção de cátions ou aniões existentes, separação por membranas, vaporização, e absorção.<sup>98,99</sup>

Na sua forma pura, o glicerol é um composto versátil e com variadas aplicações e utilidades devidas à combinação das suas propriedades físicas e químicas. Quimicamente o glicerol é um tri-álcool que na sua estrutura pode-se encontrar três grupos hidroxilo (-OH) responsáveis pelas suas propriedades hidrofílicas e higroscópicas<sup>89</sup>. Fisicamente é um líquido, solúvel em água, com cor clara, ou quase incolor, inodoro, viscoso, com um elevado ponto de ebulição, apresentando baixa toxicidade para a saúde humana e meio ambiente<sup>8</sup>. A baixas temperaturas, soluções concentradas de glicerol tendem a arrefecer e formar um fluido de alta viscosidade. A viscosidade aumenta a princípio até se tornar rapidamente vítreo por volta de  $-89^{\circ}\text{C}$ . No seu estado anidro puro, o glicerol tem uma densidade específica de 1,261 g/mL, um ponto de fusão de  $18,2^{\circ}\text{C}$  e um ponto de ebulição de  $290^{\circ}\text{C}$ , sob pressão atmosférica normal, acompanhado de decomposição. A baixas temperaturas, o glicerol pode formar cristais que fundem a  $17,9^{\circ}\text{C}$ .<sup>100</sup> O glicerol é facilmente compatível com muitas outras substâncias e fácil de manusear.<sup>101</sup> Sendo este um composto bioderivado de fontes renováveis, é ele um dos maiores candidatos para a síntese de produtos químicos “verdes”. Vias como a eterificação, oligomerização<sup>102</sup>, desidratação, desidrogenação<sup>103</sup>, oxidação seletiva<sup>104</sup>, transesterificação<sup>88</sup>, cetalização<sup>86</sup> e esterificação têm sido usadas para sintetizar um leque vasto e diferenciado de produtos químicos a partir do glicerol<sup>105</sup>. Contudo, a oxidação e acetilação seletiva do glicerol tem demonstrado produzir produtos químicos valiosos e rentáveis, como: a) oxidação: di-hidroxiacetons, gliceraldeídos, ácido glicérico, ácido glicólico, ácido tratrónico, ácido hidroxipirúvico, ácido láctico, ácido acrílico<sup>106</sup>; b) acetilação: solketal e acetal.<sup>107</sup>

A síntese em química fina, geralmente, recorre ao uso de catalisadores com intuito de reduzir as necessidades energéticas e aumentar a velocidade de reação, assim como, a sua seletividade. O rendimento do(s) produto(s) para as transformações catalíticas do glicerol dependem do catalisador e das condições de reação.<sup>8,97,108</sup>. A transformação catalítica do glicerol pode ocorrer via catálise homogênea ou heterogênea. No entanto, a utilização de catalisadores heterogêneos envolve várias

vantagens em comparação com sistemas homogêneos, como a separação mais fácil dos produtos, possibilidade de recuperação e regeneração dos catalisadores, minimização das etapas de purificação, sistemas mais sustentáveis.<sup>8</sup> Contudo, o primeiro passo para a concepção de um catalisador heterogêneo passa pela seleção do centro ativo catalítico, contando que a sua atividade deve ser equivalente ou pelo menos próxima da do homólogo homogêneo, sendo também um parâmetro-chave o número de ciclos de utilização, ou seja, é crucial manter a sua estabilidade.

## 1.5 Álcool Benzílico

Fenilmetanol, fenilcarbinol (CAS: 100-51-6) ou, mais familiarmente conhecido como Álcool Benzílico (BzOH) (Figura 1.13) é um composto com aroma perfumado, utilizado na preparação de muitos compostos importantes para a indústria química.<sup>109</sup> O álcool benzílico pode ser encontrado em fragrâncias utilizadas em cosméticos, fragrâncias finas, champôs, sabonetes e outros produtos de higiene pessoal, bem como em produtos não cosméticos, tais como produtos de limpeza doméstica e detergentes. É um álcool aromático composto por uma cadeia principal, metanol, ligada a um anel benzénico.<sup>110</sup> Considerada como uma das moléculas mais simples para demonstrar uma ligação de hidrogénio intermolecular OH - - -  $\pi^2$ , o que, devido à sua simplicidade estrutural, faz dele um bom modelo para moléculas biológicas maiores, como hormonas e proteínas, onde as ligações de hidrogénio OH - - -  $\pi$  desempenham um papel crucial na conformação da sua estrutura final.<sup>110,111</sup>

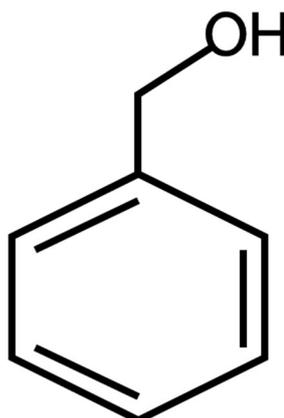


Figura 1.13: Ilustração da estrutura do Álcool Benzílico

O álcool benzílico é encontrado naturalmente em muitos alimentos, tais como damascos, feijões, cacau, arandos, cogumelos e mel, ou então a partir da hidrólise de Lignina. Este ainda poderá ser encontrado em óleos essenciais de muitas plantas incluindo jasmim, jacinto e ylang-ylang.<sup>112,113</sup> A produção em grande escala de álcool benzílico é obtida pela ação do carbonato de sódio ou potássio sobre o cloreto de benzilo.<sup>112</sup>

A oxidação de álcoois é uma das mais frequentes reações sintéticas em laboratórios e na indústria de produtos químicos. Representa um acesso, bastante importante, a grupos funcionais que são, essencialmente, cetonas, aldeídos e ácidos carboxílicos.<sup>114,115</sup> Historicamente, de entre os álcoois, o BzOH surge como um dos exemplos mais usados em estudos de oxidação seletiva, servindo, também no presente

trabalho, para testar numa primeira fase os catalisadores sintetizados, antes da sua aplicação em álcoois mais complexos. Podendo sofrer, também, uma variedade de outra reação (desproporção, desidratação ou autocondensação).<sup>116</sup> Dependendo das condições de reação e da natureza do catalisador utilizado é possível obter diversos produtos, como por exemplo, benzaldeído (BzH), ácido benzoico (BzOOH), benzoato de benzilo, tolueno, entre outros.<sup>117,118</sup>

A seguir à vanilina, o benzaldeído (BzH) é a segunda molécula aromática mais importante em indústrias<sup>119</sup>, como: agroquímica, farmacêutica, alimentar, perfumaria e tinturaria<sup>120</sup>. Onde tradicionalmente o BzH é produzido quer pela hidrólise alcalina de cloreto de benzilo quer pela oxidação de tolueno (processo preferencial utilizado na indústria).<sup>119</sup> No entanto, existem outros processos muito usados, nomeadamente a oxidação parcial do alquilbenzeno ou do álcool benzílico (BzOH) utilizando reagentes à base de Cr-, Mn-, Co-, ou Os- como oxidantes homogêneos. Contudo, oxidantes à base de metais pesados, quando utilizados em grande escala, produzem geralmente uma grande quantidade de resíduos perigosos, causando graves problemas ambientais<sup>121</sup>, obrigando, desta forma, à exploração de novos métodos sintéticos mais benignos.

A oxidação de álcoois é de imensa importância na indústria da química fina, e em particular, a oxidação de álcoois primários em aldeídos é um processo importante para a síntese destes intermediários de grande valor<sup>122</sup>. Há muito que se descobriu a grande eficácia dos metais de transição como catalisadores, homogêneos, com grande atividade e seletividade aquando da sua aplicação em reações de oxidação. No entanto, existem desvantagens associadas a catalisadores homogêneos (Secção 1.2): fraca reciclagem, estabilidade e manuseamento em processos industriais.<sup>123</sup> Por conseguinte, o desenvolvimento de sistemas catalíticos que combinam as vantagens de um catalisador homogêneo e de um catalisador heterogêneo é um tópico de primordial interesse. De entre os catalisadores que mostram responder com sucesso a este problema, estão as NPs metálicas suportadas em materiais porosos. Neste contexto, as estruturas metal-orgânicas (MOFs), que têm uma grande superfície com porosidade variável, estão agora entre os suportes preferidos para incorporar e estabilizar NPs de metais nobres, mais especificamente NPs de ouro.<sup>124</sup>

## 1.6 Plano Geral

O presente trabalho de dissertação teve como por objetivo a preparação de novos catalisadores baseados em nanopartículas ouro suportadas em polímeros de coordenação porosos, para aplicação em sistemas catalíticos sustentáveis, na conversão do glicerol em produtos de valor acrescentado. Primeiramente sintetizaram-se e caracterizaram-se os materiais suporte, baseados em redes metalo-orgânicas, sendo estes posteriormente funcionalizados com grupos amina e grupos tiol. Numa fase seguinte testou-se um método para imobilização de AuNPs, nas estruturas previamente preparadas, e procedeu-se a uma caracterização adequada para este tipo de materiais compósitos, utilizando várias técnicas. Por último, aplicou-se os materiais suporte e os compósitos de AuNPs, como catalisadores heterogéneos em reações de acetalização de glicerol e na oxidação do álcool benzílico, respetivamente.

## Referências:

- 1 G. C. Bond, *Metal-catalysed reactions of hydrocarbons*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2005.
- 2 G. A. Somorjai, *Introduction to surface chemistry and catalysis*, Wiley, New York, 1994.
- 3 K. Kakaei, M. D. Esrafil and A. Ehsani, in *Interface Science and Technology*, Elsevier, 2019, vol. 27, pp. 1–21.
- 4 I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, Third, completely revised and enlarged edition., 2017.
- 5 G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalysis by gold*, Imperial College Press ; distributed by World Scientific, London : Singapore, 2006.
- 6 J. L. Figueiredo, F. R. Ribeiro, J. M. Órfão, F. Lemos, M. Guisnet and Fundação Calouste Gulbenkian, *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- 7 O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl and T. Turek, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009, p. a05\_313.pub2.
- 8 M. R. A. Arcanjo, I. J. Silva, C. L. Cavalcante, J. Iglesias, G. Morales, M. Paniagua, J. A. Melero and R. S. Vieira, Glycerol valorization: conversion to lactic acid by heterogeneous catalysis and separation by ion exchange chromatography, *Biofuels Bioprod. Biorefining*, 2020, **14**, 357–370.
- 9 M. K. Sabbe, M.-F. Reyniers and K. Reuter, First-principles kinetic modeling in heterogeneous catalysis: an industrial perspective on best-practice, gaps and needs, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2010.
- 10 C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman and J.-M. Basset, Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: Bridging the Gap through Surface Organometallic Chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 156–181.
- 11 X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo and F. Y. Lee, Immobilizing catalysts on porous materials, *Mater. Today*, 2006, **9**, 32–39.
- 12 J. R. H. Ross, in *Heterogeneous Catalysis*, Elsevier, 2012, pp. 47–64.
- 13 Q. Yang, Q. Xu and H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 4774–4808.

- 14 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri and H. Garcia, Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions, *Chem. - Eur. J.*, 2016, **22**, 8012–8024.
- 15 J. Liang, Z. Liang, R. Zou and Y. Zhao, Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1701139.
- 16 A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, Metal–organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 856.
- 17 R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. A. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang and H.-C. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 3042–3066.
- 18 K.-B. Wang, R. Bi, Z.-K. Wang, Y. Chu and H. Wu, Metal–organic frameworks with different spatial dimensions for supercapacitors, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3147–3167.
- 19 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines, *CrystEngComm*, 2012, **14**, 3001.
- 20 S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh and J. Reedijk, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013), *Pure Appl. Chem.*, 2013, **85**, 1715–1724.
- 21 L. MacGillivray, Ed., *Metal-organic frameworks: design and application*, Wiley, Hoboken, N.J, 2010.
- 22 J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 3–14.
- 23 A. Y. Robin and K. M. Fromm, Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coord. Chem. Rev.*, 2006, **250**, 2127–2157.
- 24 S. Kitagawa and R. Matsuda, Chemistry of coordination space of porous coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 2490–2509.
- 25 S. Kitagawa and M. Kondo, Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1998, **71**, 1739–1753.
- 26 S. Kitagawa and K. Uemura, Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 109.
- 27 S. Kitagawa, Future Porous Materials, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 514–516.

- 28 O. M. Yaghi and H. Li, Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10401–10402.
- 29 C. Janiak, Engineering coordination polymers towards applications, *Dalton Trans.*, 2003, 2781.
- 30 H.-L. Jiang, T. A. Makal and H.-C. Zhou, Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2232–2249.
- 31 C. I. Ezugwu, N. A. Kabir, M. Yusubov and F. Verpoort, Metal–organic frameworks containing N-heterocyclic carbenes and their precursors, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 188–210.
- 32 D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortés, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal–organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1257.
- 33 Q. Pang, B. Tu and Q. Li, Metal–organic frameworks with multicomponents in order, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **388**, 107–125.
- 34 M. J. Kalmutzki, N. Hanikel and O. M. Yaghi, Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs, *Sci. Adv.*, 2018, **4**, eaat9180.
- 35 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*, 2013, **341**, 1230444–1230444.
- 36 H. García, S. Navalón and Wiley-VCH, *Metal-Organic Frameworks Applications in Separations and Catalysis*, 2018.
- 37 M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpour, S. Jahani, A. Omid and M. Khatami, A review on metal-organic frameworks: Synthesis and applications, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2019, **118**, 401–425.
- 38 E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt and S. Wuttke, The Chemistry of Reticular Framework Nanoparticles: MOF, ZIF, and COF Materials, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, 1909062.
- 39 M. Y. Masoomi, A. Morsali and P. C. Junk, Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal–organic frameworks with high removal efficiency of Congo red, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 686–692.
- 40 E. Haque, N. A. Khan, J. H. Park and S. H. Jung, Synthesis of a Metal-Organic Framework Material, Iron Terephthalate, by Ultrasound, Microwave, and Conventional Electric Heating: A Kinetic Study, *Chem. - Eur. J.*, 2010, **16**, 1046–1052.

- 41 R. Singh and Geetanjali, in *Applications of Nanocomposite Materials in Drug Delivery*, Elsevier, 2018, pp. 605–617.
- 42 M. Giménez-Marqués, T. Hidalgo, C. Serre and P. Horcajada, Nanostructured metal–organic frameworks and their bio-related applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**, 342–360.
- 43 T. Ghanbari, F. Abnisa and W. M. A. Wan Daud, A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO<sub>2</sub> adsorption, *Sci. Total Environ.*, 2020, **707**, 135090.
- 44 Y.-J. Zhu and F. Chen, Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 6462–6555.
- 45 J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva and J. Rocha, Microwave-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks, *Dalton Trans*, 2011, **40**, 321–330.
- 46 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, *Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks*, 2019.
- 47 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch and H.-C. Zhou, Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5561–5593.
- 48 S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, Functional Porous Coordination Polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334–2375.
- 49 S. Bureekaew, S. Shimomura and S. Kitagawa, Chemistry and application of flexible porous coordination polymers, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2008, **9**, 014108.
- 50 Inamuddin, R. Boddula, M. I. Ahamed and A. M. Asiri, *Applications of metal-organic frameworks and their derived materials*, 2020.
- 51 N. Stock and S. Biswas, Synthesis of Metal–Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 933–969.
- 52 M. Du, C.-P. Li and J.-H. Guo, Unusual anion effect on the direction of three-dimensional (3-D) channel-like silver(I) coordination frameworks with isonicotinic acid N-oxide, *CrystEngComm*, 2009, **11**, 1536.
- 53 M. Zhong, L. Kong, N. Li, Y.-Y. Liu, J. Zhu and X.-H. Bu, Synthesis of MOF-derived nanostructures and their applications as anodes in lithium and sodium ion batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **388**, 172–201.
- 54 D. Banerjee, S. J. Kim and J. B. Parise, Lithium Based Metal–Organic Framework with Exceptional Stability, *Cryst. Growth Des.*, 2009, **9**, 2500–2503.
- 55 S. R. Batten, S. M. Neville and D. R. Turner, *Coordination polymers: design, analysis and application*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2009.

- 56 Z. Lin, A. M. Z. Slawin and R. E. Morris, Chiral Induction in the Ionothermal Synthesis of a 3-D Coordination Polymer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 4880–4881.
- 57 M. Du, C.-P. Li, C.-S. Liu and S.-M. Fang, Design and construction of coordination polymers with mixed-ligand synthetic strategy, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 1282–1305.
- 58 M.-L. Hu, M. Y. Masoomi and A. Morsali, Template strategies with MOFs, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **387**, 415–435.
- 59 A. Karmakar and A. J. L. Pombeiro, Recent advances in amide functionalized metal organic frameworks for heterogeneous catalytic applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **395**, 86–129.
- 60 X. Li, W. Ma, H. Li, Q. Zhang and H. Liu, Sulfur-functionalized metal-organic frameworks: Synthesis and applications as advanced adsorbents, *Coord. Chem. Rev.*, 2020, **408**, 213191.
- 61 S. M. Cohen, The Postsynthetic Renaissance in Porous Solids, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2855–2863.
- 62 L. R. MacGillivray and C. M. Lukehart, Eds., *Metal-organic framework materials*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2014.
- 63 S.-Y. Zhang, S. Jensen, K. Tan, L. Wojtas, M. Roveto, J. Cure, T. Thonhauser, Y. J. Chabal and M. J. Zaworotko, Modulation of Water Vapor Sorption by a Fourth-Generation Metal–Organic Material with a Rigid Framework and Self-Switching Pores, *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, **140**, 12545–12552.
- 64 W.-X. Zhang, P.-Q. Liao, R.-B. Lin, Y.-S. Wei, M.-H. Zeng and X.-M. Chen, Metal cluster-based functional porous coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **293–294**, 263–278.
- 65 S. Horike, S. Shimomura and S. Kitagawa, Soft porous crystals, *Nat. Chem.*, 2009, **1**, 695–704.
- 66 S. Takamizawa, in *Making Crystals by Design*, eds. D. Braga and F. Grepioni, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2006, pp. 315–339.
- 67 A. Corma, H. García and F. X. Llabrés i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4606–4655.
- 68 S. M. Cohen, Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 970–1000.
- 69 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 6011–6061.

- 70 C. Louis and O. Pluchery, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*, Imperial College Press; Distributed by World Scientific Pub. Co, London: Singapore; Hackensack, NJ, 2012.
- 71 M.-C. Daniel and D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293–346.
- 72 A. S. K. Hashmi, Gold-Catalyzed Organic Reactions, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 3180–3211.
- 73 R. Coquet, K. L. Howard and D. J. Willock, Theory and simulation in heterogeneous gold catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2046.
- 74 Z. Ma, Ed., *Heterogeneous gold catalysts and catalysis*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014.
- 75 A. S. K. Hashmi and G. J. Hutchings, Gold Catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, **45**, 7896–7936.
- 76 Ali Safaei, The effect of the averaged structural and energetic features on the cohesive energy of nanocrystals, *J. Nanoparticle Res.*, 2010, **12**, 759–776.
- 77 S. Alex and A. Tiwari, Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications—A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**, 1869–1894.
- 78 C. Wang and C. Yu, Detection of chemical pollutants in water using gold nanoparticles as sensors: a review, *Rev. Anal. Chem.*, 2013, **32**, 1–14.
- 79 L.-N. Ma, D.-J. Liu and Z.-X. Wang, Synthesis and Applications of Gold Nanoparticle Probes, *Chin. J. Anal. Chem.*, 2010, **38**, 1–7.
- 80 A. Guadie Assefa, A. Adugna Mesfin, M. Legesse Akele, A. Kokeb Alemu, B. R. Gangapuram, V. Guttena and M. Alle, Microwave-Assisted Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Olibanum Gum (*Boswellia serrate*) and its Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Hexacyanoferrate (III) by Sodium Borohydride, *J. Clust. Sci.*, 2017, **28**, 917–935.
- 81 C. Daruich De Souza, B. Ribeiro Nogueira and M. E. C. M. Rostelato, Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction, *J. Alloys Compd.*, 2019, **798**, 714–740.
- 82 M. Das, K. H. Shim, S. S. A. An and D. K. Yi, Review on gold nanoparticles and their applications, *Toxicol. Environ. Health Sci.*, 2011, **3**, 193–205.
- 83 Y. Hui, S. Zhang and W. Wang, Recent Progress in Catalytic Oxidative Transformations of Alcohols by Supported Gold Nanoparticles, *Adv. Synth. Catal.*, 2019, **361**, 2215–2235.

- 84 J. Shan and H. Tenhu, Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications, *Chem. Commun.*, 2007, 4580.
- 85 C. Rösler and R. A. Fischer, Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 199–217.
- 86 M. Pagliaro and M. Rossi, *The future of glycerol: new uses of a versatile raw material*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- 87 C.-H. (Clayton) Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan and G. Q. (Max) Lu, Chemoselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals, *Chem Soc Rev*, 2008, **37**, 527–549.
- 88 C. J. A. Mota, B. Peres Pinto and A. L. de Lima, in *Glycerol*, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 11–19.
- 89 M. Gupta and N. Kumar, Scope and opportunities of using glycerol as an energy source, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 4551–4556.
- 90 M. Ayoub and A. Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 2671–2686.
- 91 M. A. Medeiros, C. M. M. Leite and R. M. Lago, Use of glycerol by-product of biodiesel to produce an efficient dust suppressant, *Chem. Eng. J.*, 2012, **180**, 364–369.
- 92 P. U. Okoye, A. Z. Abdullah and B. H. Hameed, A review on recent developments and progress in the kinetics and deactivation of catalytic acetylation of glycerol—A byproduct of biodiesel, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2017, **74**, 387–401.
- 93 L. R. Kumar, S. K. Yellapu, R. D. Tyagi and X. Zhang, A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production, *Bioresour. Technol.*, 2019, **293**, 122155.
- 94 M. R. Monteiro, C. L. Kugelmeier, R. S. Pinheiro, M. O. Batalha and A. da Silva César, Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2018, **88**, 109–122.
- 95 Z. Gao, Y. Ma, Q. Wang, M. Zhang, J. Wang and Y. Liu, Effect of crude glycerol impurities on lipid preparation by *Rhodosporidium toruloides* yeast 32489, *Bioresour. Technol.*, 2016, **218**, 373–379.
- 96 C. A. G. Quispe, C. J. R. Coronado and J. A. Carvalho Jr., Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2013, **27**, 475–493.

- 97 S. Bagheri, N. M. Julkapli and W. A. Yehye, Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **41**, 113–127.
- 98 M. S. Ardi, M. K. Aroua and N. A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **42**, 1164–1173.
- 99 C. G. Chol, R. Dhabhai, A. K. Dalai and M. Reaney, Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses, *Fuel Process. Technol.*, 2018, **178**, 78–87.
- 100 M. Pagliaro and M. Rossi, *The future of glycerol*, RSC Pub, Cambridge, UK, 2nd ed., 2010.
- 101 P. U. Okoye and B. H. Hameed, Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **53**, 558–574.
- 102 P. U. Okoye, A. Longoria, P. J. Sebastian, S. Wang, S. Li and B. H. Hameed, A review on recent trends in reactor systems and azeotrope separation strategies for catalytic conversion of biodiesel-derived glycerol, *Sci. Total Environ.*, 2020, **719**, 134595.
- 103 A. G. Adeniyi and J. O. Ighalo, A review of steam reforming of glycerol, *Chem. Pap.*, 2019, **73**, 2619–2635.
- 104 D. Motta, F. J. S. Trujillo, N. Dimitratos, A. Villa and L. Prati, An investigation on AuPt and AuPt-Bi on granular carbon as catalysts for the oxidation of glycerol under continuous flow conditions, *Catal. Today*, 2018, **308**, 50–57.
- 105 C.-N. Fan, C.-H. Xu, C.-Q. Liu, Z.-Y. Huang, J.-Y. Liu and Z.-X. Ye, Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2012, **107**, 189–202.
- 106 A. Villa, G. M. Veith and L. Prati, Selective Oxidation of Glycerol under Acidic Conditions Using Gold Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 4499–4502.
- 107 J. Kowalska-Kus, A. Held, M. Frankowski and K. Nowinska, Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2017, **426**, 205–212.
- 108 S. Veluturla, N. Archana, D. Subba Rao, N. Hezil, I. S. Indraja and S. Spoorthi, Catalytic valorization of raw glycerol derived from biodiesel: a review, *Biofuels*, 2018, **9**, 305–314.
- 109 W. Johnson, W. F. Bergfeld, D. V. Belsito, R. A. Hill, C. D. Klaassen, D. C. Liebler, J. G. Marks, R. C. Shank, T. J. Slaga, P. W. Snyder and F. A. Andersen, Safety

- Assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid and its Salts, and Benzyl Benzoate, *Int. J. Toxicol.*, 2017, **36**, 5S-30S.
- 110 K. Utzat, A. A. Restrepo, R. K. Bohn and H. H. Michels, Conformational studies of benzyl alcohol and benzyl fluoride, *Int. J. Quantum Chem.*, 2004, **100**, 964–972.
- 111 B. J. Miller, H. G. Kjaergaard, K. Hattori, S. Ishiuchi and M. Fujii, The most stable conformer of benzyl alcohol, *Chem. Phys. Lett.*, 2008, **466**, 21–26.
- 112 Final Report on the Safety Assessment of Benzyl Alcohol, Benzoic Acid, and Sodium Benzoate, *Int. J. Toxicol.*, 2001, **20**, 23–50.
- 113 V. Mathan Raj, L. R. Ganapathy Subramanian, S. Thiyagarajan and V. Edwin Geo, Effects of minor addition of aliphatic (1-pentanol) and aromatic (benzyl alcohol) alcohols in Simarouba Glauca-diesel blend fuelled CI engine, *Fuel*, 2018, **234**, 934–943.
- 114 K. Sato, M. Aoki, J. Takagi, K. Zimmermann and R. Noyori, A Practical Method for Alcohol Oxidation with Aqueous Hydrogen Peroxide under Organic Solvent- and Halide-Free Conditions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1999, **72**, 2287–2306.
- 115 Y. Yu, B. Lu, X. Wang, J. Zhao, X. Wang and Q. Cai, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by biphasic catalysis, *Chem. Eng. J.*, 2010, **162**, 738–742.
- 116 S. E. Davis, M. S. Ide and R. J. Davis, Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles, *Green Chem*, 2013, **15**, 17–45.
- 117 M. Sankar, E. Nowicka, R. Tiruvalam, Q. He, S. H. Taylor, C. J. Kiely, D. Bethell, D. W. Knight and G. J. Hutchings, Controlling the Duality of the Mechanism in Liquid-Phase Oxidation of Benzyl Alcohol Catalysed by Supported Au–Pd Nanoparticles, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 6524–6532.
- 118 M. Alhumaimess, Z. Lin, W. Weng, N. Dimitratos, N. F. Dummer, S. H. Taylor, J. K. Bartley, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, Oxidation of Benzyl Alcohol by using Gold Nanoparticles Supported on Ceria Foam, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 125–131.
- 119 M. J. Ndolomingo and R. Meijboom, Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by tert-butyl hydroperoxide over  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported copper and gold nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **398**, 19–32.
- 120 Z. Weng, G. Liao, J. Wang and X. Jian, Selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide over reaction-controlled phase-transfer catalyst, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1493–1496.
- 121 N. T. Thao, N. T. Nhu and K.-S. Lin, Liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over sepiolite loaded chromium oxide catalysts, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2018, **83**, 10–22.

- 122 P. J. Miedziak, Q. He, J. K. Edwards, S. H. Taylor, D. W. Knight, B. Tarbit, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, Oxidation of benzyl alcohol using supported gold–palladium nanoparticles, *Catal. Today*, 2011, **163**, 47–54.
- 123 A. Farrokhi, M. Jafarpour and R. Najafzade, Phosphonate-based Metal Organic Frameworks as Robust Heterogeneous Catalysts for TBHP Oxidation of Benzylic Alcohols, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 1714–1721.
- 124 A. Santiago-Portillo, M. Cabrero-Antonino, M. Álvaro, S. Navalón and H. García, Tuning the Microenvironment of Gold Nanoparticles Encapsulated within MIL-101(Cr) for the Selective Oxidation of Alcohols with O<sub>2</sub>: Influence of the Amino Terephthalate Linker, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 9280–9286.

## **2 Síntese e Caracterização de MOFs**

## Índice

<b>2</b>	<b>Síntese e Caracterização de MOFs</b>	<b>39</b>
2.1	<i>Breve Contextualização</i>	41
2.2	<i>MOFs da Série MIL-n</i>	43
2.2.1	Métodos de Preparação	46
2.2.2	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR	46
2.2.3	Caracterização por Difração de Raios-X	47
2.2.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	48
2.3	<i>Série HKUST-n</i>	51
2.3.1	Métodos de preparação	52
2.3.2	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR	53
2.3.3	Caracterização por Difração de Raios-X de pós	54
2.3.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X:	55
2.4	<i>MOFs de Zr:</i>	57
2.4.1	Métodos de preparação do MOF-808:	59
2.4.2	Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR	59
2.4.3	Caracterização por Difração de Raios-X	60
2.4.4	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	61
	<i>Referências</i>	63

## 2.1 Breve Contextualização

As redes metalo-orgânicas (MOFs) são uma nova classe dos materiais porosos cristalinos e considerados como subclasse dos polímeros de coordenação porosos (PCPs), tendo ganho, nos últimos anos, uma especial atenção para o seu desenvolvimento.<sup>1</sup> Os MOFs representam um tipo de materiais híbridos inorgânicos que fazem a ponte entre as duas classes de materiais porosos (materiais inorgânicos e materiais à base de carbono).<sup>2</sup> Construídos a partir de iões metálicos ou grupos de iões metálicos (correntemente usando o conceito de unidades de construção secundária SBU's)<sup>3</sup> coordenados a ligandos orgânicos, que consistem em carboxilatos, ou aniões como fosfonatos, sulfonatos, compostos heterocíclicos e grupos funcionais azotados.<sup>4</sup> Quase todos os elementos da tabela periódica, desde metais alcalinoterrosos a elementos do bloco *p*, desde metais de transição a lantanídeos e actinídeos, podem ser utilizados na construção dos MOFs.<sup>5</sup> Possuindo elevada porosidade, estabilidade de poro, grandes áreas superficiais, elevado número de centros ativos, estes materiais apresentam elevado potencial para aplicação como armazenamento/separação de gás, catálise (como catalisadores ou como suporte para compostos orgânicos e inorgânicos), luminescência, medicina, captação de água, tratamento de águas residuais, sensores e condutividade protónica<sup>6</sup>, entre outros.

Desde a descoberta das primeiras estruturas de MOFs, variadas estruturas têm surgido, formando-se novas “famílias” ou séries de MOFs. A atribuição de nomes segue principalmente quatro aspetos padrão: composição material; função; estrutura; laboratório/instituição. Em geral, os MOFs de uma mesma família são frequentemente preparados seguindo-se o mesmo método de síntese, sendo esses MOFs designados com as mesmas siglas iniciais, diferindo entre si apenas pelos números acrescentados a essas siglas, de forma a distinguir-se as diferentes estruturas.<sup>7</sup>

A possibilidade de modificação estrutural dos MOFs é extremamente importante, pois poderá otimizar-se as suas propriedades e “desbloquear” novos potenciais e aplicações práticas mais específicas.<sup>8</sup> A funcionalização dos MOFs é conseguida maioritariamente através da modificação pré- ou pós-síntese (PSM) dos materiais de origem<sup>9</sup>. Desta forma, no presente trabalho, a funcionalização dos materiais sintetizados será relevante para testar a sua influência na estabilização de nanopartículas (NPs) de ouro (AuNPs) e possível aperfeiçoamento na sua aplicação como catalisadores heterogêneos.

O presente capítulo teve como foco principal a preparação de três famílias de polímeros de coordenação porosos: MIL-101(Cr), MOF-808(Zr) e HKUST-1(Cu). Estas famílias incluíram as estruturas dos materiais não funcionalizados e funcionalizados com grupos amina (-NH<sub>2</sub>) e tiol (-SH). Através da sua caracterização, investigou-se as suas características estruturais e morfológicas, comparando estas propriedades aquando da incorporação de diferentes grupos funcionais nas suas estruturas.

## 2.2 MOFs da Série MIL-*n*

Certamente há uma incalculável variedade de MOFs reportados, mas os MOFs da série MIL-*n* (que representam Materiais do Instituto Lavoisier, do inglês *Materials of Institute Lavoisier*) têm sido mais intrigantes do que outros devido às suas características peculiares, como cavidades de elevadas dimensões, alta estabilidade à humidade, baixo custo de produção.<sup>10</sup> Relatados pela primeira vez, em 2004, por Férey *et al.* o MOF MIL-100(Cr) torna-se o primeiro MOF da série MIL-*n*. Embora se tenham focado inicialmente na construção deste MOF recorrendo a complexos de Ferro(III), as primeiras publicações com esta família de MOFs teve por base complexos de Crómio(III) e a sua combinação com o ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (ou ácido trimésico (BTC)), em condições de síntese hidrotérmica, formando-se assim o primeiro exemplo de MOFs com paredes cristalinas, com um sistema de poros hierárquico único e com uma elevada área de superfície específica: o MIL-100(Cr)<sup>11</sup>. Posteriormente, o mesmo grupo de investigação sintetizou o MIL-101(Cr). Para isso, modificou o ligando usado na construção do anterior MIL-100, descobrindo-se assim que, quando o aglomerado octaédrico de Crómio(III) é ligado ao ácido tereftálico (1,4-dicarboxilbenzeno, BDC), forma-se, também, uma estrutura tridimensional, representada na Figura 2.1.<sup>12,13</sup>

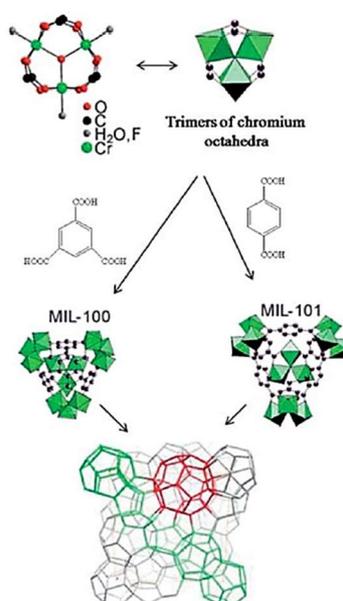


Figura 2.1: Representação estrutural do MIL-100(Cr) e do MIL-101(Cr). Adaptado da literatura<sup>13</sup>

Os MOFs da série MIL-*n* são os primeiros exemplos bem-sucedidos de uma estratégia baseada na utilização de catiões com maior grau de oxidação (>2+).<sup>14</sup> Foram então relatados diferentes MIL-*n* baseados em catiões trivalentes, nomeadamente,

crómio (III), vanádio(III) e ferro(III), tendo sido ampliada esta família de MOFs com o uso de elementos do bloco-p, tais como gálio(III), alumínio(III) ou índio(III). Estas estruturas abertas assemelham-se, também, em parte, à topologia zeólita, mas diferem na sua química de superfície, densidade e tamanho dos poros.<sup>15</sup>

Apesar da vasta gama de materiais pertencentes a esta série de MOFs, o foco do presente trabalho, em relação a esta mesma série, será apenas no MIL-101(Cr) e sua funcionalização com o grupo amina e com o grupo tiol. O MIL-101(Cr) com a composição química do monómero  $\{\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ ,  $n \sim 25$ , é um polímero de coordenação micro/mesoporoso de tereftalato de crómio(III).<sup>16</sup> A síntese deste polímero ocorre, geralmente, por método hidrotérmico, combinando-se um sal de crómio(III), como precursor metálico, o ácido tereftálico (BDC), como ligando orgânico e ácido fluorídrico, como modelador, em meio aquoso<sup>17</sup>. Neste material formam-se tetraedros a partir de aniões tereftalato e trímeros inorgânicos que consistem em três catiões de crómio(III)<sup>5</sup>, cuja coordenação destes iões metálicos pode ser considerada como octaédrica<sup>18</sup> ou pseudo-octaédrica.<sup>19</sup> Os vértices da estrutura, ocupados pelos catiões  $\text{Cr}^{3+}$ , estão acoplados entre si, ao centro, por um átomo  $\mu_3\text{-O}$  e cada ião metálico está ligado a dois ligandos tereftalato.<sup>20</sup> Logo, cada catião  $\text{Cr}^{3+}$  liga-se a 4 átomos de oxigénio provenientes dos ligandos bidentados dicarboxilatos. A esfera de coordenação em torno de cada átomo de crómio será, finalmente, preenchida um terço pelo fluor e dois terços por moléculas de solvente, neste caso  $\text{H}_2\text{O}$ <sup>10,19,20</sup>, formando-se assim uma estrutura octaédrica, Figura 2.2. A estrutura robusta do MIL-101(Cr), constituída por trímeros de crómio(III) interligados por moléculas do ácido tereftálico, dará origem a um “super-tetraedro” (ST) e, conseqüentemente, resulta numa estrutura cristalina rígida zeolítica do tipo MTN.<sup>10,13</sup>



Figura 2.2: Representação estrutural de uma unidade de construção secundária (SBU), do MIL-101(Cr). Adaptado da literatura<sup>21</sup>

O facto de se usar catiões metálicos com grau de oxidação superior ( $>2+$ ) possibilita a formação de um  $ST^{14}$  que, no caso do MIL-101, irá exibir 2 tipos de gaiolas mesoporosas esféricas com diâmetros de 29 e 34 Å, que estarão acessíveis através das correspondentes janelas microporosas (Figura 2.3). As gaiolas mais pequenas têm janelas pentagonais com uma abertura livre de 12 Å; as gaiolas maiores possuem janelas pentagonais e hexagonais com abertura livre de 14,7 Å por 16 Å.<sup>10,13,22,23</sup> É possível ainda a criação de CUS (*Coordinatively Unsaturated metal Sites*).

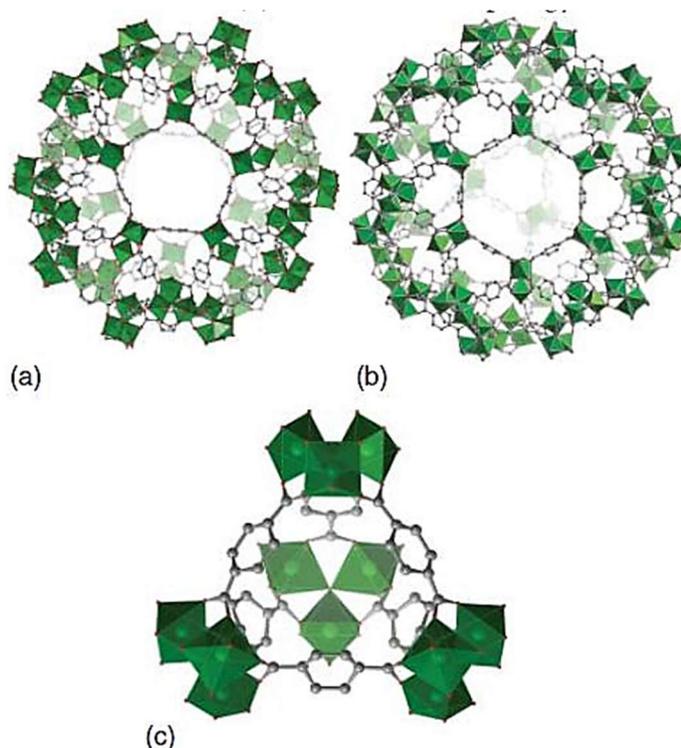


Figura 2.3: Estrutura dos poros do MIL-101(Cr) em (a) e (b): (a) gaiolas mesoporosas com janelas pentagonais e (b) gaiolas mesoporosas com janelas hexagonais; em (c) estrutura de um dos bordos do Super-tetraédro. Adaptado da literatura<sup>10,24</sup>

O MIL-101(Cr) é conhecido por possuir propriedades como alta estabilidade térmica e química, sendo também estável quando exposto ao ar, água e à maioria dos solventes orgânicos, quando sujeito a alta temperatura, em condições ácidas, podendo mesmo os seus CUS serem utilizados como ácidos de Lewis suaves e poderem fornecer sítios ativos com grupos funcionais ricos em eletrões.<sup>25</sup> Assim, devido a estas propriedades, o MIL-101(Cr) é conhecido por ser muito utilizado em catálise, comportando-se ele próprio como catalisador ou como suporte catalítico para NPs de metais nobres (Pd, Au, etc).<sup>26,27</sup>

## 2.2.1 Métodos de Preparação

Na síntese dos materiais da família do MIL-101(Cr), que incluem o MIL-101(Cr), o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e o SH-MIL-101(Cr), foi usado como precursor metálico o nitrato de crômio (III) e como ligando orgânico o ácido tereftálico. Posteriormente, a sua pós-funcionalização foi realizada com cistenamina, dando origem ao SH-MIL-101(Cr). Na preparação do MIL-101(Cr) com amina, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), foi realizada de raiz, o grupo funcional estava presente no ligando usado, sendo este o ácido 2-aminotereftálico. Os detalhes experimentais das demais sínteses, encontram-se descritos na seção experimental (Capítulo 6).

## 2.2.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR

Numa primeira fase todos os materiais foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. Na Figura 2.4 estão representados os espectros correspondentes ao MIL-101(Cr) (Figura 2.4(a)) e os respectivos materiais NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) Figura 2.4(b) e SH-MIL-101(Cr) Figura 2.4(c).

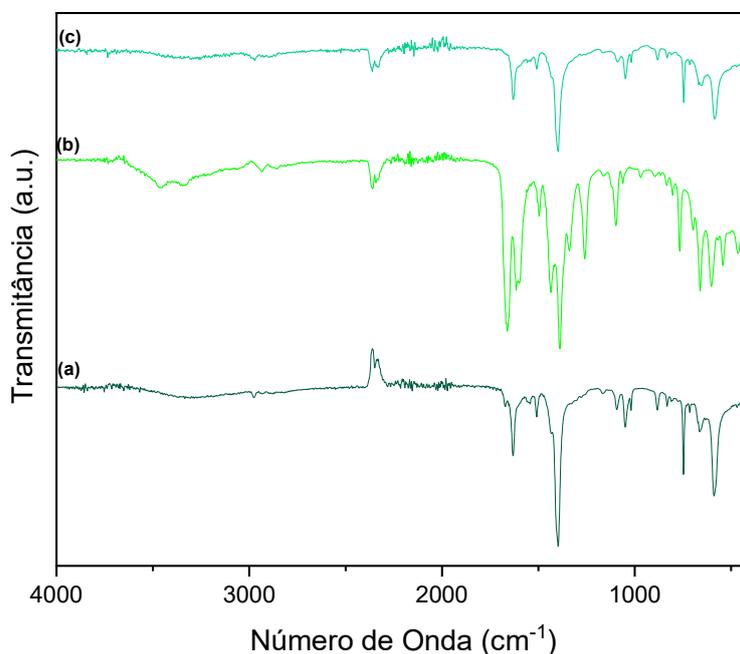


Figura 2.4: Espectros de Infravermelho do (a) MIL-101(Cr), (b) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), e (c) SH-MIL-101(Cr).

Relativamente aos três espectros, a maioria das bandas vibracionais que geralmente aparecem entre 600 cm<sup>-1</sup> e 1650 cm<sup>-1</sup> estão relacionadas com os modos vibracionais das ligações do ligando H<sub>2</sub>BDC e do seu anel aromático. No intervalo entre 750 cm<sup>-1</sup> e 1150 cm<sup>-1</sup> encontram-se as bandas vibracionais, de deformação, das ligações

C-H;<sup>17,28</sup> as banda a aproximadamente  $1397\text{ cm}^{-1}$  e  $1620\text{ cm}^{-1}$  são atribuída às bandas vibracionais simétricas das ligações C-O-C e C=O, respetivamente, pertencentes ao grupo carboxilato; e ainda as bandas vibracionais de estiramento das ligações aromáticas C=C aparecem a aproximadamente  $1508\text{ cm}^{-1}$ .<sup>17,28,29</sup> A banda que aparece por volta de  $587\text{ cm}^{-1}$  será resultante ao estiramento Cr-O, confirmando-se que efetivamente houve coordenação do metal com o ligando tereftalato.<sup>28,30</sup>

No que diz respeito às duas funcionalizações do MIL-101, cada um dos respetivos espectros terá bandas que lhes são características do grupo funcional. No espectro do  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , a duas bandas a  $3646\text{ cm}^{-1}$  e  $3345\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos amina. Enquanto que as duas bandas a  $1660\text{ cm}^{-1}$  e  $1340\text{ cm}^{-1}$  são concedidas, respetivamente, às vibrações de dobramento/flexão em tesoura da ligação N-H da amina primária e estiramento da ligação C-N.<sup>26,31</sup> A presença destas bandas é indicativo da presença dos grupos amina na estrutura do MIL-101(Cr).

O SH-MIL-101(Cr) foi preparado por método pós-síntese, usando cisteamina como promotor do grupo funcional tiol. As duas bandas do grupo funcional -SH, encontradas a  $2367\text{ cm}^{-1}$  (atribuída aos modos de estiramento das moléculas de cisteamina)<sup>32</sup> e a  $2345\text{ cm}^{-1}$ , são bastante fracas devido à agregação dos grupos mercapto (R-SH).<sup>33</sup> Estes resultados podem inferir a ocorrência da funcionalização do MIL-101(Cr) com grupos tiol.

### 2.2.3 Caracterização por Difração de Raios-X

A caracterização por difração de Raios-X de Pós (XRD) permite a determinação da estrutura cristalina de um material, seja ele um cristal único ou pó microcristalino, e a identificação das suas fases cristalinas. Todos os MOFs, apresentam as reflexões que irão corresponder aos planos existentes na estrutura do material, tendo cada espécie as reflexões características. Pode-se dizer que cada MOF terá a sua “impressão digital”, isto é, um difratograma que lhe será representativo. Na Figura 2.5 estão representados, de baixo para cima, os difratogramas relativos ao MIL-101(Cr),  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$  e para o SH-MIL-101(Cr).

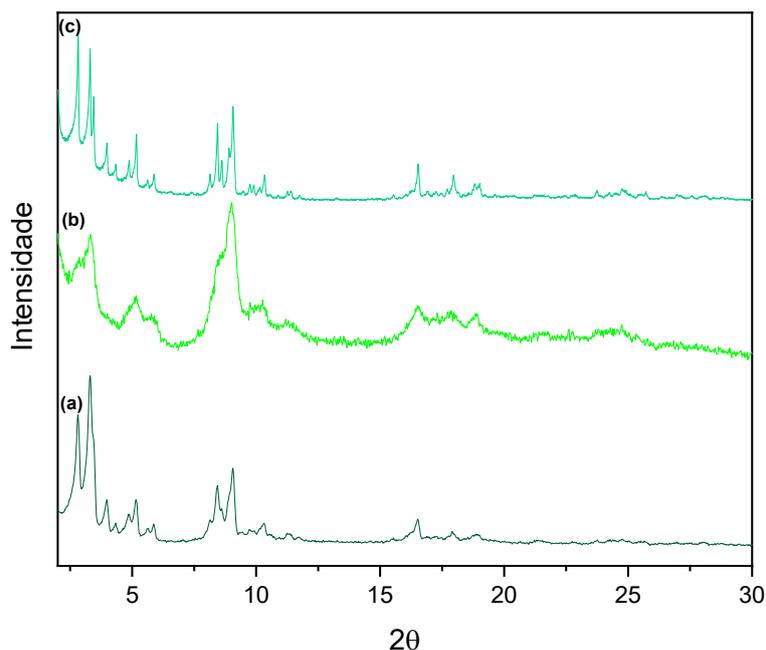


Figura 2.5: Padrões de difração de raios-X de pós das amostras (a) MIL-101(Cr), (b) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e (c) SH-MIL-101(Cr).

No difratograma do MIL-101(Cr) encontram-se reflexões características:  $2\theta = 2,86^\circ; 3,30^\circ; 3,99^\circ; 4,31^\circ; 5,19^\circ; 5,89^\circ; 8,45^\circ; 9,09^\circ$  e  $10,30^\circ$ , correspondendo, aos planos (202), (311), (400), (402), (333), (531), (606), (753), (666), respetivamente.<sup>34,35</sup> Analisando, por comparação, os respetivos materiais funcionalizados, é possível verificar que o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (Figura 2.5(b)) apresenta algumas das reflexões representativas do MIL-101(Cr); no entanto, o material funcionalizado sofreu uma diminuição de cristalinidade, apresentando picos menos bem definidos do que a estrutura não funcionalizada. Este resultado está de acordo com o reportado na literatura para este material.<sup>36</sup> Já o SH-MIL-101(Cr) manteve, em grande parte, as características do original MIL-101(Cr), indicando que durante o processo de pós-funcionalização, a estrutura primária global do MIL-101(Cr) como suporte foi preservada (Figura 2.5(c)).

## 2.2.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A microscopia eletrónica de varrimento com espectroscopia de dispersão de energia (SEM/EDS - *Scanning Electron Microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy*) permitiu comprovar que, de facto, o MIL-101(Cr) (Figura 2.6(a)) apresenta uma estrutura cristalina octaédrica, com partículas com tamanhos muito de acordo com a literatura.<sup>23</sup> No entanto, podem também observar-se a presença de algumas estruturas alongadas.

Estas últimas podem ter origem na tendência que do MIL-101(Cr) tem, muitas vezes, em se converter em fases termodinamicamente mais estáveis, originando assim estas estruturas alongadas, que poderão ser indicativas da presença de MIL-53(Cr), como impureza.<sup>22</sup>

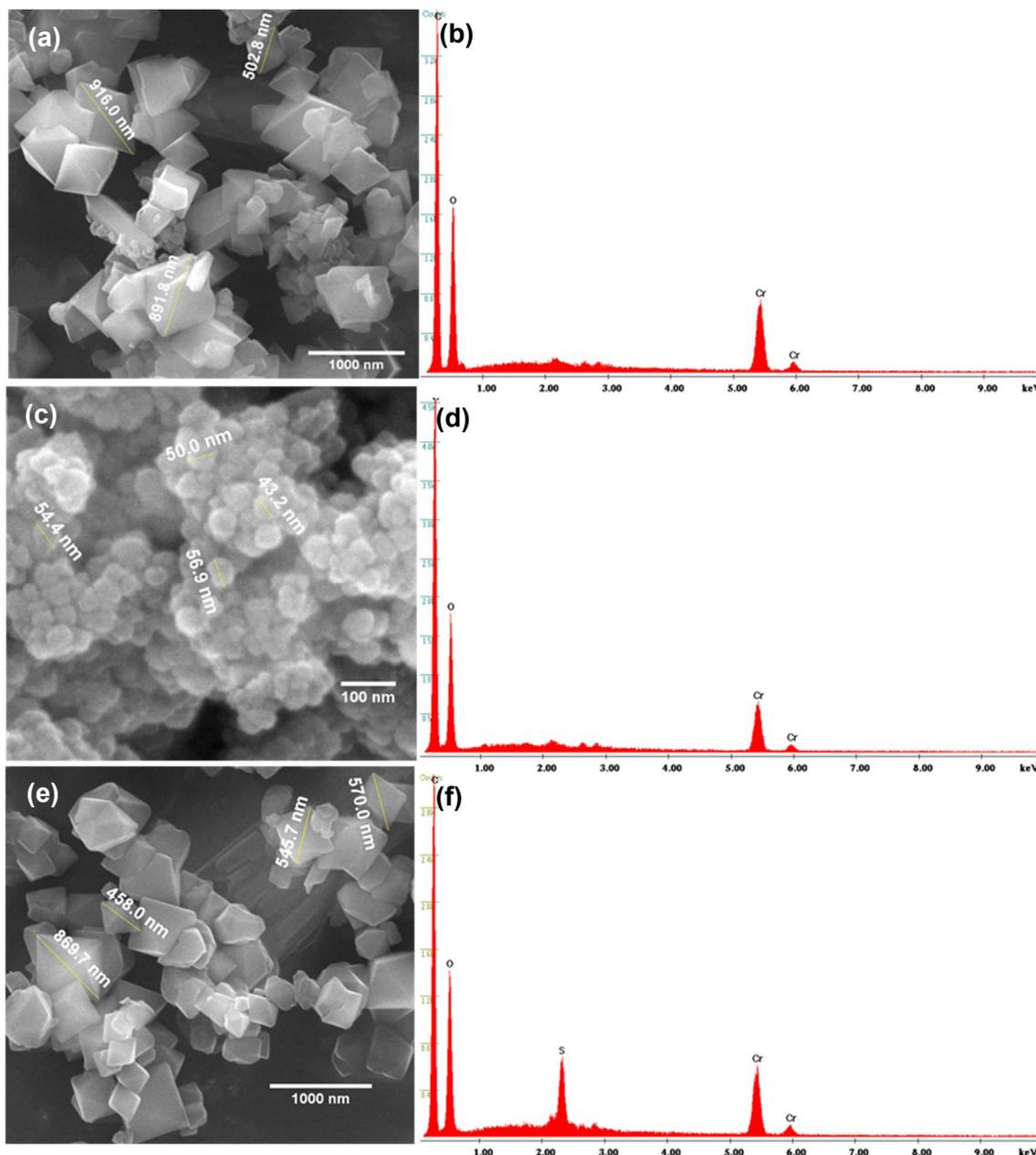


Figura 2.6: Micrografias de SEM do: (a)MIL-101(Cr); (c) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); e (e) SH-MIL-101(Cr); em (b), (d) e (f) estão representados os respetivos espetros de EDS de cada um dos materiais.

Na Figura 2.6(c) podemos comprovar que o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) apresenta uma morfologia menos cristalina que o MIL-101(Cr), como anteriormente já sugerido pelas análises de

XRD (Figura 2.5). Esta diminuição de cristalinidade observada para o  $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ , comparativamente com o  $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ , pode estar relacionada com a diminuição do tamanho de partícula devido ao método de preparação, usando-se o ligando já funcionalizado com o grupo amina. Todavia, e já teorizado anteriormente, o  $\text{SH-MIL-101}(\text{Cr})$  manteve, em grande parte, a estrutura cristalina e o tamanho de partícula da estrutura original do  $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ , uma vez que se aplicou um método pós-síntese na sua preparação. Os espetros de EDS dos vários materiais preparados indicam a presença de crómio na estrutura e, ainda, a presença de enxofre para o material funcionalizado  $\text{SH-MIL-101}(\text{Cr})$ . Curiosamente, a presença de azoto não é detetável para o material  $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$  por EDS.

## 2.3 Série HKUST-*n*

Em meados de 1999, na Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong Kong, Chiu *et al.* sintetizam um MOF baseado em catiões de cobre(II), como centros metálicos, e ácido trimésico como ligando orgânico.<sup>37</sup> HKUST-1 (*Hong Kong University of Science and Technology*),  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC = ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, ou ácido trimésico) e/ou MOF-199, são as três terminologias pelas quais poderá ser identificado este MOF.<sup>38</sup>

Desde a sua descoberta que se tornou num dos MOFs mais citados e estudados,<sup>39</sup> entre os MOFs baseados em cobre.<sup>40</sup> Este facto deveu-se às suas importantes características, nomeadamente pelo seu elevado volume de poros, elevada área superficial e estabilidade química e térmica (a cima de 240 °C), bem como pela possibilidade de coordenação através da presença de locais insaturados de Cu(II)<sup>41</sup>, e apresentar um método de síntese relativamente simples.<sup>40</sup> Estas propriedades são, também, a razão que fizeram do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  um dos primeiros MOFs a estar comercialmente disponível.<sup>42</sup>

O  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  trata-se de um polímero de coordenação microporoso robusto cujas unidades de construção secundárias (SBUs) são constituídas por dímeros de cobre (II), em que cada um dos catiões de cobre está ligado por quatro grupos funcionais carboxilato, provenientes das quatro moléculas do ácido trimésico (BTC).<sup>43</sup> A coordenação octaédrica em torno de cada ião de  $\text{Cu}^{2+}$  será completada com a ligação Cu-Cu (ligação relativamente curta, aproximadamente 2.628 Å<sup>37</sup>) e por uma molécula de solvente como a água;<sup>44</sup> que poderá ser removida por ativação térmica, sem que a estrutura do MOF perca a sua cristalinidade e porosidade, dando origem a locais de coordenação ativos insaturados (CUS).<sup>45,46</sup> As SBUs tem uma forma que se assemelha a uma *paddle-wheel* (PD), ou rodas de pás.<sup>40</sup> Este polímero de coordenação forma cristais cúbicos de face centrada que contêm um sistema tridimensional de grandes poros que, quando visto ao longo do eixo [100] formam um quadrado de 0,9 nm por 0,9 nm (ou 9 Å por 9 Å) (Figura 2.7).<sup>45,47</sup> No entanto, em muitos casos o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  resulta em cristais octaédricos devido a uma preferência por uma maior estabilidade da superfície [111]. A morfologia dos seus cristais pode ainda evoluir de octaedro (~ 1 µm) para octaedro truncado e cubico (tendo ambos tamanhos semelhantes ~ 2 µm).<sup>48</sup>

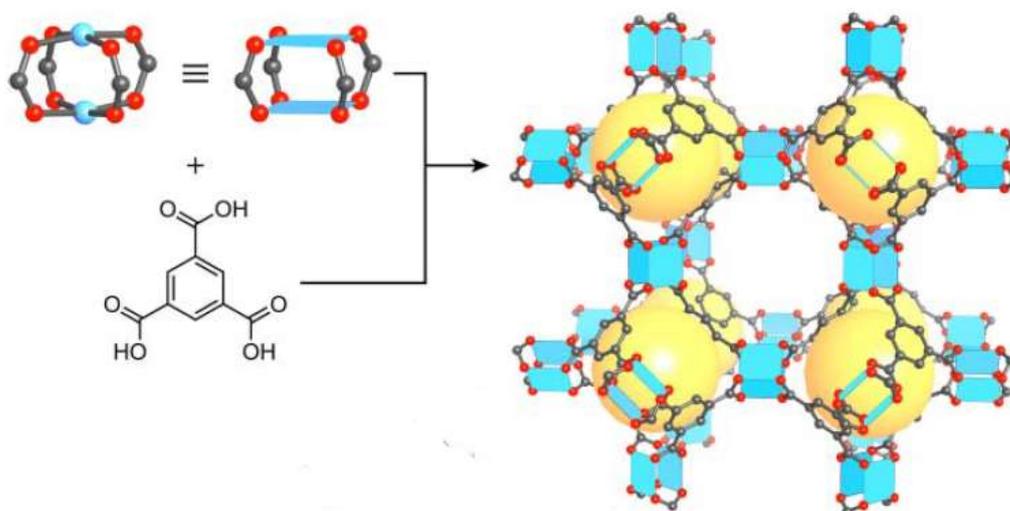


Figura 2.7: Estrutura Cristalina do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Esquema de formação da rede pela ligação das SBUs por ligandos trigonais tritópicos BTC. Cada poro cúbico grande é rodeado por quatro poros octaédricos mais pequenos. Os poros grandes têm janelas com geometria quadrada e formam um sistema de interseção de poros em 3 dimensões. Adaptado da literatura<sup>49</sup>

O  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  tem sido usado como catalisador heterogêneo, apresentando um caráter ácido, para uma vasta gama de reações em fase líquida, devido à combinação da série de propriedades, já referidas, desde a estabilidade química e térmica, elevada porosidade, volume de poro e área superficial, somada à elevada acidez de Lewis presente no interior da parede dos poros e à lábil coordenação que as moléculas de água apresentam, criando assim os CUS, que permitirão a entrada dos substratos e reagentes e sua afinidade no interior do poro. Estas características permitem, ainda, que este MOF seja usado como suporte para NPs de metais nobres, possibilitando um aumento da sua atividade, seletividade e recuperação.

### 2.3.1 Métodos de preparação

A estrutura dos MOFs dependem da natureza do ligando orgânico, do metal e/ou aglomerados contendo o metal, mas também vão depender da temperatura de reação, do pH do meio reacional, do solvente, pressão, etc. Variando algumas das condições de reação, mas mantendo os reagentes, o MOF poderá ter a mesma composição química e manter a topologia geral, conseguindo, porém, criar diferentes rearranjos estruturais que poderão promover um melhoramento da sua estabilidade estrutural. As estruturas de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  foram sintetizadas por dois métodos diferentes: um por síntese em autoclave ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -1) e o outro por uma síntese em balão ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -2). Os

detalhes seguidos no procedimento experimental da preparação destes MOFs encontram-se no Capítulo 6, seção experimental.

### 2.3.2 Caracterização por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR

Na Figura 2.8 são visíveis em ambos os espectros, (Figura 2.8(a) o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-1}$  e Figura 2.8(b) o  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ ), os picos característicos da sua estrutura. As bandas a  $1645\text{ cm}^{-1}$  e  $1557\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico das ligações  $-\text{COO}^-$  dos grupos carboxilato do ligando ( $\text{H}_3\text{BTC}$ ), enquanto que as bandas a  $1447\text{ cm}^{-1}$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$  são representativas das vibrações de estiramento simétrico das ligações  $-\text{COO}^-$ .<sup>39,50</sup>

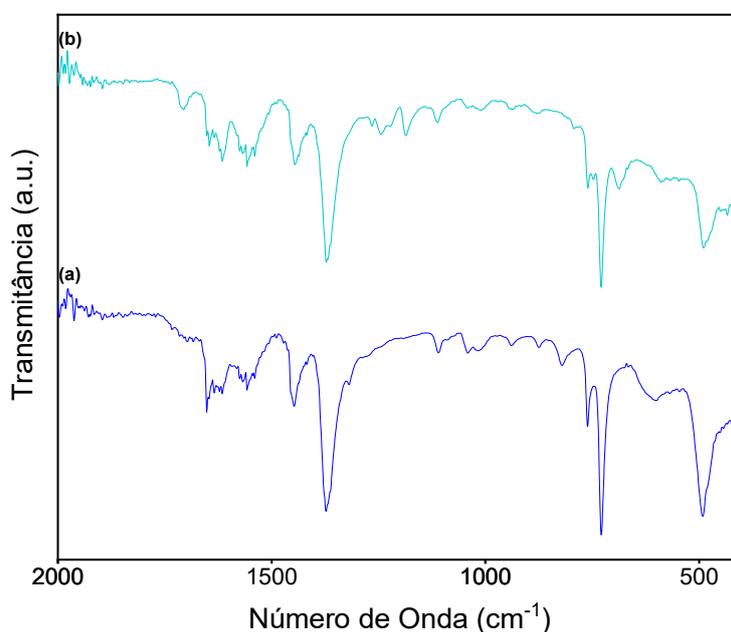


Figura 2.8: Espectros de Infravermelho do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-1}$  (a) e  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$  (b).

É plausível, ainda, atribuir a banda a  $1706\text{ cm}^{-1}$ , aos ligandos carboxilato, como um possível sinal da existência de uma coordenação do BTC para com os íons metálicos de  $\text{Cu}(\text{II})$ <sup>51</sup>; e as bandas a  $728\text{ cm}^{-1}$  e  $759\text{ cm}^{-1}$  a uma possível coordenação do Cu aos grupos do benzeno, que poderão ser consideradas como as bandas características de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ .<sup>52</sup> Comparando os dois espectros das duas amostras de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , estes apresentam as mesmas bandas, dando assim uma indicação que poderemos ter a mesma estrutura de MOF, apesar de se usarem sínteses diferentes.

### 2.3.3 Caracterização por Difração de Raios-X de pós

O XRD permite tirar conclusões sobre a estrutura do material e se a síntese usada para a preparação do mesmo foi ou não bem-sucedida. A análise de XRD foi realizada para cada uma das amostras preparadas por diferentes métodos de preparação. Os difratogramas apresentados na Figura 2.9 (a) e (b) são referentes aos materiais preparados,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -1 e  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -2, respetivamente.

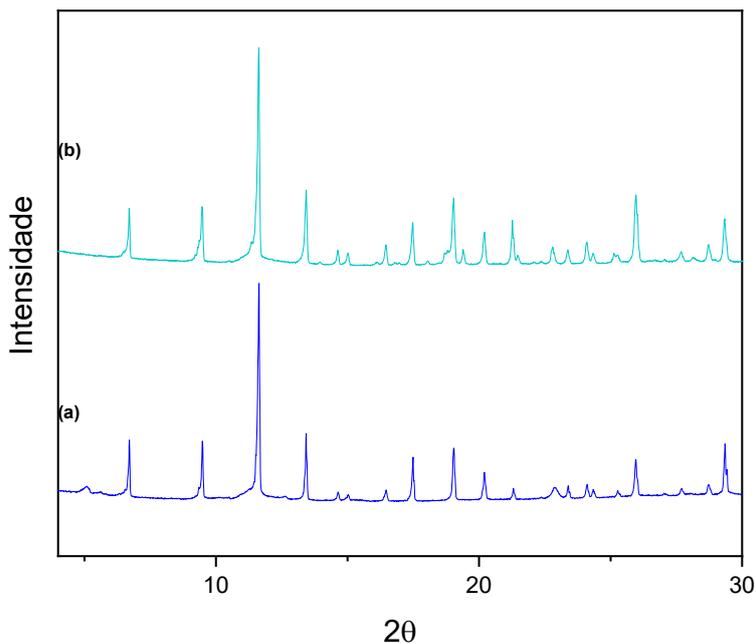


Figura 2.9: Padrões de difração de raios-X de pós das amostras  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (a),  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (b).

As reflexões a  $2\theta = 6,71^\circ$ ;  $9,48^\circ$ ;  $11,59^\circ$ ;  $13,45^\circ$ ;  $14,64^\circ$ ;  $15,01^\circ$ ;  $16,43^\circ$ ;  $17,46^\circ$ ;  $19,04^\circ$ ;  $20,23^\circ$  e  $21,38^\circ$  são representativos do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  correspondendo, respetivamente aos planos (200), (220), (222), (400), (331), (420), (422), (511), (440), (600) e (620).<sup>53,54</sup> Os dois materiais preparados apresentam picos de difração semelhantes entre si, mas também semelhantes aos reportados na literatura,<sup>53,54</sup> concluindo-se assim que ambos os métodos de síntese foram eficazes, resultando em dois materiais com a estrutura característica do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , e que apresentam elevada cristalinidade.

### 2.3.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X:

#### Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1:

A micrografia apresentada na Figura 2.10 apresenta partículas com diferentes tamanhos e diferentes morfologias. O Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> apresenta de forma mais regular estruturas que vão de octaédrico, octaédrico truncado e cúbica. Estas estruturas são também visualizadas na Figura 2.10 (marcada pela zona Z1). No entanto, pode observar-se a presença de partículas com morfologia mais esférica (marcadas pela zona Z2). A análise por EDS permitiu analisar os elementos químicos presentes nas duas zonas e foi possível constatar que ambas as zonas são formadas por Cu. No entanto, na aquisição das análises de SEM recorreu-se ao uso de um detetor de elétrons retrodifundidos, originando assim zonas de maior brilho, onde o peso molecular dos elementos presentes é maior. Desta forma, poderemos pensar que as partículas representadas pela zona Z2 terão maior conteúdo de Cu, do que as partículas na zona Z1. Em ambas as amostras também se observa a presença bastante forte do pico do carbono, visto que estas amostras são colocadas sob fita de carbono, e apresentando também o próprio MOF uma elevada quantidade de C. Assim, a análise de SEM da amostra Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 indica que a morfologia desta amostra não é uniforme.

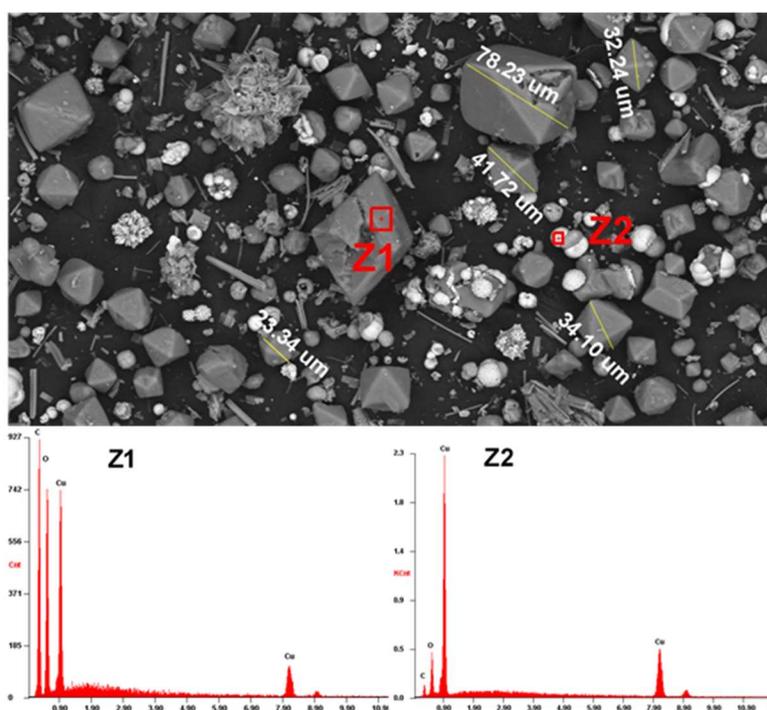


Figura 2.10: Micrografias de SEM do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 e espetros de EDS obtidos para a Zona Z1 e Z2.

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ :

A Figura 2.11 apresenta a micrografia obtida pela análise de SEM, utilizando também o detector de elétrons retrodifundidos. Pode assim, constatar-se que a morfologia desta amostra é mais uniforme, com partículas octaédricas, com uma luminosidade também uniforme, o que sugere a presença de uma uniformidade dos elementos que constituem estas partículas. A morfologia aqui encontrada para a amostra  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ , no que diz respeito ao tamanho das partículas e a sua forma, vão de encontro com o que está relatado na literatura.<sup>39</sup> A análise de EDS em duas zonas distintas da amostra (Z1 e Z2) também demonstra a presença dos mesmos elementos, com intensidade semelhantes para o Cu.

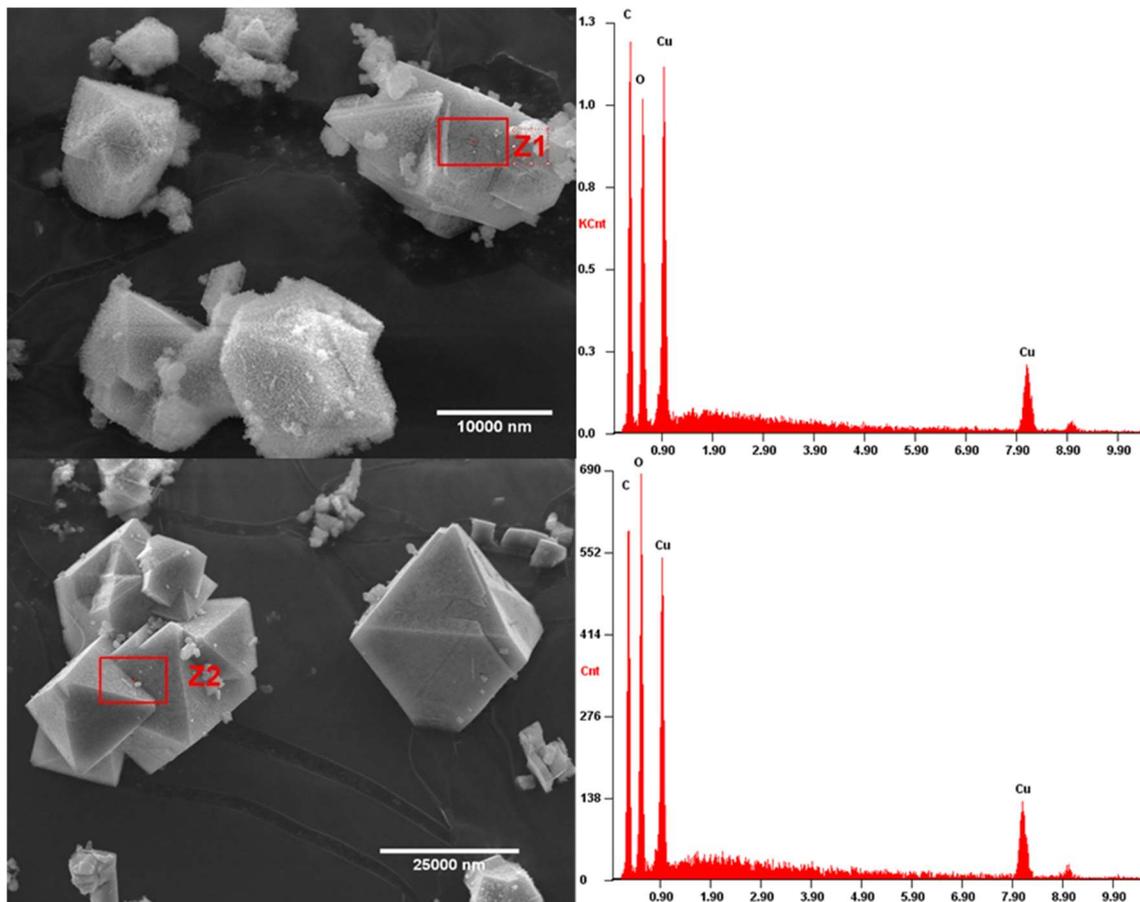


Figura 2.11: Micrografias de SEM do  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$  e espectros de EDS obtidos para as Zonas Z1 e Z2

## 2.4 MOFs de Zr:

Relatados pela primeira vez por Cavka *et al.* os MOFs à base de zircônio mostraram ser eficazes no armazenamento de gases, fabrico de supercapacitores, fotocatalise e catalise heterogênea, sensores, entrega de medicamentos e eletroquímica.<sup>55,56</sup> De um modo geral, os MOFs à base de Zr apresentam uma estabilidade excepcional quando comparados com a maioria dos conhecidos MOFs baseados em iões metálicos ou aglomerados.<sup>57</sup> Estes são conhecidos por possuírem boa estabilidade química (podem ser embebidos em muitos solventes orgânicos e soluções aquosas ácidas, sem sofrer danos significativos), mecânica, térmica (até 450 °C) e quando sujeitos a alta pressão retêm a sua estrutura cristalina. Esta elevada estabilidade será fruto do caráter covalente das ligações Zr-O<sup>56</sup> e elevado grau de conectividade dos aglomerados metálicos.<sup>57,58</sup> Adicionalmente, há uma versatilidade na esfera de coordenação dos centros metálicos de Zr e até à data foram já relatadas estruturas de MOF de Zr com 12, 10, 8 e 6 pontos de coordenação, o que leva à preparação de uma série de materiais com alta porosidade, incorporando diversos ligandos orgânicos, formando-se materiais com distintas aplicações.<sup>59</sup>

O UiO-66(Zr) foi o primeiro dos MOFs de zircônio a ser reportado na literatura. Quase uma década depois, Furukawa e Yaghi reportaram a preparação de um novo polímero de coordenação de Zr, denominando-o de MOF-808(Zr).<sup>60,61</sup> Este MOF surgiu como um material promissor, devido à sua distribuição de poros microscópicos.<sup>62,63</sup> O UiO-66(Zr) e o MOF-808(Zr) são constituídos pela mesma SBU, um aglomerado de Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>, ligados por ligações ditópicas BDC<sup>2-</sup> e tritópicas BTC<sup>3-</sup>, respetivamente. No caso do UiO-66 cada SBU é ligada por 12 grupos carboxilato de 12 ligandos BDC diferentes.<sup>64</sup> No entanto, no MOF-808 cada aglomerado é ligado por apenas seis 6 ligandos BTC.

O MOF-808(Zr) é sintetizado por síntese solvotérmica, utilizando-se tetracloreto de zircônio como ião metálico, ácido trimésico (H<sub>3</sub>BTC) como o ligando orgânico<sup>65</sup> e um ligando monodentado como modulador estrutural, geralmente um ácido monocarboxilato, como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, etc.<sup>63,66</sup> A reticulação de iões Zr<sup>4+</sup> e ligandos H<sub>3</sub>BTC (simetria *D*<sub>3h</sub>) leva à formação de SBUs antiprismáticas trigonais, que são então ligadas pelos iões do modelador (neste caso ácido acético), dando origem a uma estrutura cristalina octaédrica, com a fórmula geral [Zr<sub>6</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>4</sub>(BTC)<sub>2</sub>(HCOO)<sub>6</sub>].<sup>49,60</sup> Este polímero de coordenação poroso exhibe gaiolas tetraédricas com o diâmetro interno dos poros de 4,8 Å derivadas de tetraedros, onde

os vértices e as faces são formadas respetivamente pelas SBUs inorgânicas e pelos ligandos orgânicos BTC<sup>3-,67</sup> sendo a esfera de coordenação dos aglomerados de Zr completada pelos ligandos provenientes do modelador monodentado – o que explica o balanço das cargas.<sup>64,68</sup> Além disso, estas gaiolas tetraédricas partilham os seus vértices para formar uma gaiola, de maiores dimensões e com o diâmetro interno do poro de 18,4 Å (Figura 2.12).<sup>55</sup> Após a síntese, a estrutura do MOF poderá conter moléculas de água, ou de outro solvente, coordenadas aos centros metálicos de Zr. Assim como, se forem utilizados agentes moduladores durante a síntese, estes poderão permanecer ligados aos centros metálicos após a lavagem do material, sendo necessário aplicar um tratamento térmico e de vácuo para a remoção das mesmas.<sup>63</sup> Isto significa que se houver a remoção destas espécies mais lábeis, serão criados pontos livres para coordenação no centro metálico, ocorrendo assim a formação local de defeitos na estrutura do MOF-808(Zr), que poderão ser locais ativos para reações catalíticas.<sup>68</sup>

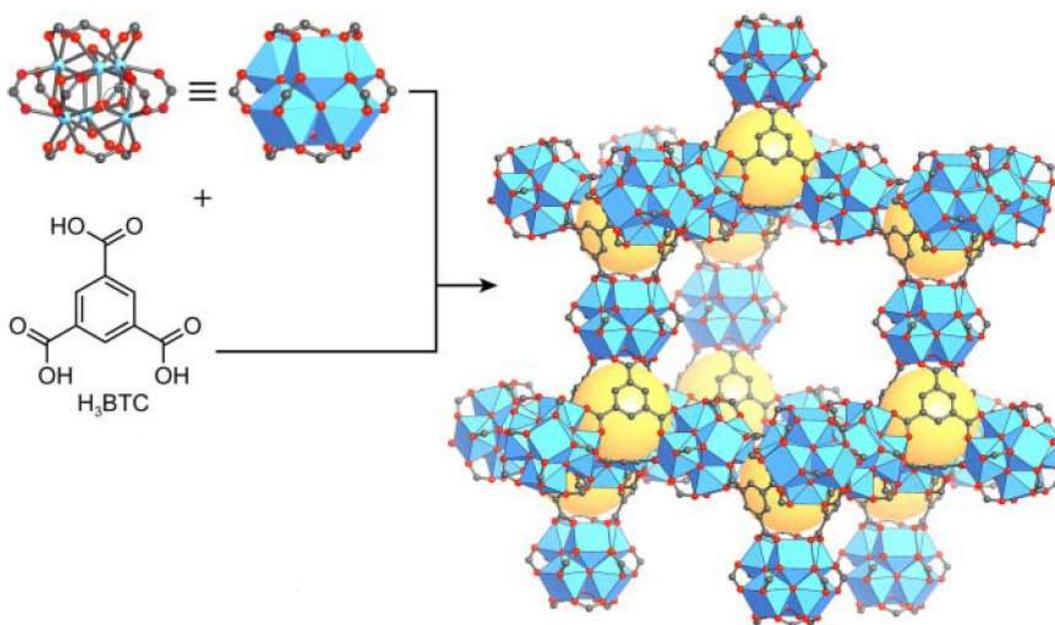


Figura 2.12: Estrutura cristalina do MOF-808(Zr). As SBUs trigonais anti-prismáticas de Zr estão ligadas por ligandos tritópicos BTC para formar unidades tetraédricas. Formação de gaiolas. Adaptado da literatura<sup>49</sup>

O MOF-808(Zr) é altamente estável e pode manter a sua estrutura, não só em meio aquoso, bem como em solução de HCL concentrado <sup>69</sup>. Para além disso, é também resistente a temperaturas até 250 °C.<sup>70</sup> Estas estruturas são ainda consideradas como amigas do ambiente devido à natureza não tóxica e biocompatibilidade dos iões de Zr.<sup>69</sup> O Zr é abundante na natureza e encontra-se em

todos os sistemas biológicos. A abundância e a baixa toxicidade do Zr favorecem ainda mais o desenvolvimento e aplicação de MOFs que incorporem este metal.<sup>71</sup>

Na sua maioria, senão na generalidade, os MOFs podem ser funcionalizados pré- e pós-síntese, com o intuito de melhorar as suas propriedades e/ou características. No caso do MOF-808(Zr), este pode também ser funcionalizado. No presente trabalho, investigou-se a funcionalização do MOF-808(Zr), com o objetivo em adicionar grupos funcionais que pudessem estabilizar a imobilização das AuNPs.

#### **2.4.1 Métodos de preparação do MOF-808:**

Na síntese do MOF-808(Zr), recorreu-se ao sal de cloreto de zircônio (IV) como percussor metálico, ao ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H<sub>3</sub>BTC) como ligando orgânico e a uma solução de ácido acético (em dimetilformamida) como modelador estrutural. Para as devidas funcionalizações com grupos tiol e amina usaram-se os ligandos ácido 4-mercaptobenzóico e ácido 4-aminobenzóico, respetivamente.

#### **2.4.2 Caracterização por Espetroscopia de Absorção na Região do Infravermelho: FTIR-ATR**

Os espectros de FTIR-ATR do MOF-808(Zr) e dos materiais funcionalizados NH<sub>2</sub>-MOF-808 e SH-MOF-808(Zr), são apresentados na Figura 2.13. Aqui estão presentes as bandas que lhes são características, correspondentes às vibrações do ligando e ainda bandas vibracionais correspondentes à coordenação do metal Zr com o ligando. É possível constatar que os espectros dos três materiais são bastante semelhantes.

Dado que na preparação do MOF-808(Zr) se usa o H<sub>3</sub>BTC como ligando orgânico, os espectros de infravermelhos dos três materiais apresentam bandas deste ligando<sup>72</sup>, nomeadamente, as bandas vibracionais de estiramento assimétrico (1621 cm<sup>-1</sup> e 1572 cm<sup>-1</sup>) e simétrico (1441 cm<sup>-1</sup> e 1376 cm<sup>-1</sup>) pertencentes ao grupo carboxílico (-COO).<sup>73</sup> Com número de onda de cerca de 654 cm<sup>-1</sup> e 447 cm<sup>-1</sup>, as bandas de absorção vibracional do Zr-O aparecem fortemente representadas, indicando que efetivamente ocorreu reação de coordenação entre os grupos carboxilo do H<sub>3</sub>BTC e os iões de zircônio.<sup>65,73</sup> Ainda a 2512cm<sup>-1</sup> e a 2550 cm<sup>-1</sup>, estão bandas atribuídas ao grupo tiol, mas muito disfarçadas.<sup>74</sup>

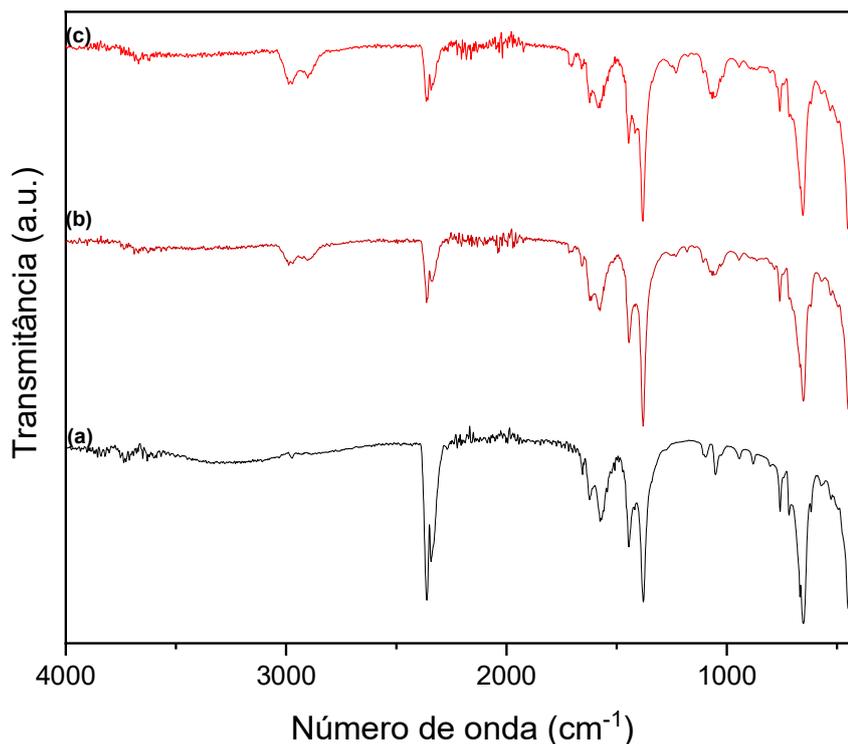


Figura 2.13: Espectros de Infravermelho do MOF-808(Zr) (a), e das estruturas funcionalizadas:  $\text{NH}_2$ -MOF-808(Zr) (b) e SH-MOF-808(Zr) (c).

### 2.4.3 Caracterização por Difração de Raios-X

A Figura 2.14 apresenta os difratogramas obtidos para o MOF-808(Zr) (a) e os materiais funcionalizados:  $\text{NH}_2$ -MOF-808(Zr) (b) e SH-MOF-808(Zr) (c). O perfil dos difratogramas é semelhante para os vários materiais, apresentando os materiais pós-funcionalizados as reflexões características do MOF-808(Zr), diferindo apenas ligeiramente na sua intensidade relativa. Isto deve-se provavelmente a uma pequena alteração da cristalinidade do material após a sua funcionalização. No entanto, os resultados sugerem que a estrutura dos materiais é mantida após a incorporação dos grupos funcionais.

O plano (111) do MOF-808(Zr) foi atribuída à reflexão de  $2\theta = 4,3^\circ$ . As reflexões a  $2\theta = 8,2^\circ$ ;  $8,6^\circ$ ;  $9,9^\circ$ ;  $10,9^\circ$ ;  $12,9^\circ$  e  $14,14^\circ$  são, também, considerados como reflexões características da estrutura do MOF-808(Zr), representando, respetivamente, os planos (3,1,1), (2,2,1), (4,0,0), (3,3,1), (4,2,2), (4,4,0).<sup>56</sup>

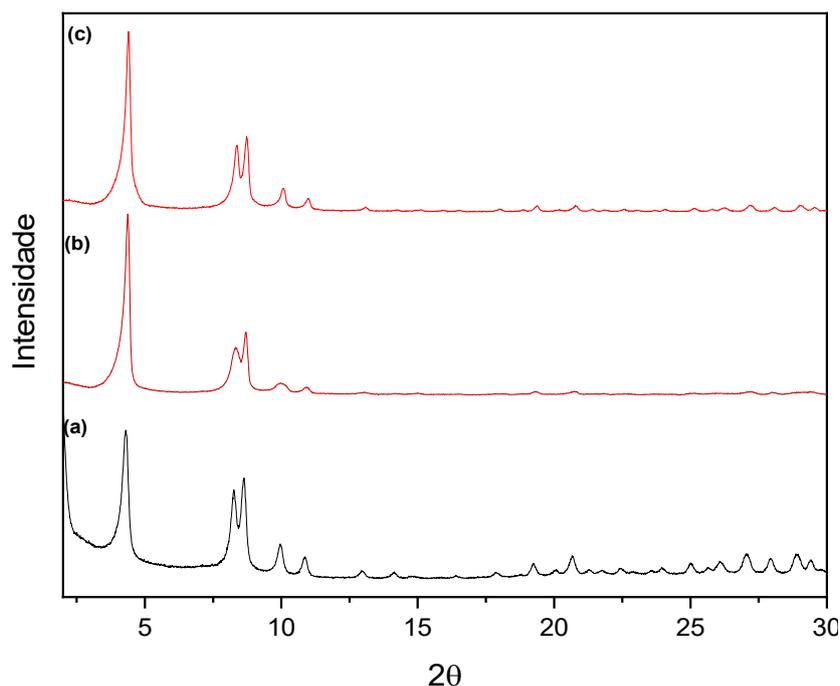


Figura 2.14: Difratogramas de raio-x de pós do MOF-808(Zr) (a) NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr) (b) e SH-MOF-808(Zr) (c).

#### 2.4.4 Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

O MOF-808(Zr) e os respetivos derivados, mostraram ser bastante sensíveis à caracterização por micrografia eletrónica, devido a radiação necessária durante este tipo de análise, tornando complicada a aquisição de imagens mais ampliadas, pois, quanto maior a energia do feixe mais sensíveis se tornaram as amostras deste MOF.

O MOF-808(Zr) tem uma estrutura octaédrica perfeita, Figura 2.15(a), mas apesar da sua elevada cristalinidade, estas estruturas apresentam tamanhos superiores aos apresentados na literatura, que rondam os 250 e 300 nm.<sup>70</sup> No entanto, estes tamanhos reduzem bastante após a funcionalização com os grupos tiol, Figura 2.15.(c), o que não se verifica após a funcionalização com os grupos amina, Figura 2.15.(b). Devido a esta sensibilidade apresentada por esta família de MOF-808(Zr) com o feixe de eletrões do SEM, será complicado inferir se o SH-MOF-808(Zr) perdeu alguma da sua estrutura octaédrica quando comparado com o MOF não funcionalizado. Devido ao tamanho reduzido das partículas de SH-MOF-808(Zr) foi necessária uma maior ampliação, logo uma energia de feixe incidente igualmente maior, contribuindo para uma maior dificuldade de visualização rigorosa das partículas. No entanto, é de esperar que a morfologia das partículas se mantivesse, uma vez que os difratogramas, tanto do NH<sub>2</sub>-

MOF-808(Zr) como do SH-MOF-808(Zr), mostraram que ambos apresentam a mesma estrutura do material base, quase sem perder cristalinidade (Figura 2.14).

Os espectros de EDS comprovam, no caso do SH-MOF-808(Zr), que efetivamente se encontra presente enxofre na estrutura. Não tendo sido possível observar o azoto para o NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr), uma vez que este elemento é mais difícil de detetar pelo EDS. Teria de haver uma quantidade excessiva de azoto na amostra para que este atinge-se o seu limite de deteção e fosse observado.

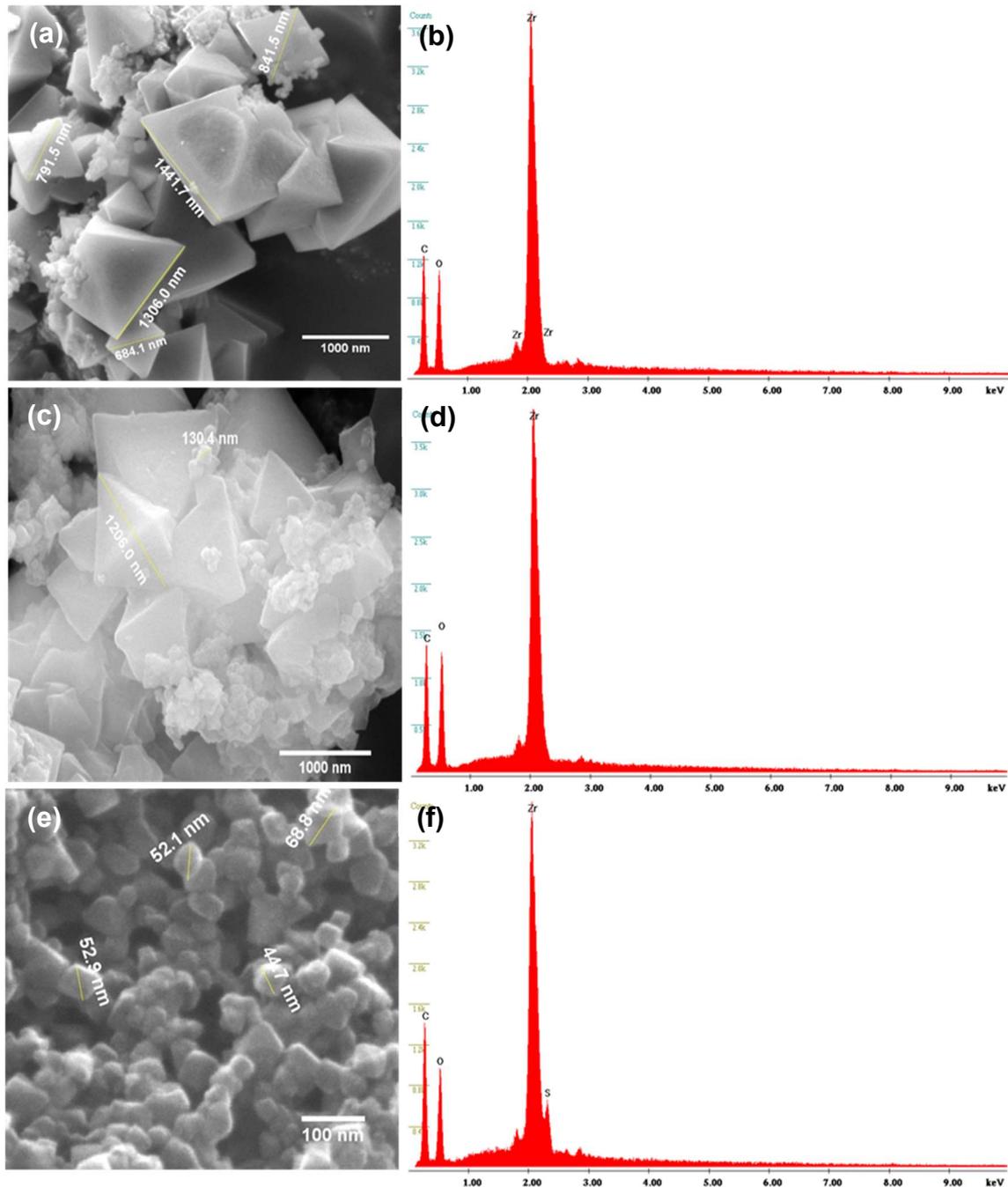


Figura 2.15: Micrografias de SEM do: (a) MOF-808(Zr); (c) NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr); (e) SH-MOF-808(Zr). (b), (d) e (f) respetivos espectros de EDS.

## Referências

- 1 H.-L. Jiang, T. A. Makal and H.-C. Zhou, Interpenetration control in metal–organic frameworks for functional applications, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, **257**, 2232–2249.
- 2 J. J. Perry IV, J. A. Perman and M. J. Zaworotko, Design and synthesis of metal–organic frameworks using metal–organic polyhedra as supermolecular building blocks, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 1400.
- 3 M. Y. Masoomi, A. Morsali and P. C. Junk, Rapid mechanochemical synthesis of two new Cd(II)-based metal–organic frameworks with high removal efficiency of Congo red, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 686–692.
- 4 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch and H.-C. Zhou, Tuning the structure and function of metal–organic frameworks via linker design, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 5561–5593.
- 5 Q.-R. Fang, T. A. Makal, M. D. Young and H.-C. Zhou, RECENT ADVANCES IN THE STUDY OF MESOPOROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORKS, *Comments Inorg. Chem.*, 2010, **31**, 165–195.
- 6 C.-C. Wang, X. Wang and W. Liu, The synthesis strategies and photocatalytic performances of TiO<sub>2</sub>/MOFs composites: A state-of-the-art review, *Chem. Eng. J.*, 2020, **391**, 123601.
- 7 Y. Wang, J. Yan, N. Wen, H. Xiong, S. Cai, Q. He, Y. Hu, D. Peng, Z. Liu and Y. Liu, Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery, *Biomaterials*, 2020, **230**, 119619.
- 8 T. Hu, Q. Jia, S. He, S. Shan, H. Su, Y. Zhi and L. He, Novel functionalized metal-organic framework MIL-101 adsorbent for capturing oxytetracycline, *J. Alloys Compd.*, 2017, **727**, 114–122.
- 9 M. Hartmann and M. Fischer, Amino-functionalized basic catalysts with MIL-101 structure, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 38–43.
- 10 G. Férey, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science*, 2005, **309**, 2040–2042.
- 11 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 6296–6301.
- 12 D. K. Panchariya, R. K. Rai, S. K. Singh and E. A. Kumar, Synthesis and Characterization of MIL-101 incorporated with Darco type Activated Charcoal, *Mater. Today Proc.*, 2017, **4**, 388–394.

- 13 S. Bhattacharjee, C. Chen and W.-S. Ahn, Chromium terephthalate metal–organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis, *RSC Adv*, 2014, **4**, 52500–52525.
- 14 H. García, S. Navalón and Wiley-VCH, *Metal-Organic Frameworks Applications in Separations and Catalysis*, 2018.
- 15 C. Janiak and J. K. Vieth, MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New J. Chem.*, 2010, **34**, 2366.
- 16 M. Wickenheisser, T. Paul and C. Janiak, Prospects of monolithic MIL-MOF@poly(NIPAM)HIPE composites as water sorption materials, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2016, **220**, 258–269.
- 17 M. Sheikh Alivand, N. H. M. Hossein Tehrani, M. Shafiei-alavijeh, A. Rashidi, M. Kooti, A. Pourreza and S. Fakhraie, Synthesis of a modified HF-free MIL-101(Cr) nanoadsorbent with enhanced H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2019, **7**, 102946.
- 18 Y. K. Hwang, D.-Y. Hong, J.-S. Chang, S. H. Jung, Y.-K. Seo, J. Kim, A. Vimont, M. Daturi, C. Serre and G. Férey, Amine Grafting on Coordinatively Unsaturated Metal Centers of MOFs: Consequences for Catalysis and Metal Encapsulation, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 4144–4148.
- 19 A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnert and S. Kaskel, Catalytic properties of MIL-101, *Chem. Commun.*, 2008, 4192.
- 20 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, J. R. Herance and H. Garcia, Metal organic frameworks as solid promoters for aerobic autoxidations, *Catal. Today*, 2018, **306**, 2–8.
- 21 L. R. MacGillivray and C. M. Lukehart, Eds., *Metal-organic framework materials*, Wiley, Chichester, West Sussex, 2014.
- 22 T. Devic and C. Serre, High valence 3p and transition metal based MOFs, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 6097–6115.
- 23 O. A. Kholdeeva, I. Y. Skobelev, I. D. Ivanchikova, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin and A. B. Sorokin, Hydrocarbon oxidation over Fe- and Cr-containing metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101—a comparative study, *Catal. Today*, 2014, **238**, 54–61.
- 24 S. Kaskel, Ed., *The chemistry of metal-organic frameworks: synthesis, characterization, and applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2016.

- 25 M. Han, Y. Li, Z. Gu, H. Shi, C. Chen, Q. Wang, H. Wan and G. Guan, Immobilization of thiol-functionalized ionic liquids onto the surface of MIL-101(Cr) frameworks by S Cr coordination bond for biodiesel production, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 2018, **553**, 593–600.
- 26 M. Saikia, V. Kaichev and L. Saikia, Gold nanoparticles supported on nanoscale amine-functionalized MIL-101(Cr) as a highly active catalyst for epoxidation of styrene, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 106856–106865.
- 27 J. Kim, S. Bhattacharjee, K.-E. Jeong, S.-Y. Jeong and W.-S. Ahn, Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101, *Chem. Commun.*, 2009, 3904.
- 28 N. A. A. Qasem, N. U. Qadir, R. Ben-Mansour and S. A. M. Said, Synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> breakthrough adsorption of a novel MWCNT/MIL-101(Cr) composite, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2017, **22**, 238–249.
- 29 X. Quan, Z. Sun, H. Meng, Y. Han, J. Wu, J. Xu, Y. Xu and X. Zhang, Surface functionalization of MIL-101(Cr) by aminated mesoporous silica and improved adsorption selectivity toward special metal ions, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 5384–5396.
- 30 A. Farisabadi, M. Moradi, S. Hajati, M. A. Kiani and J. P. Espinos, Controlled thermolysis of MIL-101(Fe, Cr) for synthesis of Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/porous carbon as negative electrode and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/porous carbon as positive electrode of supercapacitor, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **469**, 192–203.
- 31 J. Wang, X. Huang, H. Gao, A. Li and C. Wang, Construction of CNT@Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> hybrid composite for shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity, *Chem. Eng. J.*, 2018, **350**, 164–172.
- 32 S. Mortazavi, A. Abbasi, M. Masteri-Farahani and F. Farzaneh, Sulfonic Acid Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework for Catalytic Production of Acetals, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 7495–7501.
- 33 J. Zhang, Z. Xiong, C. Li and C. Wu, Exploring a thiol-functionalized MOF for elimination of lead and cadmium from aqueous solution, *J. Mol. Liq.*, 2016, **221**, 43–50.
- 34 F. Soltanolkotabi, M. R. Talaie, S. Aghamiri and S. Tangestaninejad, Introducing a dual-step procedure comprising microwave and electrical heating stages for the morphology-controlled synthesis of chromium-benzene dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO<sub>2</sub> adsorption, *J. Environ. Manage.*, 2019, **250**, 109416.

- 35 S. Kayal, B. Sun and A. Chakraborty, Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks), *Energy*, 2015, **91**, 772–781.
- 36 H. M. A. Hassan, M. A. Betiha, S. K. Mohamed, E. A. El-Sharkawy and E. A. Ahmed, Salen- Zr(IV) complex grafted into amine-tagged MIL-101(Cr) as a robust multifunctional catalyst for biodiesel production and organic transformation reactions, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **412**, 394–404.
- 37 S. S. Chui, A Chemically Functionalizable Nanoporous Material  $[\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ , *Science*, 1999, **283**, 1148–1150.
- 38 T. Khosravi, M. Omidkhah, S. Kaliaguine and D. Rodrigue, Amine-functionalized CuBTC/poly(ether-b-amide-6) (Pebax<sup>®</sup> MH 1657) mixed matrix membranes for  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  separation, *Can. J. Chem. Eng.*, 2017, **95**, 2024–2033.
- 39 N. Bhorla, G. Basina, J. Pokhrel, K. S. Kumar Reddy, S. Anastasiou, V. V. Balasubramanian, Y. F. AlWahedi and G. N. Karanikolos, Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal, *J. Hazard. Mater.*, 2020, **394**, 122565.
- 40 J. Kim, H.-Y. Cho and W.-S. Ahn, Synthesis and Adsorption/Catalytic Properties of the Metal Organic Framework CuBTC, *Catal. Surv. Asia*, 2012, **16**, 106–119.
- 41 S. Loera-Serna, M. A. Oliver-Tolentino, Ma. de Lourdes López-Núñez, A. Santana-Cruz, A. Guzmán-Vargas, R. Cabrera-Sierra, H. I. Beltrán and J. Flores, Electrochemical behavior of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  metal-organic framework: The effect of the method of synthesis, *J. Alloys Compd.*, 2012, **540**, 113–120.
- 42 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 43 S. Marx, W. Kleist and A. Baiker, Synthesis, structural properties, and catalytic behavior of Cu-BTC and mixed-linker Cu-BTC-PyDC in the oxidation of benzene derivatives, *J. Catal.*, 2011, **281**, 76–87.
- 44 N. Anbu and A. Dhakshinamoorthy,  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  catalyzed dehydrogenative coupling of dimethylphenylsilane with phenol and homocoupling of dimethylphenylsilane to disiloxane, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **490**, 430–435.
- 45 S. Bordiga, L. Regli, F. Bonino, E. Groppo, C. Lamberti, B. Xiao, P. S. Wheatley, R. E. Morris and A. Zecchina, Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 2676.

- 46 R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval, O. Lafon, J.-P. Amoureux, T. Loiseau and C. Volkringer, The Surprising Stability of  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  Metal–Organic Framework under Steam Flow at High Temperature, *Cryst. Growth Des.*, 2018, **18**, 6681–6693.
- 47 M. Rivera-Torrente, L. D. B. Mandemaker, M. Filez, G. Delen, B. Seoane, F. Meirer and B. M. Weckhuysen, Spectroscopy, microscopy, diffraction and scattering of archetypal MOFs: formation, metal sites in catalysis and thin films, *Chem. Soc. Rev.*, 2020, **49**, 6694–6732.
- 48 Y. Wang, Y. Lü, W. Zhan, Z. Xie, Q. Kuang and L. Zheng, Synthesis of porous  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$  cages using Cu-based metal–organic frameworks as templates and their gas-sensing properties, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12796–12803.
- 49 O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, C. S. Diercks and WILEY-VCH, *Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks*, 2019.
- 50 A. Yang, P. Li and J. Zhong, Facile preparation of low-cost HKUST-1 with lattice vacancies and high-efficiency adsorption for uranium, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10320–10325.
- 51 L. Ge, W. Zhou, V. Rudolph and Z. Zhu, Mixed matrix membranes incorporated with size-reduced Cu-BTC for improved gas separation, *J. Mater. Chem. A*, 2013, **1**, 6350.
- 52 N. A. A. Sani, W. J. Lau and A. F. Ismail, Polyphenylsulfone-based solvent resistant nanofiltration (SRNF) membrane incorporated with copper-1,3,5-benzenetricarboxylate (Cu-BTC) nanoparticles for methanol separation, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 13000–13010.
- 53 K. Schlichte, T. Kratzke and S. Kaskel, Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **73**, 81–88.
- 54 Z.-Q. Li, L.-G. Qiu, T. Xu, Y. Wu, W. Wang, Z.-Y. Wu and X. Jiang, Ultrasonic synthesis of the microporous metal–organic framework  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method, *Mater. Lett.*, 2009, **63**, 78–80.
- 55 G. Fu, B. Bueken and D. De Vos, Zr-Metal-Organic Framework Catalysts for Oxidative Desulfurization and Their Improvement by Postsynthetic Ligand Exchange, *Small Methods*, 2018, **2**, 1800203.
- 56 C. Ardila-Suárez, J. Rodríguez-Pereira, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on its thermal stability, and structural and surface properties, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 1407–1415.

- 57 M. Taddei, When defects turn into virtues: The curious case of zirconium-based metal-organic frameworks, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **343**, 1–24.
- 58 Z. Chen, S. L. Hanna, L. R. Redfern, D. Alezi, T. Islamoglu and O. K. Farha, Reticular chemistry in the rational synthesis of functional zirconium cluster-based MOFs, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **386**, 32–49.
- 59 S. Rojas-Buzo, P. García-García and A. Corma, Zr-MOF-808@MCM-41 catalyzed phosgene-free synthesis of polyurethane precursors, *Catal. Sci. Technol.*, 2019, **9**, 146–156.
- 60 H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 4369–4381.
- 61 W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P. D. Southon, V. K. Peterson and D. M. D’Alessandro, Tuning pore size in a zirconium–tricarboxylate metal–organic framework, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 6530–6533.
- 62 Y. Liu, R. C. Klet, J. T. Hupp and O. Farha, Probing the correlations between the defects in metal–organic frameworks and their catalytic activity by an epoxide ring-opening reaction, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7806–7809.
- 63 C. Ardila-Suárez, S. Perez-Beltran, G. E. Ramírez-Caballero and P. B. Balbuena, Enhanced acidity of defective MOF-808: effects of the activation process and missing linker defects, *Catal. Sci. Technol.*, 2018, **8**, 847–857.
- 64 I. Nath, J. Chakraborty and F. Verpoort, Metal organic frameworks mimicking natural enzymes: a structural and functional analogy, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 4127–4170.
- 65 J. Xu, J. Liu, Z. Li, X. Wang, Y. Xu, S. Chen and Z. Wang, Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 4092–4099.
- 66 C. Ardila-Suárez, D. R. Molina V., H. Alem, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, Synthesis of ordered microporous/macroporous MOF-808 through modulator-induced defect-formation, and surfactant self-assembly strategies, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 12591–12604.
- 67 C. Ardila-Suárez, A. M. Díaz-Lasprilla, L. A. Díaz-Vaca, P. B. Balbuena, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, Synthesis, characterization, and post-synthetic modification of a micro/mesoporous zirconium–tricarboxylate metal–organic framework: towards the addition of acid active sites, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 3014–3030.

- 68 Y. Gu, G. Ye, W. Xu, W. Zhou and Y. Sun, Creation of Active Sites in MOF-808(Zr) by a Facile Route for Oxidative Desulfurization of Model Diesel Oil, *ChemistrySelect*, 2020, **5**, 244–251.
- 69 Z.-J. Lin, H.-Q. Zheng, J. Chen, W.-E. Zhuang, Y.-X. Lin, J.-W. Su, Y.-B. Huang and R. Cao, Encapsulation of Phosphotungstic Acid into Metal–Organic Frameworks with Tunable Window Sizes: Screening of PTA@MOF Catalysts for Efficient Oxidative Desulfurization, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13009–13019.
- 70 S.-Y. Moon, Y. Liu, J. T. Hupp and O. K. Farha, Instantaneous Hydrolysis of Nerve-Agent Simulants with a Six-Connected Zirconium-Based Metal-Organic Framework, *Angew. Chem.*, 2015, **127**, 6899–6903.
- 71 Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li and H.-C. Zhou, Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 2327–2367.
- 72 K. Xuan, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao and F. Xiao, Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol, *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 553–566.
- 73 J. Mu, J. Liu, Z. Ran, M. Arif, M. Gao, C. Wang and S. Ji, Critical Role of CUS in the Au/MOF-808(Zr) Catalyst for Reaction of CO<sub>2</sub> with Amine/H<sub>2</sub> via *N*-Methylation and *N*-Formylation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 6543–6555.
- 74 L. Fu, S. Wang, G. Lin, L. Zhang, Q. Liu, J. Fang, C. Wei and G. Liu, Post-functionalization of UiO-66-NH<sub>2</sub> by 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **368**, 42–51.



## **3 Materiais Compósitos**

## Índice

<b>3</b>	<b> Materiais Compósitos</b>	<b>71</b>
3.1	<i>Síntese e caracterização de materiais compósitos baseados em AuNPs@MOFs</i>	
	73	
3.2	<i>Síntese de AuNPs@MOF</i>	76
3.3	<i>Caracterização dos Materiais Compósitos AuNPs@MOF</i>	77
3.3.1	AuNPs@MIL-101(Cr)	78
3.3.2	AuNPs@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	81
3.3.3	AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	84
3.3.4	AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -1	87
3.3.5	AuNPs@Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2	91
3.3.6	AuNPs@MOF-808-(Zr)	93
3.3.7	AuNPs@NH <sub>2</sub> -MOF-808(Zr)	96
3.3.8	AuNPs@SH-MOF-808(Zr)	99
3.3.9	Analises por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente	102
3.4	<i>Breve conclusão</i>	103
	<i>Referências:</i>	104

### 3.1 Síntese e caracterização de materiais compósitos baseados em AuNPs@MOFs

Um dos grandes focos do presente trabalho passa pela preparação de materiais compósitos baseados em nanopartículas de ouro (AuNPs), suportadas em redes metalo-orgânicas (MOFs). Como o próprio nome indica um material compósito, ou material composto, são materiais formados pela união de 2 ou mais materiais com o objetivo de se obter um produto de maior qualidade, incorporando novas e variadas propriedades.<sup>1</sup>

Sexto elemento do Grupo 11 da tabela periódica, o ouro é um metal de transição do bloco *d*; com massa molar de aproximadamente  $196,9665 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estrutura cúbica de face centrada, densidade  $19,32 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  e ponto de fusão 1337 K. O ouro possui uma combinação única de propriedades físicas e químicas tanto no estado macroscópico como no estado microscópico.<sup>2,3</sup>

O ouro, à macroescala, é considerado como um dos metais mais estáveis e menos reativos.<sup>4,5</sup> No entanto, quando o seu tamanho é reduzido à escala nanométrica este irá apresentar diferentes propriedades químicas e físicas.<sup>3,6</sup> Nanopartículas (NPs) entre 1-100 nm podem ser consideradas como ponte entre o tamanho molecular e o macroscópico<sup>7</sup> e as propriedades físicas resultantes não são nem as do ouro metálico (*bulk*), nem as dos compostos moleculares, mas dependem fortemente do tamanho da partícula, da distância entre partículas, da natureza do invólucro orgânico ou suporte das partículas, e da forma final dessas nanopartículas.<sup>8</sup> Entre as diferentes NPs, as nanopartículas de ouro (AuNPs) são consideradas as mais estáveis à escala nanométrica.<sup>9</sup>

Recentemente, a preparação de AuNPs com tamanhos e formas diferentes tem atraído uma enorme atenção devido à sua vasta gama de aplicações, particularmente em catálise. A atividade catalítica do ouro está diretamente relacionada com a dimensão das partículas e é apenas observada à escala nanométrica, mas não à escala micrométrica. Os catalisadores de ouro são ativos em condições suaves, mesmo à temperatura ambiente ou a menores temperaturas.<sup>10</sup>

As AuNPs são termodinamicamente instáveis, tendo uma tendência inevitável para se agregar, depositando-se como agregados de ouro.<sup>11</sup> De forma a controlar-se o tamanho e a forma das AuNPs, são usados agentes estabilizadores comuns, que incluem tióis, citratos, surfactantes, polímeros, e diferentes tipos de ligandos

quelantes.<sup>12</sup> Contudo, para obter uma boa dispersão das AuNPs com superfícies limpas (sem o uso de agentes protetores da sua superfície), usam-se estratégias de confinamento das AuNPs no interior de materiais porosos, por exemplo, sílica porosa, zeólitos e materiais de carbono. Este fenómeno é primordial para a aplicação das AuNPs de pequenas dimensões em catálise.<sup>11</sup> Atualmente, um dos materiais porosos mais atrativos para ser usado como suporte das AuNPs são as redes metalo-orgânicas (MOFs).<sup>13</sup>

Os MOFs são polímeros de coordenação porosos com uma estrutura híbrida; com uma combinação dos centros metálicos e de ligandos orgânicos que conduz à formação de redes 3D, com elevado volume de poros e grandes áreas de superfície específica<sup>14</sup>. Os MOFs ainda apresentam propriedades características como a elevada estabilidade térmica, química e física, muitos deles apresentam flexibilidade estrutural e ainda permitem modificações estruturais dependendo da função pela qual será estruturado.<sup>15,16</sup> Em resultado disto, os MOFs exibem a possibilidade de estabilizar vários tipos de NPs dentro dos seus poros. A acessibilidade e estabilização das NPs incorporadas são proporcionadas pela alta porosidade dos MOFs.<sup>17</sup> Por conseguinte, os compósitos ou sistemas NPs@MOFs são especialmente interessantes para aplicações na área de catálise heterogênea, uma vez que estes sistemas promovem a estabilização e heterogeneização das NPs como centros ativos catalíticos.<sup>13</sup>

Embora tenha sido investigada uma grande variedade de estratégias de síntese para preparação de materiais compósitos baseados em AuNPs e redes metalo-orgânicas, até à data, foram classificados em três categorias: a abordagem "ship-in-a-bottle", a abordagem "bottle around-ship", e a abordagem "one-pot" Figura 3.1.,<sup>18</sup>

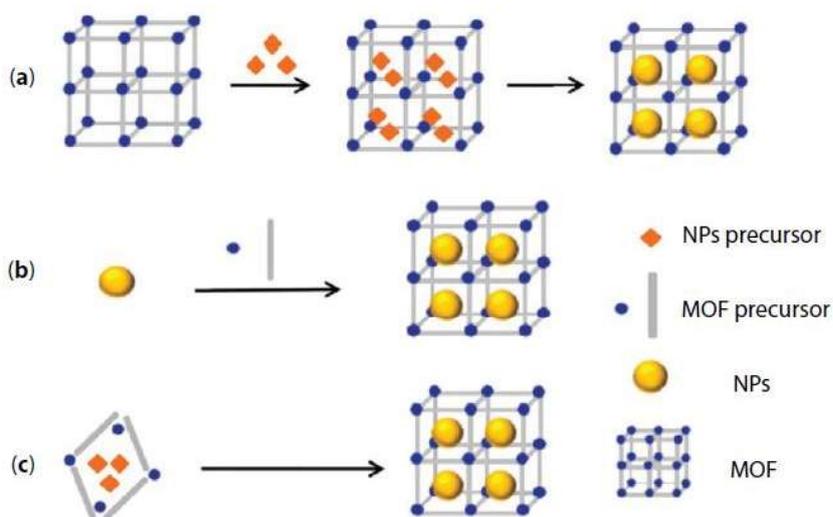


Figura 3.1: Diferentes abordagens para a preparação de materiais compósitos AuNP@MOF: (a) a abordagem "ship-in-a-bottle", (b) abordagem "bottle-around-ship", (c) abordagem "one-pot". Adaptado da Literatura<sup>18</sup>

Dado que a atividade catalítica do ouro depende do tamanho da sua partícula, sendo que tamanhos menores favorecem a sua atividade catalítica, em concreto no presente trabalho, o objetivo passa pela estabilização das AuNPs, para futuramente serem aplicadas em catálise. Desta forma, a opção mais viável foi a escolha da estratégia “ship-in-a-bottle”, onde se espera que a incorporação das AuNPs na matriz do MOF ocorra, evitando-se a formação de aglomerados de AuNPs, e promovendo uma dispersão uniforme das AuNPs na estrutura dos MOFs.<sup>13</sup>

A síntese dos compósitos AuNPs@MOFs são realizadas em dois passos, passando em primeiro lugar pela introdução do precursor de ouro na presença da estrutura do MOF, previamente preparada e caracterizada, podendo ser usadas vias como infiltração por solução, deposição por vapor ou infiltração de vapores e moagem sólida. No segundo passo segue-se a redução dos íons metálicos de Au.<sup>5,11,17</sup>

Tradicionalmente como precursores de ouro para a preparação das AuNPs são usados sais de ouro, tais como  $\text{Me}_2\text{Au}(\text{acac})$ ,  $\text{HAuCl}_4$  e  $\text{ClAuCO}^5$ . Como agentes redutores podem ser usados boro-hidreto de sódio, ácido cítrico e oxálico, polióis, peróxido de hidrogénio, sulfitos, entre outros. Estes agentes redutores vão servir como doadores de eletrões com o intuito de reduzir os íons de ouro Au(I) e Au(III) a Au(0).<sup>19,20</sup>

### 3.2 Síntese de AuNPs@MOF

O procedimento para a preparação dos compostos de AuNPs@MOFs apresenta duas etapas principais, (Figura 3.3):

1º) uma primeira será a impregnação dos íons de ouro(III) dentro das estruturas porosas dos MOFs;

2º) a segunda etapa será então o crescimento das AuNPs no interior dos poros dos MOFs, a partir da introdução de uma solução redutora.

Na figura 3.2 podemos observar um esquema do método de preparação dos materiais compostos, passo 1 e 2.

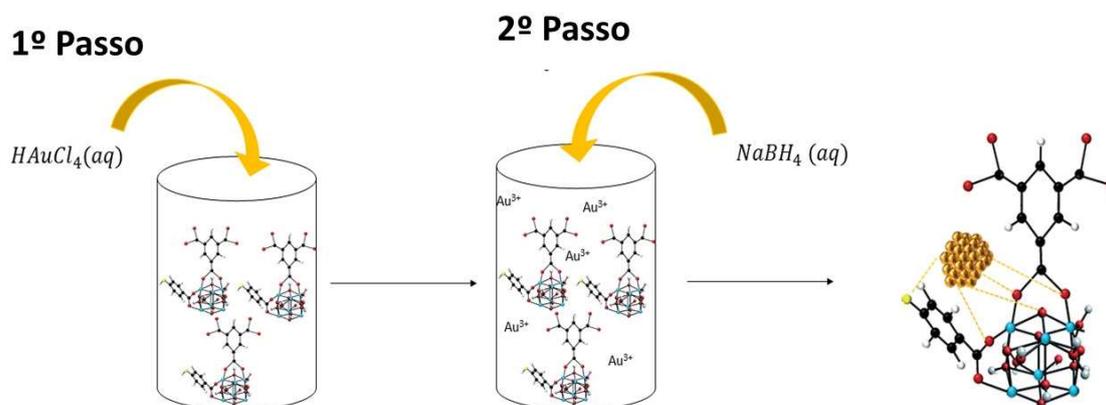


Figura 3.2 Esquema simplificado do método de imobilização das AuNPs.

O procedimento para a imobilização das AuNPs nas estruturas porosas de MOF, preparados previamente no Capítulo 2, encontra-se descrito em detalhe na secção experimental (Capítulo 6).

### 3.3 Caracterização dos Materiais Compósitos AuNPs@MOF

Os materiais compósitos foram caracterizados por FTIR-ATR, XRD, SEM/EDS e ICP-OES. As técnicas de caracterização como o FTIR-ATR, SEM e o XRD serviram como meio de comparação das estruturas dos materiais de suporte MOFs previamente preparados e os compósitos AuNPs@MOFs obtidos. Podendo, no entanto, haver a possibilidade de aparecimento de sinais característicos do ouro. Os “nano-aglomerados” de ouro, ou seja aglomerados das AuNPs, não possuem um empacotamento atômico cúbico de face centrada ao contrário das AuNPs que têm estruturas cúbicas de face centrada.<sup>21</sup> Previamente, e caso haja formação de AuNPs e concentração suficiente das mesmas, espera-se que os difratogramas de XRD dos materiais compósitos apresentem três reflexões localizadas a ângulos altos de aproximadamente  $2\theta = 38,2^\circ$ ,  $44,3^\circ$  e  $64,5^\circ$ , correspondentes respetivamente aos planos (111), (200) e (220) da estrutura cúbica de face centrada dos cristais de ouro.<sup>22,23</sup>

As análises de SEM/EDS surgem com o intuito de visualizar as possíveis alterações morfológicas que poderão ocorrer no suporte após a incorporação das AuNPs, bem como tentar perceber se, efetivamente, houve ou não impregnação das nanopartículas na estrutura do MOF. No caso das AuNPs poderem ser visualizadas por SEM, será possível conhecer aproximadamente os seus tamanho e distribuições pelas redes metalo-orgânicas. No entanto, inicialmente na aquisição das imagens de SEM dos compósitos de ouro não foi possível a verificação das AuNPs usando-se o método de deteção de eletrões secundários (SE – *Secondary Electrons*). A sua observação apenas foi possível aquando da troca do método de aquisição de imagem, passando a ser necessário recorrer a um detetor de eletrões retrodifundidos (BSE – *Backscattered electrons*). Os elementos mais pesados apresentam a característica de retrodifundir eletrões mais fortemente do que elementos mais leves. Logo, os elementos com maior número atômico (Z) aparecem mais brilhantes, enquanto que os de menor número atômico, aparecem mais escuros. A utilização deste detetor no SEM tornou assim exequível a observação das AuNPs presentes nos diversos suportes. Por outro lado, o EDS permitiu que houvesse indicação da presença das AuNPs através da presença do elemento Au na estrutura dos compósitos. Contudo, o uso do método BSE apesar de permitir ver as possíveis AuNPs, não permite observar com clareza a morfologia do material suporte (MOF), consequência do forte contraste composicional. Desta forma, foi então inevitável recorrer aos dois métodos de aquisição de imagem, ou seja, BSE e SE.

A espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) permitiu quantificar a concentração de ouro existente em cada um dos materiais.

A exposição dos resultados de XRD, FTIR-ATR e SEM será realizada para cada compósito, sendo que no fim será realizada uma breve discussão comparando os resultados entre todos os materiais e os resultados de ICP-OES.

### 3.3.1 AuNPs@MIL-101(Cr)

Numa primeira instância e analisando os espectros de FTIR-ATR, apresentados na Figura 3.3, observa-se que o material compósito AuNPs@MIL-101(Cr) (Figura 3.3(a, B)) apresenta as bandas características do material de partida MIL-101(Cr) (Figura 3.3(a, A)), sendo estas: a  $746\text{ cm}^{-1}$  e  $1156\text{ cm}^{-1}$  encontram-se as bandas vibracionais, de deformação das ligações C-H;<sup>24,25</sup> a  $1397\text{ cm}^{-1}$  e  $1627\text{ cm}^{-1}$  as bandas vibracionais simétricas das ligações C-O-C e C=O correspondentes ao grupo carboxilato;<sup>26</sup> a  $1508\text{ cm}^{-1}$  as bandas vibracionais de estiramento das ligações aromáticas C=C; entre outras. Apesar de ter havido um alargamento das bandas entre  $1508\text{ cm}^{-1}$  e  $1637\text{ cm}^{-1}$ , estas continuam perceptíveis.<sup>27</sup>

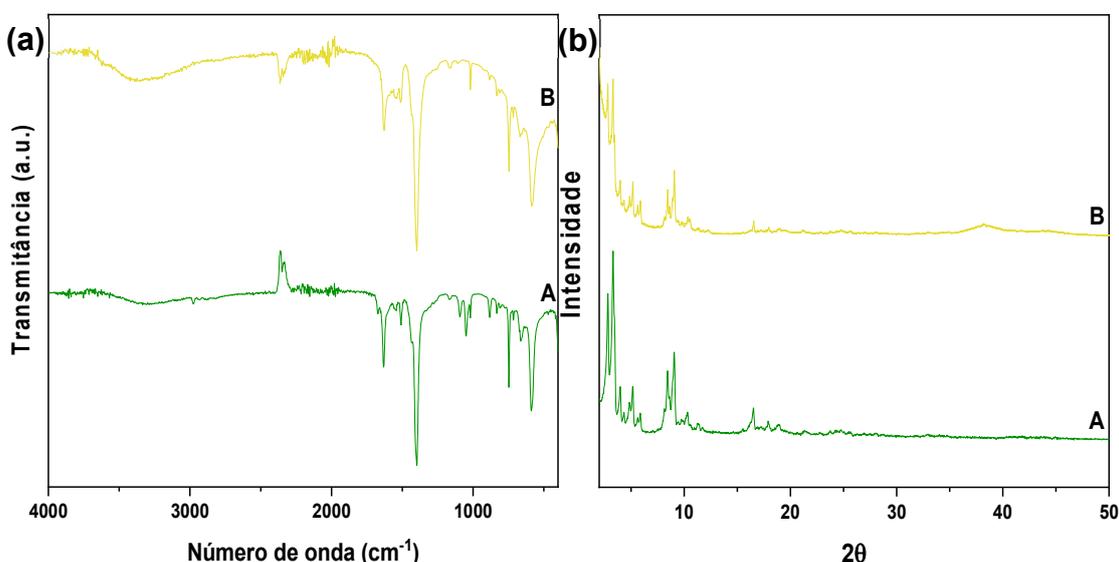


Figura 3.3:(a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A - MIL-101(Cr); B - AuNPs@MIL-101(Cr)

A Figura 3.3(b) apresenta os difratogramas correspondentes ao suporte MIL-101(Cr) (A) e ao compósito (B). O perfil dos difratogramas é idêntico para os dois materiais, podendo apenas observar-se alguns ligeiros desvios nas reflexões no difratograma do compósito, assim como uma pequena diminuição da sua intensidade. No entanto, apesar destas pequenas diferenças, pode-se constatar que a estrutura do MIL-101(Cr) foi mantida após a preparação das AuNPs na sua presença. Para além

disso, no difratograma do compósito AuNPs@MIL-101(Cr) há o aparecimento de uma reflexão larga e de pouca intensidade a aproximadamente  $2\theta = 38,2^\circ$  que poderá ser referente ao plano (111), pertencente às estruturas de ouro.<sup>22,23</sup> Este resultado poderá ser indicativo da presença de AuNPs no material compósito.

As imagens de SEM são apresentadas na Figura 3.4. Efectuou-se as análises pelo método SE, de forma a observar-se a morfologia do suporte MIL-101(Cr), antes e após a incorporação das AuNPs (Figura 3.4 (a e b, respectivamente)). Comparando as micrografias do suporte e do compósito é possível verificar que há uma homogeneidade de tamanhos das partículas após a imobilização das AuNPs, mantendo-se a sua cristalinidade. Recorrendo à aquisição de imagens de SEM pelo método BSE relativas ao material AuNPs@MIL-101(Cr), apresentadas na Figura 3.4 (c, d, e), pode comprovar-se a existência de AuNPs na estrutura do MIL-101(Cr), facto que é também suportado ao examinarmos os espectros de EDS resultantes das análises nas diferentes zonas da amostra, Figura 3.4 (f, g, h). Atendendo, que as várias zonas da amostra, mais brilhantes (Z1 e Z3) e menos brilhantes (Z2), todas apresentaram a presença de Au. Estes resultados podem indicar uma dispersão próximo do uniforme das AuNPs no MIL-101(Cr). As diferenças de luminosidade observada nas várias zonas da amostra podem dever-se apenas à presença de uma quantidade maior de AuNPs (maior luminosidade) ou menor (menor luminosidade). Todavia, é importante resalvar que estes resultados não nos permitem concluir se as AuNPs estas estão dentro dos poros do MIL-101(Cr) ou apenas na sua superfície.

De uma forma geral é adequado concluir que há evidencia da presença de AuNPs na estrutura do compósito, não obstante sem se ter a certeza do seu real tamanho.

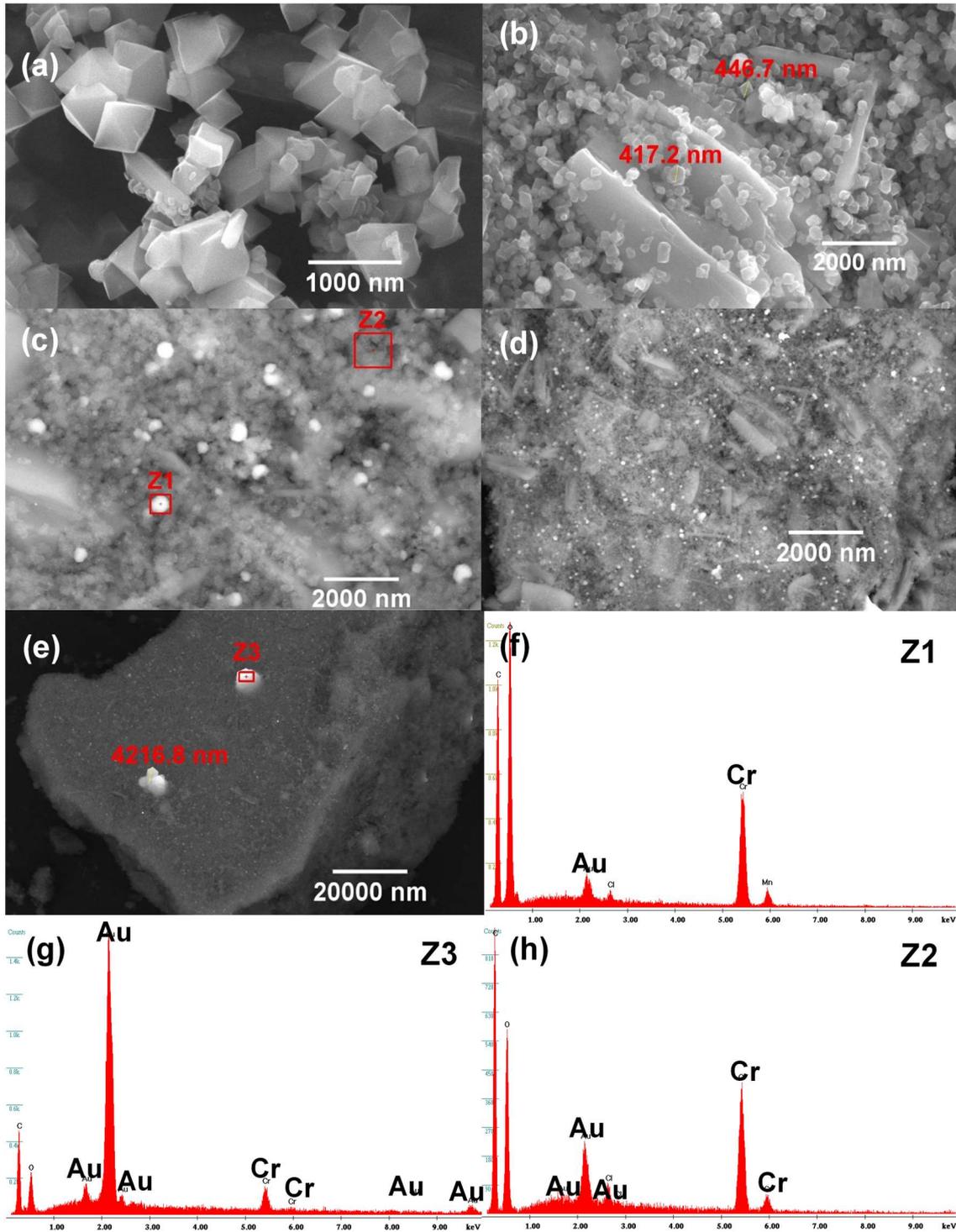


Figura 3.4: Micrografias de SEM, modo de aquisição SE: (a) MIL-101(Cr) e (b) AuNPs@MIL-101(Cr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c),(d),(e) AuNPs@MIL-101(Cr); Espectros de EDS (f), (g) e (h) das zonas respetivamente assinaladas Z1, Z2 e Z3.

### 3.3.2 AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

De forma a melhorar a dispersão e a estabilização das AuNPs, preparadas na presença da estrutura do MOF, utilizou-se o suporte da família do MIL-101(Cr), mas com grupos amina, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr).

Na preparação inicial do composto AuNP@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), utilizou-se as mesmas condições de síntese previamente utilizadas na preparação de AuNPs@MIL-101(Cr), (Capítulo 6). No entanto, os resultados de XRD para este composto indicaram uma perda de cristalinidade e provavelmente uma decomposição da estrutura do NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). Assim, decidiu-se preparar novamente o composto AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), mas utilizando-se uma solução de redutor com metade da concentração da usada no primeiro teste. A Figura 3.5 apresenta os resultados de FTIR-ATR e XRD, dos dois testes de preparação do composto AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr): composto 1 com a letra B e o composto 2 com a letra C.

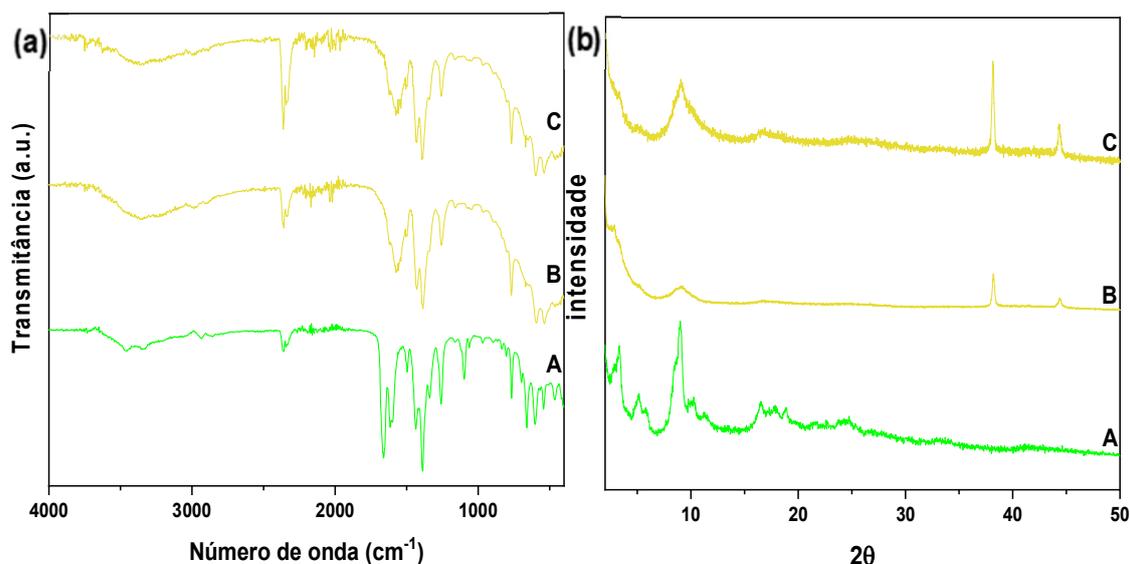


Figura 3.5:(a) Espectros de FTIR-ATR e (b) difratogramas de XRD para: A - NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); B - AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) composto 1; C- AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) composto 2.

Os espectros de FTIR-ATR dos compostos 1 e 2 são semelhantes entre si e apresentam as principais bandas atribuídas ao suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), sendo estas: a 760 cm<sup>-1</sup> e 1160 cm<sup>-1</sup> encontram-se as bandas vibracionais, de deformação das ligações C-H; a 1390 cm<sup>-1</sup> as bandas vibracionais simétricas das ligações C-O-C, correspondentes ao grupo carboxilato. Contudo a banda a 1620 cm<sup>-1</sup> correspondente a bandas vibracionais simétricas das ligações C=O sofreram um alargamento em relação ao verificado no material suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). Houve ainda um alargamento das bandas que deveriam aparecer a 1660 cm<sup>-1</sup> e 1340 cm<sup>-1</sup>, concedidas, respetivamente,

às vibrações de dobramento/flexão em tesoura da ligação N-H da amina primária e estiramento da ligação C-N. Devido a uma banda larga a  $3350\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente atribuída ao grupo -OH proveniente da água, as bandas relativas às vibrações assimétricas e simétricas dos grupos amina que deveriam aparecer a  $3646\text{ cm}^{-1}$  e  $3345\text{ cm}^{-1}$  deixaram de aparecer, não implicando à priori que os grupos amina não se encontrem na estrutura.<sup>28,29</sup>

Quando se compara o difractograma do suporte  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$  com o dos compósitos  $\text{AuNPs@NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , verifica-se que estes últimos apresentam menor cristalinidade que o suporte, provavelmente devido às condições de preparação e incorporação das AuNPs (Figura 3.5(b)). Ambos os difratogramas do compósito 1 e 2 apresentam reflexões, que se encontram nos mesmos ângulos que os do material suporte  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , sendo estes  $2\theta=2,82^\circ$ ,  $5,12^\circ$ ,  $5,87^\circ$  e  $9,10^\circ$ ,<sup>30,31</sup> sendo que os restantes se encontram disfarçados pelo ruído da linha de base, percebendo-se a menor cristalinidade comparativamente ao suporte. Os dois compósitos apresentam, ainda, reflexões, representativas das estruturas de ouro,  $2\theta=38,19^\circ$  e  $44,3^\circ$ , relativas aos planos (111) e (200), pertencentes às partículas de ouro e relativas à sua estrutura cúbica de face centrada,<sup>23</sup> sendo as reflexões do compósito 2 mais intensas que os do compósito 1. Assim, comparando os resultados de FTIR-ATR e XRD dos dois compósitos com os resultados para o  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , pode concluir-se que ambos os compósitos perderam cristalinidade, mas apresentam estruturas idênticas entre si.

As micrografias de SEM apresentadas na Figura 3.6, adquiridas para os compósitos 1 e 2 de  $\text{AuNPs@NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , demonstram que há de facto alguma perda de cristalinidade quando se compara o material de partida  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ , imagem (a), e os dois compósitos, imagem (b) (compósito 1) e imagem (e) (compósito 2), uma vez que os compósitos apresentam partículas com formas menos bem definidas que o suporte. As imagens (c) e (g) adquiridas com o detetor de electões retrodifundidos, referentes aos compósitos 1 e 2, respetivamente, demonstram que em ambas as estruturas houve imobilização de partículas de ouro, uma vez que se observam partículas com maior luminosidade que se destacam em algumas zonas da amostra. Efectuando a análise de EDS nessas zonas assinaladas (zonas Z1 e Z2) para ambos os compósitos, é possível de facto confirmar a presença de Au nos compósitos 1 e 2, parecendo que o Au se encontra presente mesmo nas zonas com menor luminosidade na amostra (Z1 na Figura 3.6 (g), correspondente ao espectro EDS do (f), compósito 2). Cruzando-se as informações obtidas pelo XRD (Figura 3.5(b)) e a

informação presente pelos espectros de EDS (Figura 3.6 (d), (f), (h)) para cada um dos compósitos, concluí-se que os compósitos 1 e 2 são morfologicamente semelhantes.

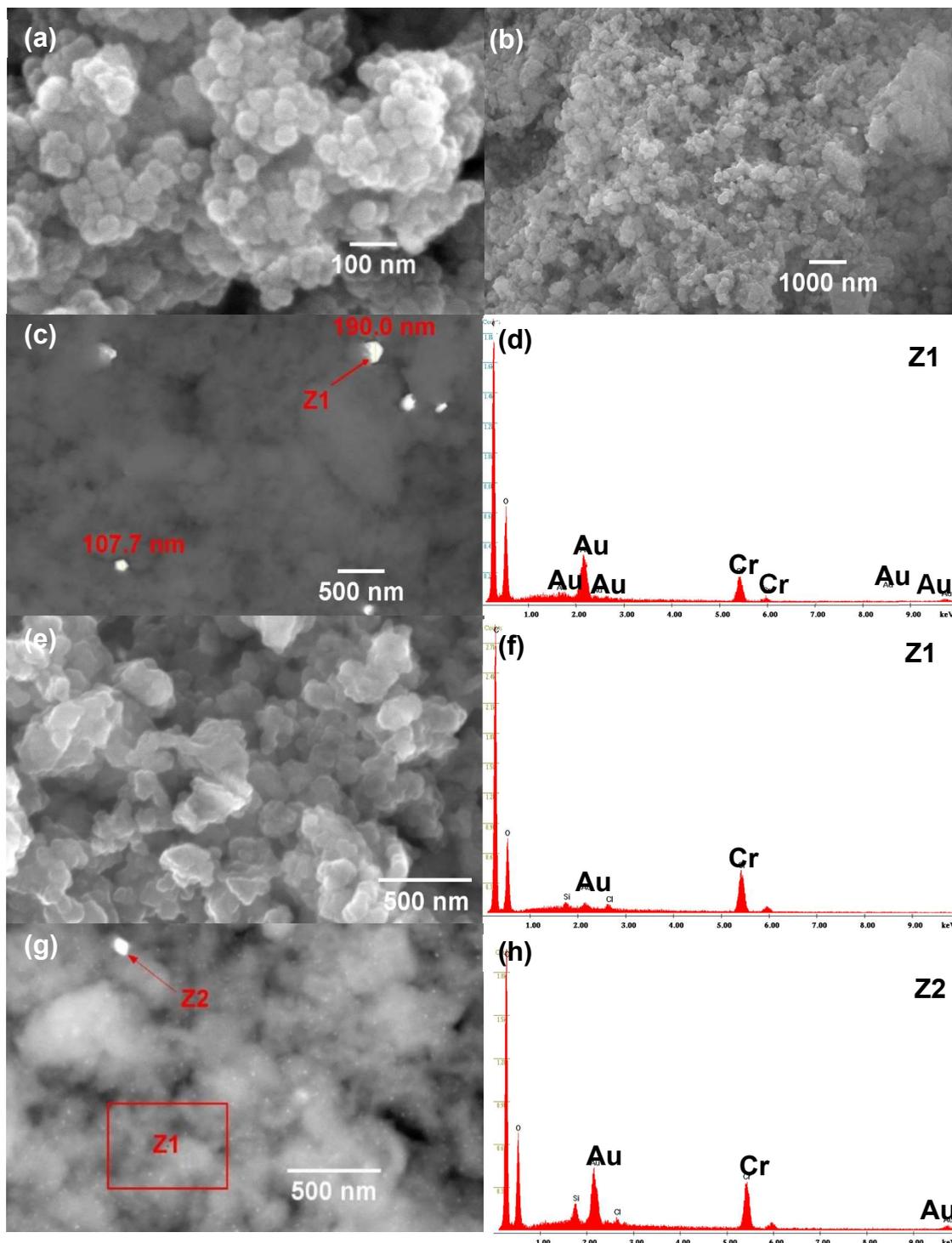


Figura 3.6: Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), (b) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 1) e (e) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 2); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 1) e (g) AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 2). (d) Espetro de EDS do AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 1); (f) e (h) Espetro de EDS do AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (compósito 2).

### 3.3.3 AuNPs@SH-MIL-101(Cr)

Uma outra estratégia foi abordada neste trabalho, na tentativa de preparar compósitos com distribuição uniforme de AuNPs em estrutura de MIL-101(Cr). Assim, utilizou-se um suporte de MIL-101(Cr) funcionalizado com grupos tiol, SH-MIL101(Cr). As condições de preparação das AuNPs na presença da estrutura do SH-MIL101(Cr) foram idênticas às utilizadas em 3.3.2. para a preparação do compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), (descrição detalhada no Capítulo 6).

Os resultados da caracterização deste compósito pelas técnicas de FTIR-ATR e XRD estão apresentadas na Figura 3.7 (a) e (b), respectivamente, comparando-se o suporte SH-MIL-101(Cr) e o compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr).

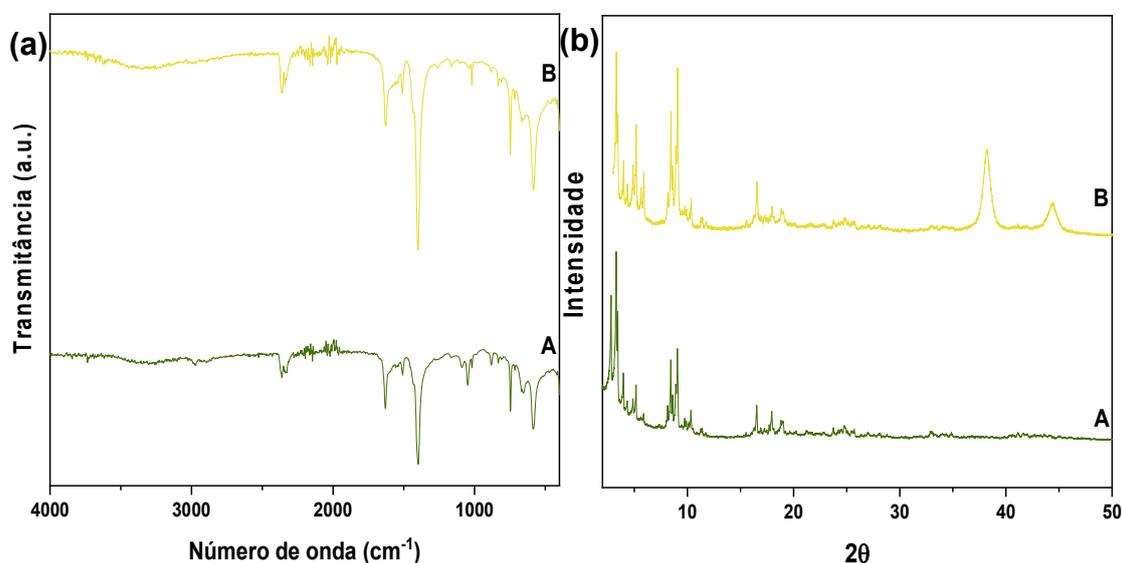


Figura 3.7: Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD: A - SH-MIL-101(Cr); B - AuNPs@SH-MIL-101(Cr)

Previamente, no Capítulo 2, na análise comparativa entre o MIL-101(Cr) e a sua pós- funcionalização com grupos SH, o material funcionalizado SH-MIL-101(Cr) manteve a estrutura global da estrutura inicial. O mesmo se verifica após a preparação e imobilização das AuNPs no suporte funcionalizado SH-MIL-101(Cr). Na Figura 3.7 (a) observamos que as principais bandas do suporte estão também presentes no compósito, apesar de ligeiros desvios. Sendo estas: a 748 cm<sup>-1</sup> e 1160 cm<sup>-1</sup> encontram-se as bandas vibracionais, de deformação das ligações C-H; a 1397 cm<sup>-1</sup> e 1627 cm<sup>-1</sup> as bandas vibracionais simétricas das ligações C-O-C e C=O correspondentes ao grupo

carboxilato; a  $1508\text{ cm}^{-1}$  as bandas vibracionais de estiramento das ligações aromáticas C=C; a  $2361\text{ cm}^{-1}$  e a  $2340\text{ cm}^{-1}$ , estão bandas atribuídas ao grupo tiol.<sup>32,33</sup>

Os perfis dos difractogramas do suporte e do compósito, apresentados na Figura 3.7 (b) são também bastante semelhantes, apresentando em ambos as reflexões principais características do SH-MIL-101(Cr):  $2\theta=3,30^\circ$ ,  $3,99^\circ$ ,  $4,31^\circ$ ,  $5,16^\circ$ ,  $5,89^\circ$ ,  $8,45^\circ$ ,  $9,09^\circ$ ,  $10,30^\circ$ .<sup>30</sup> Este resultado é indicativo que o suporte e compósito apresentam graus de cristalinidade semelhantes. No entanto, tal como observado para nos difractogramas dos compósitos AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (em 3.3.2, Figura 3.5 (b)), no caso do AuNPs@SH-MIL-101(Cr), também é possível observar a presença de duas reflexões,  $2\theta=38,2^\circ$  e  $44,3^\circ$ , relativos aos planos (111) e (200), pertencentes às partículas de ouro e relativas à sua estrutura cúbica de face centrada.<sup>22</sup> Este resultado é assim indicativo que também houve imobilização de AuNPs na estrutura do SH-MIL-101(Cr).

Há semelhança de cristalinidade entre o suporte e o compósito, já anteriormente referida através das análises de XRD, esta informação é também fundamentada pela observação das imagens de SEM do suporte e compósito (Figura 3.8 (a,b)), apresentando estas partículas com uma morfologia semelhante. As imagens de SEM, adquiridas pelo método BSE (utilizando-se o detetor de eletrões retrodifundidos) para o compósito (Figura 3.8 (c, d, e)), mostram a presença de vários pontos mais luminosos bem distribuídos por toda a amostra de AuNPs@SH-MIL-101(Cr). Estes pontos luminosos são indicativos da presença de AuNPs, numa maior quantidade e maior uniformidade de distribuição das mesmas, que nos compósitos anteriormente estudados da família dos MIL-101(Cr): AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e AuNPs@MIL-101(Cr).

Assim sendo, o suporte funcionalizado com os grupos tiol parece ser mais eficiente para a preparação de compostos de AuNPs que os homólogos MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). A Figura 3.8 (f) apresenta o espectro de EDS do compósito, sendo possível depreender que o material compósito continua a apresentar o enxofre na sua estrutura, apresentando ainda Au e Cr. Apesar de as reflexões correspondentes ao Au serem relativamente pouco intensas, isso pode dever-se ao facto de ser um espectro global da amostra e não de uma zona em específico.

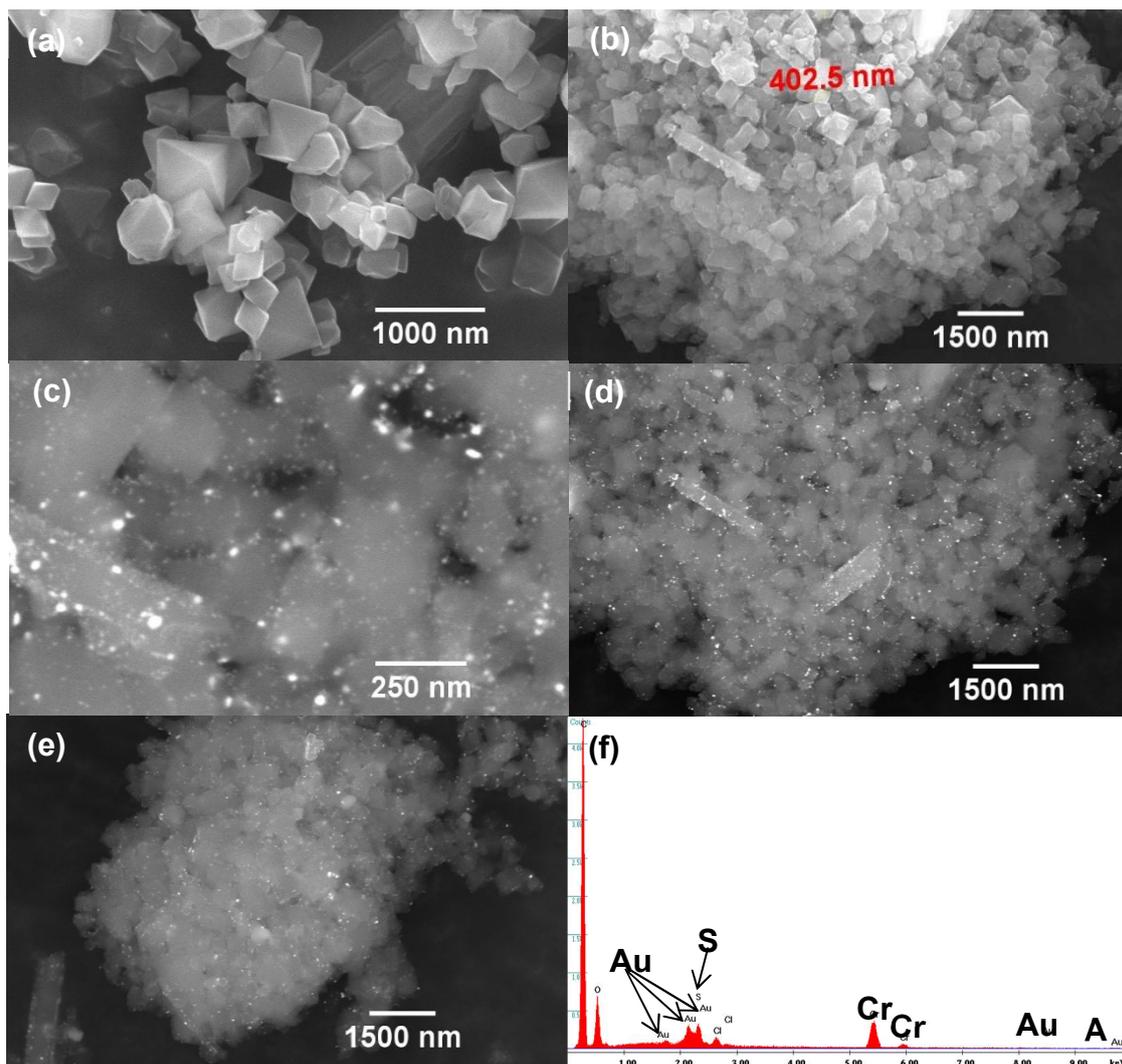


Figura 3.8: Micrografias de SEM, modo de aquisição(SE): (a) SH-MIL-101(Cr) e (b) AuNPs@SH-MIL-101(Cr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (c), (d) e (e) AuNPs@SH-MIL-101(Cr); (f) espectro de EDS global do material composto

### 3.3.4 AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1

A incorporação das AuNPs foi também realizada numa outra estrutura porosa de MOF, o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, seguindo-se o método “ship-in-a-bottle” e seguindo o mesmo procedimento que o utilizado para os compósitos com base no MIL-101(Cr). O procedimento experimental para a preparação deste compósito está detalhado no Capítulo 6. Os resultados da caracterização do compósito AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 obtido para as análises de FTIR-ATR e XRD, são apresentadas na Figura 3.9 (a) e (b), respetivamente.

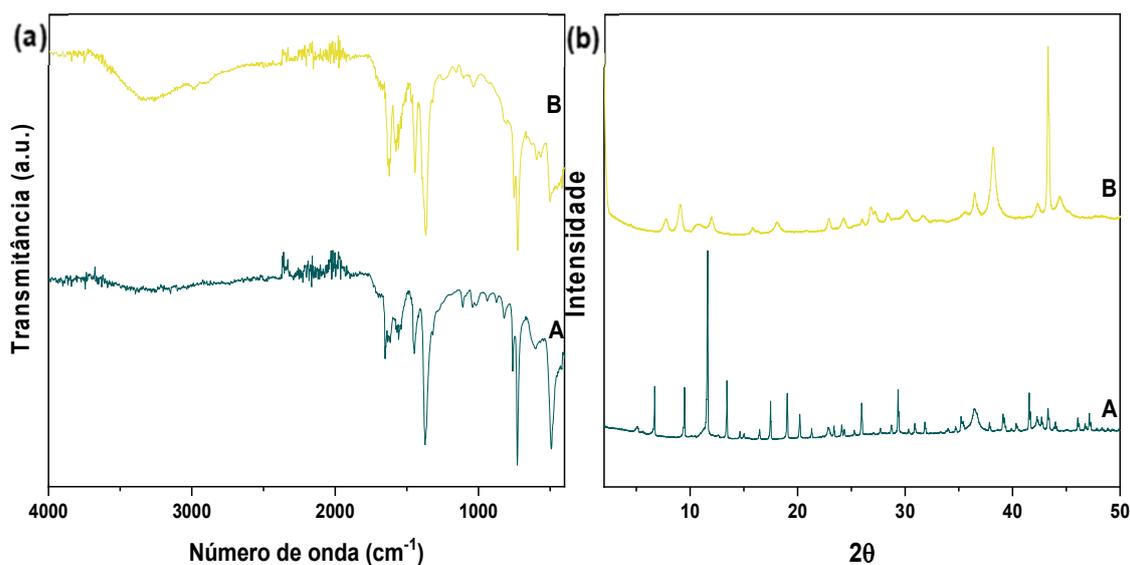


Figura 3.9:(a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A - Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1; B - AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1

Os espectros de FTIR-ATR do material compósito AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 e do suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 são semelhantes, apresentando as principais bandas correspondentes ao suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1: a 1634 cm<sup>-1</sup> e 1562 cm<sup>-1</sup> são atribuídas às vibrações de estiramento assimétrico dos grupos carboxilato COO do ligando (H<sub>3</sub>BTC),<sup>34</sup> a 1442 cm<sup>-1</sup> e 1367 cm<sup>-1</sup> as correspondentes de estiramento simétrico,<sup>35</sup> a 728 cm<sup>-1</sup> e 759 cm<sup>-1</sup> as bandas correspondentes à-coordenação do Cu aos grupos do benzeno do ligando, entre outras.<sup>36</sup>

Contudo, quando é feita a comparação entre os difratogramas, tanto do material compósito como do suporte (Figura 3.9 (b)), são evidentes as diferenças entre ambos. O material compósito perdeu a morfologia característica do suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>, ou seja, a estrutura do MOF sofre grandes alterações estruturais quando presente nas condições reacionais de preparação das AuNPs. Um dos fatores que pode ter contribuído para esta mudança estrutural, é o facto de se usar um agente redutor forte, o NaBH<sub>4</sub> para a

redução dos íons de ouro. No difratograma do compósito são visíveis reflexões de difração que poderão corresponder a estruturas de ouro, a  $2\theta = 38,2^\circ$  e  $44,3^\circ$ .<sup>37</sup>

A caracterização do material AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub> por microscopia eletrônica de varrimento (Figura 3.10), veio corroborar todas as hipóteses formadas a partir do XRD. O Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub> originalmente apresentava estruturas octaédricas, octaédricas truncadas e cúbicas (Figura 3.10(a)).<sup>38</sup> Aquando da imobilização das AuNPs na estrutura do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub>, este mudou a sua morfologia, passando a ter partículas com forma que variam entre filamentos (Figura 3.10 (c, h))<sup>39</sup>, e lâminas (Figura 3.10 (e, f, g)). Estas últimas estruturas são características dos óxidos de cobre.<sup>40,41</sup>

Os espectros de EDS (Figura 3.11) comprovam ainda a existência de cobre, mas também de ouro. Através dos resultados de caracterização obtidos para o compósito AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub>, é possível concluir que o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub> não é um suporte adequado para as condições de reação usadas para a preparação e imobilização das AuNPs.

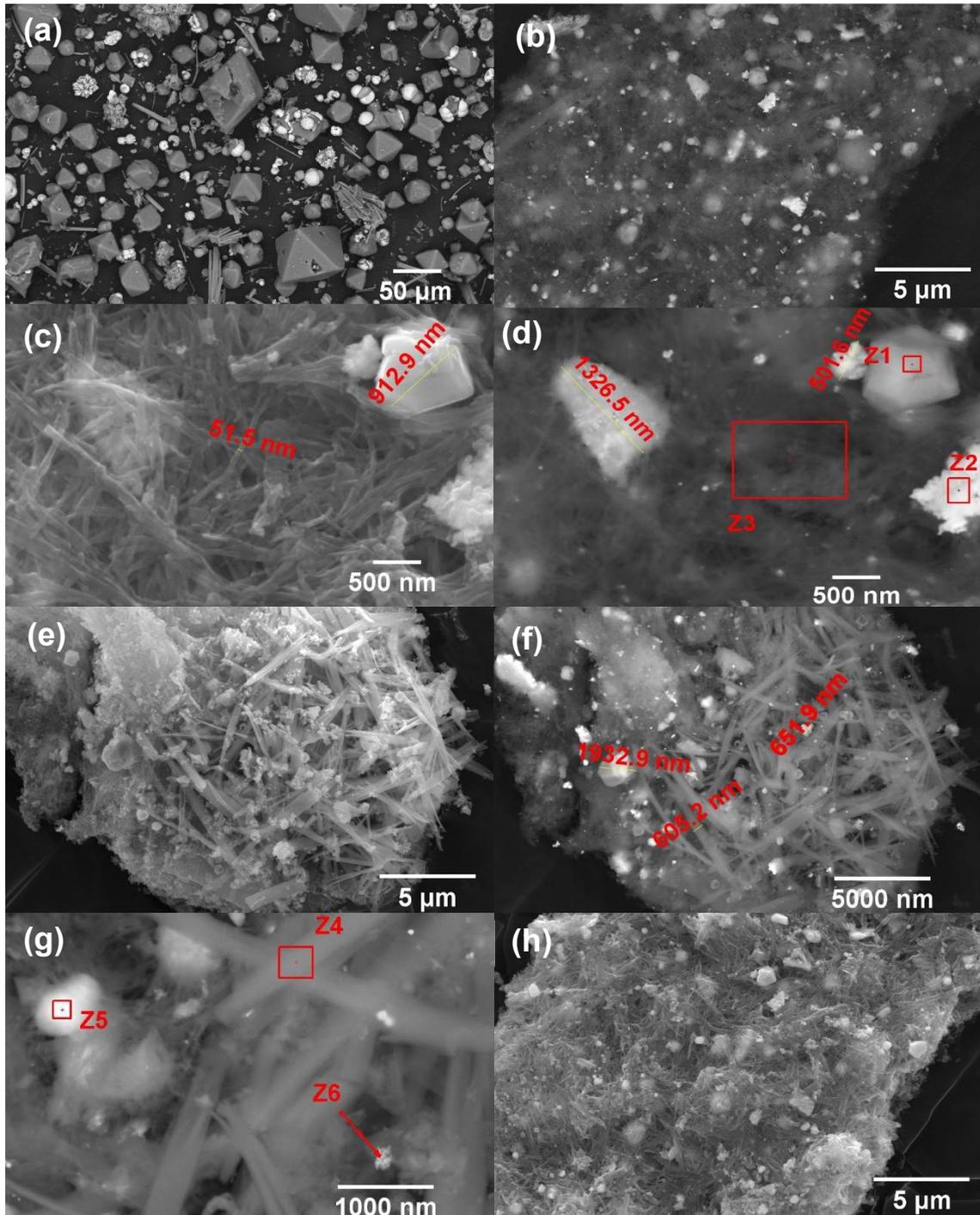


Figura 3.10: Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE)-(c), (e), (h); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE-(a), (b), (d), (f) e (g). (a),  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-1}$ ; [(b)-(h)]  $\text{AuNPs}@Cu_3(\text{BTC})_2\text{-1}$ .

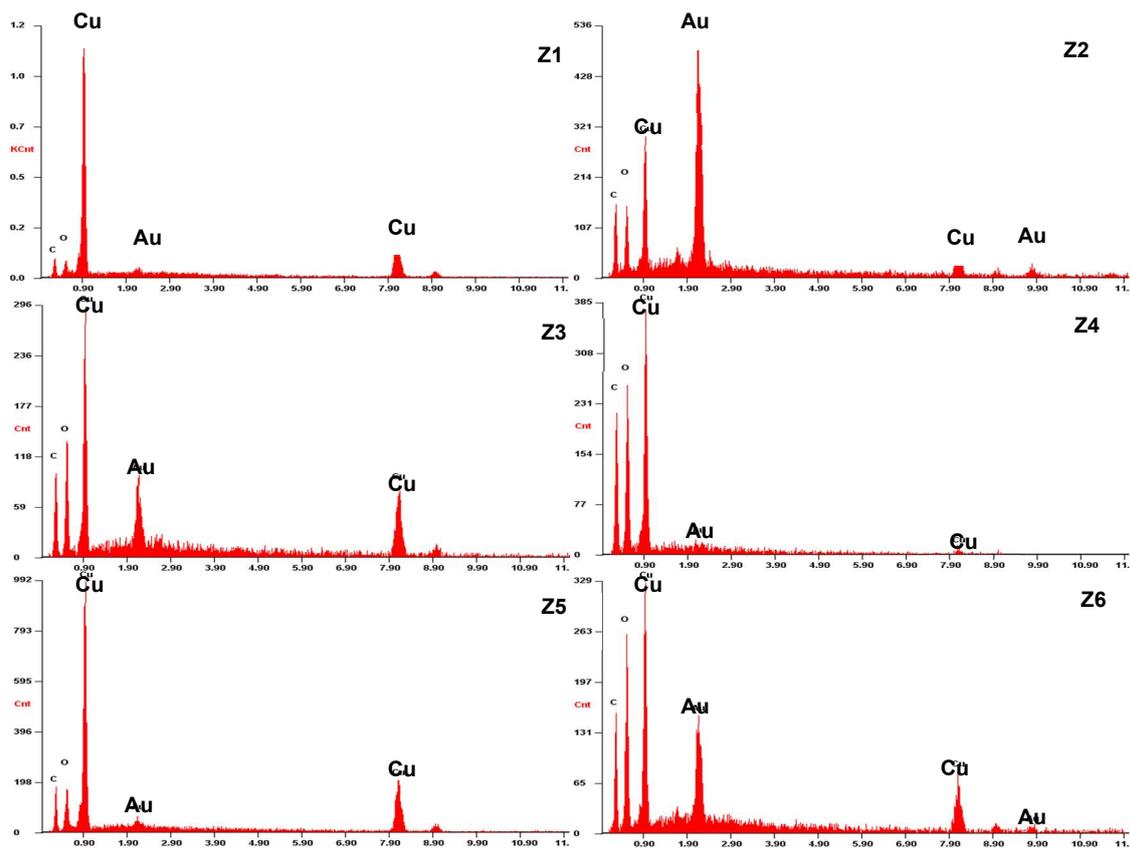


Figura 3.11: Espectros de EDS correspondentes às zonas assinaladas nas micrografias de SEM do composto  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2-1$

### 3.3.5 AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>

Atendendo que teríamos preparado previamente dois materiais suportes com morfologia ligeiramente diferentes para o MOF Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> (capítulo 2, secção 2.3, Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub> e Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>), procedeu-se à imobilização das AuNPs utilizando o suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>. Este último apresentou uma morfologia mais uniforme que o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub>, formada por partículas apenas octaédricas. Na Figura 3.12 apresentam-se os resultados de caracterização das análises de FTIR-ATR e XRD.

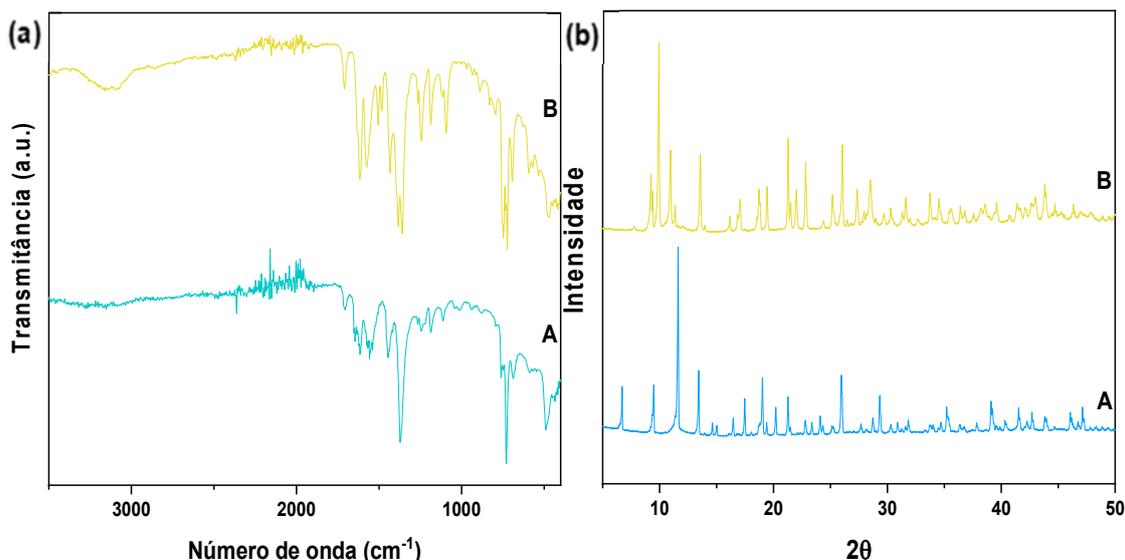


Figura 3.12: (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A - Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>; B - AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>

Analogamente ao verificado para o composto AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub>, os espectros de FTIR-ATR do material composto AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub> e do suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub> apresentam apenas pequenas diferenças relativamente à intensidade das bandas características deste MOF (apresentadas em 3.3.4).

Por outro lado, o difratograma do material suporte e do composto apresentam diferenças significativas (Figura 3.12 (b)), o que indica uma transformação do material suporte Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub> causado pelo método de síntese das AuNPs. No entanto, ainda que não apresente reflexões características do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>, o composto AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub> apresenta uma estrutura mais cristalina do que o AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub>. Por outro lado, na região a 2θ = 38,2° e 44,3° encontram-se reflexões indicativas da presença de AuNPs<sup>42</sup>, embora menos intensas que as observadas no difratograma do AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-1</sub> (Figura 3.9 (b)).

A Figura 3.13 apresenta os resultados de SEM obtidos para o composto AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2-2</sub>. É visível que a morfologia octaédrica das partículas do suporte

$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ , bem representativa destas estruturas metalo-orgânicas. (Figura 3.13 (a)) é alterada nas partículas do composto, o que está de acordo com os resultados obtidos previamente por XRD. Neste caso, as partículas do  $\text{AuNPs}@Cu_3(\text{BTC})_2\text{-2}$  mostram uma morfologia cristalina formada por camadas de folhas (Figura 3.13(b-d)). Este tipo de estruturas em folhas são comuns dos óxidos de cobre<sup>40,41</sup>, confirmando-se a instabilidade deste MOF de cobre perante as condições de preparação das AuNPs.

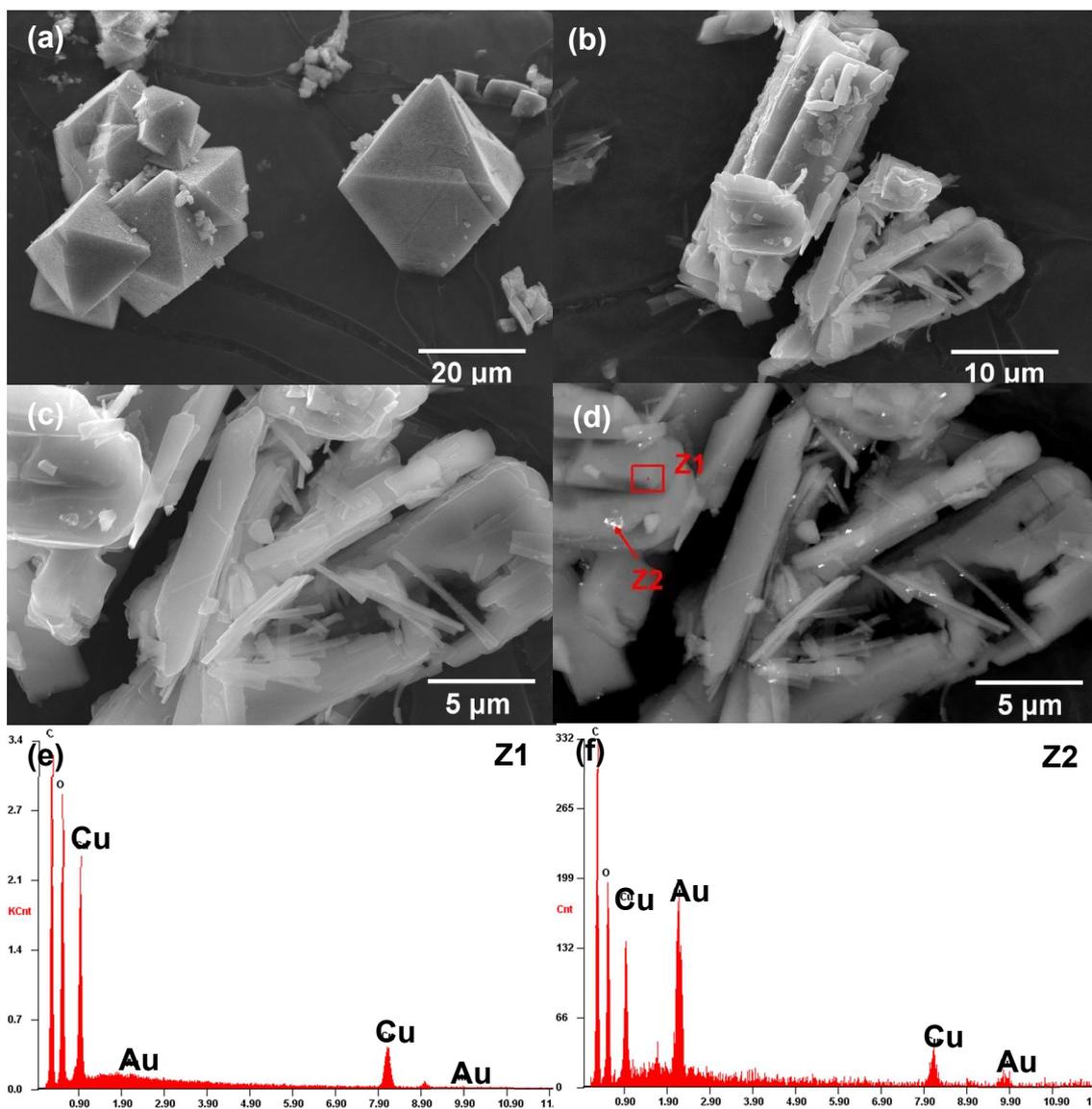


Figura 3.13: Micrografias de SEM: modo de aquisição (SE): (a)  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ , (b), (c)  $\text{AuNPs}@Cu_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ ; Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (d)  $\text{AuNPs}@Cu_3(\text{BTC})_2\text{-2}$ . (e) e (f) Espetros de EDS.

Através das análises de EDS, pode confirmar-se a presença de Au (Figura 3.13 (e, f)), assinaladas pelos pontos luminosos presentes na amostras e identificados na região Z2 da Figura 3.13 (d). No entanto, é de notar pela análise de SEM e EDS a pouca quantidade destas partículas no composto.

Os resultados obtidos em 3.3.4 e 3.3.5, utilizando o suporte  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ , mostraram que este suporte apresenta baixa estabilidade nas condições utilizadas para preparação *in-situ* das AuNPs, ocorrendo uma mudança da estrutura dos materiais suportes. Das possíveis causas que podem ter originado esta transformação estrutural, será o uso de um redutor extremamente forte, o  $\text{NaBH}_4$ .

### 3.3.6 AuNPs@MOF-808-(Zr)

Uma outra família de MOFs porosos foi utilizada para a incorporação das AuNPs, o MOF-808, contendo Zr como centros metálicos e ácido trimésico como ligando orgânico. O método de preparação destes compósitos baseou-se no procedimento “ship-in-a-bottle”, tal como seguido para as anteriores famílias de MOFs estudadas, MIL-101(Cr) e  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . Os detalhes experimentais de preparação encontram-se descritos no Capítulo 6.

Os resultados da caracterização do compósito AuNPs@MOF-808(Zr), obtidos para as análises de FTIR-ATR e XRD, são apresentadas na Figura 3.14.

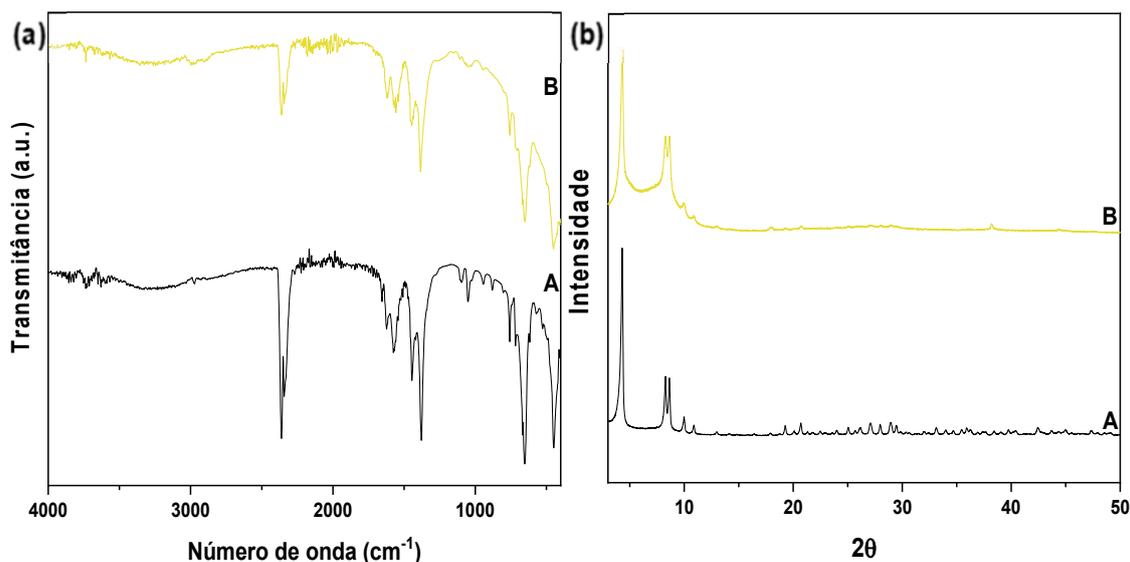


Figura 3.14: (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A-MOF-808(Zr) B-AuNPs@MOF-808(Zr)

Numa primeira visão geral sobre os resultados obtidos do FTIR-ATR (Figura 3.14 (a)), não são observadas grandes alterações entre o espectro do suporte MOF-808(Zr) e do compósito AuNPs@MOF-808(Zr). As bandas características do suporte são mantidas no compósito, sendo estas bandas: a 1619  $\text{cm}^{-1}$  e 1572  $\text{cm}^{-1}$  as bandas vibracionais de estiramento assimétrico -COO pertencentes ao grupo carboxílico<sup>43</sup>, e a 1446  $\text{cm}^{-1}$  e 1380  $\text{cm}^{-1}$  as mesmas bandas de estiramento simétrico; a 654  $\text{cm}^{-1}$  e a 447  $\text{cm}^{-1}$  as bandas de absorção vibracional do Zr-O.<sup>44,45</sup>

A Figura 3.14(b) apresentam os difratogramas de XRD do suporte MOF-808(Zr) e do compósito AuNPs@MOF-808(Zr). Neste caso, observa-se principalmente um alargamento de algumas reflexões do compósito, quando comparado com o suporte, para além do desaparecimento de pequenas reflexões visíveis no difratograma do suporte, na região entre 20° e 40°. Estes resultados são indicativos de uma perda de cristalinidade da estrutura do MOF-808(Zr) provocada pela incorporação das AuNPs, utilizando-se o método “ship-in-a-bottle”.

As micrografias de SEM estão apresentadas na Figura 3.15 e comprovam uma perda de morfologia por parte do compósito (Figura 3.15 (b-e)) quando comparado com o suporte MOF-808(Zr) (Figura 3.15(a)). No entanto, esta perda de cristalinidade pode também dever-se à baixa estabilidade do material na presença do feixe de elétrons aplicados, sendo que as estruturas com base no MOF-808(Zr) apresentaram uma tendência a deformar com o aumento da potência do feixe, como é representado na Figura 3.15.

Das micrografias de SEM da Figura 3.15 (c, d) do compósito, obtidos pelo método BSE, é possível averiguar a presença de alguns, embora poucos, pontos luminosos que poderão indicar a presença de AuNPs. A imobilização do Au é confirmada, de uma forma mais assertiva, pelas análises de EDS realizadas em diferentes zonas (Z1, Z2, Z3) do material compósito. No entanto, através das imagens de SEM será exequível afirmar que estas estruturas de ouro apresentam tamanhos consideravelmente pequenos, ou que poderemos ter zonas de grandes aglomerados de Au, como é o caso da zona Z1 na Figura 3.15 (c).

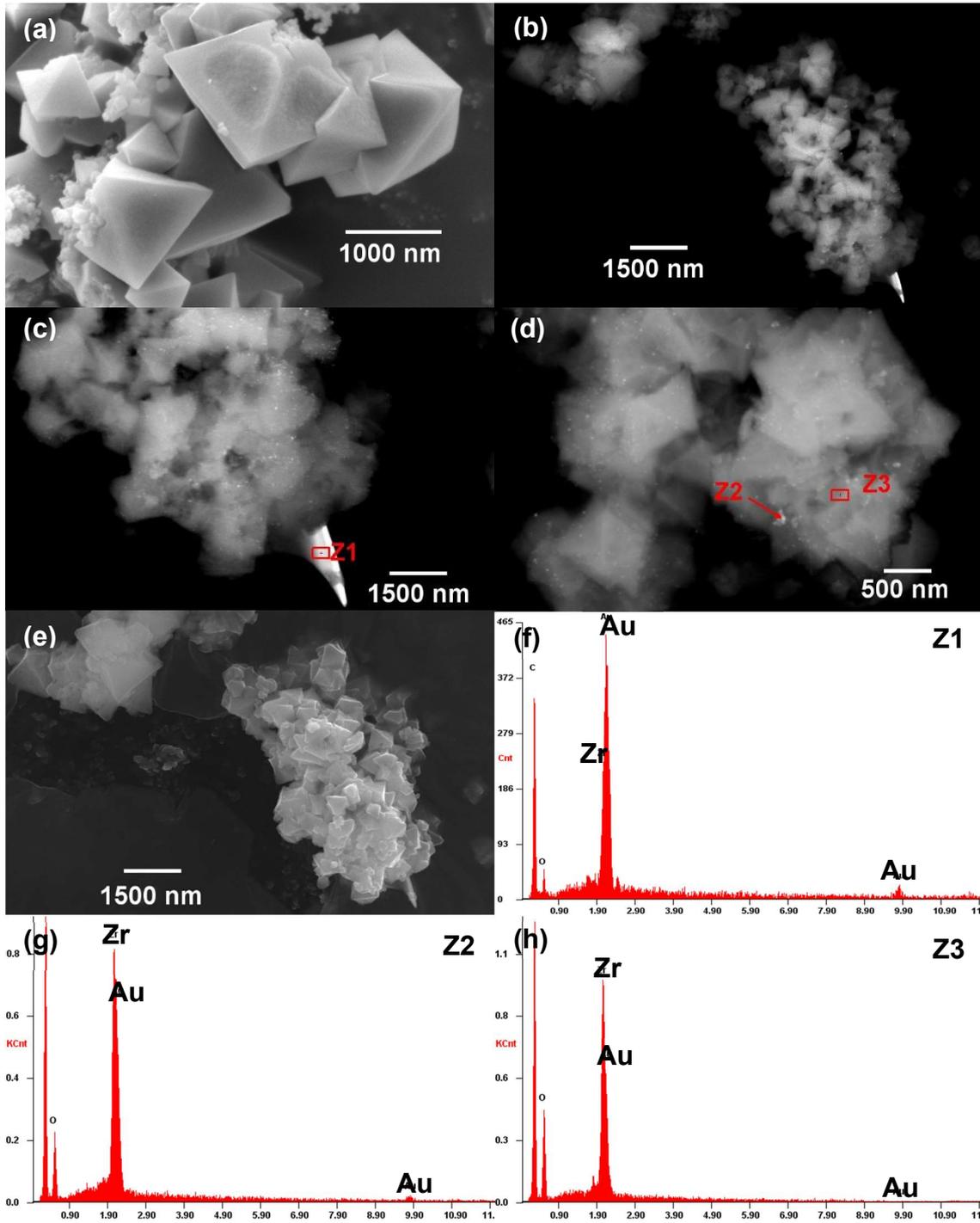


Figura 3.15: Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) MOF-808(Zr) e (e) AuNPs@MOF-808(Zr); Micrografias de SEM, modo de aquisição por BSE: (b), (c) e (d) AuNPs@MOF-808(Zr). (f), (g) e (h) Espectro de EDS das zonas assinaladas.

### 3.3.7 AuNPs@NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr)

Tal como a família do MIL-101(Cr), também a estrutura do MOF-808(Zr) foi funcionalizada com grupos amina (NH<sub>2</sub>-MOF-808), na tentativa de incorporação de AuNPs, de forma mais uniforme e com maior dispersão. O método de síntese foi idêntico ao seguido na preparação dos compósitos anteriores (em maior detalhe no Capítulo 6). Os resultados da caracterização do compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MOF-808, obtidos para as análises de FTIR-ATR e XRD, são apresentadas na Figura 3.16. Os resultados, tanto de FTIR-ATR como de XRD para o material compósito, sugerem que o material de suporte funcionalizado com grupos amina mantém a sua estrutura durante todo o processo de imobilização das AuNPs.

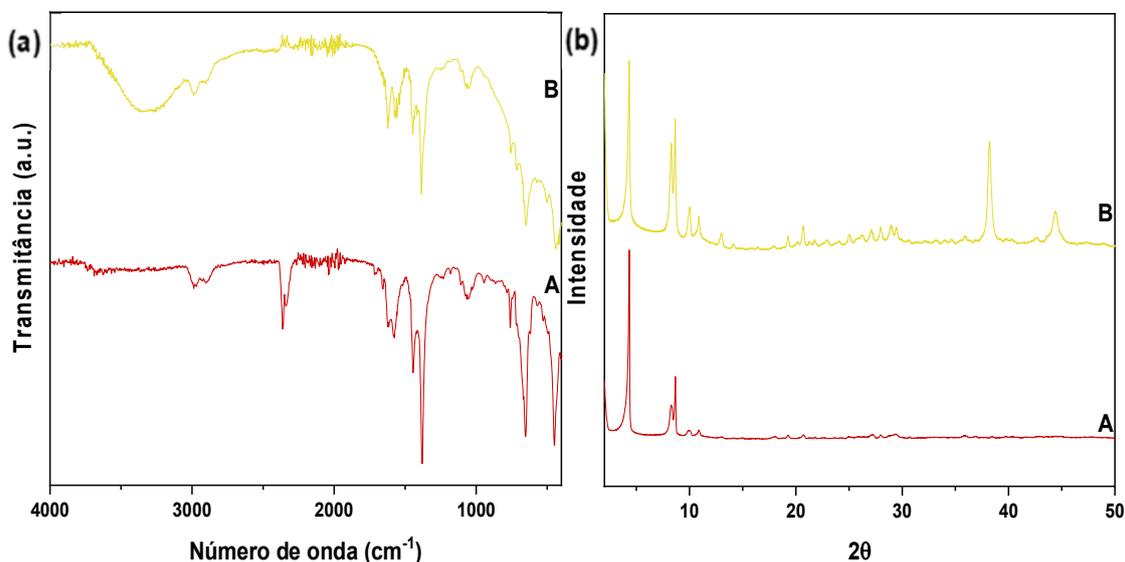


Figura 3.16: (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratogramas de XRD para: A-NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr) e B-AuNps@NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr)

As bandas características do material suporte NH<sub>2</sub>-MOF-808 são mantidas no material compósito (Figura 3.16(a)): 1620 cm<sup>-1</sup> e 1572 cm<sup>-1</sup> representam as bandas vibracionais de estiramento assimétrico -COO pertencentes ao grupo carboxílico,<sup>43</sup> e a 1446 cm<sup>-1</sup> e 1380 cm<sup>-1</sup> as mesmas bandas de estiramento simétrico; a 654 cm<sup>-1</sup> e a 447 cm<sup>-1</sup> as bandas de absorção vibracional do Zr-O.<sup>44,45</sup> Todavia, não são verificadas as bandas representativas das ligações de estiramento N-H simétrico (3475 cm<sup>-1</sup>) e assimétrico (3372 cm<sup>-1</sup>) tipicamente pertencentes aos grupos amina,<sup>46</sup> não querendo dizer que efetivamente não estejam presentes. Contudo existe a banda típica do grupo -OH pertencente à água, indicando que existe a presença de moléculas de água na sua estrutura.

Na Figura 3.16 (b) é possível observar que as reflexões características do material suporte (2θ = 4,3 °, 8,28°; 8,66°; 10,01; 10,89°, 13,0° e 14,14, representando,

respetivamente, os planos (111), (3,1,1), (2,2,1), (4,0,0), (3,3,1), (4,2,2), (4,4,0)) são mantidos no compósito.<sup>47</sup> Estes resultados indicam que a estrutura do suporte não apresenta perda de cristalinidade após a incorporação das AuNPs. Para além disso, tal como observado para o difractograma do composto AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (em 3.3.2, Figura 3.5 (b)), também neste compósito funcionalizado com amina é possível observar a presença de duas reflexões,  $2\theta = 38,25^\circ$  e  $44,4^\circ$ , relativos aos planos (111) e (200), indicativos da presença de AuNPs e relativas à sua estrutura cúbica de face centrada.<sup>22,23,29</sup> Este resultado presuppõe que ocorreu imobilização de AuNPs na estrutura do NH<sub>2</sub>-MOF-808.

Através da análise de SEM, e devido a este suporte também apresentar sensibilidade ao aumento do feixe de eletrões, não é praticável fazer uma discussão pormenorizada sobre a morfologia do compósito (Figura 3.17 (a, e)). Todavia, e apesar das dificuldades, é possível afirmar a presença de pontos mais luminosos na amostra de compósito, distribuídos de uma forma aparentemente homogénea (3.17 (f)), mas com tamanhos variáveis, representado nas imagens da Figura 3.17 (b, d, f). A presença do Au é também confirmada pela análise de EDS, apresentada na Figura 3.17 (h).

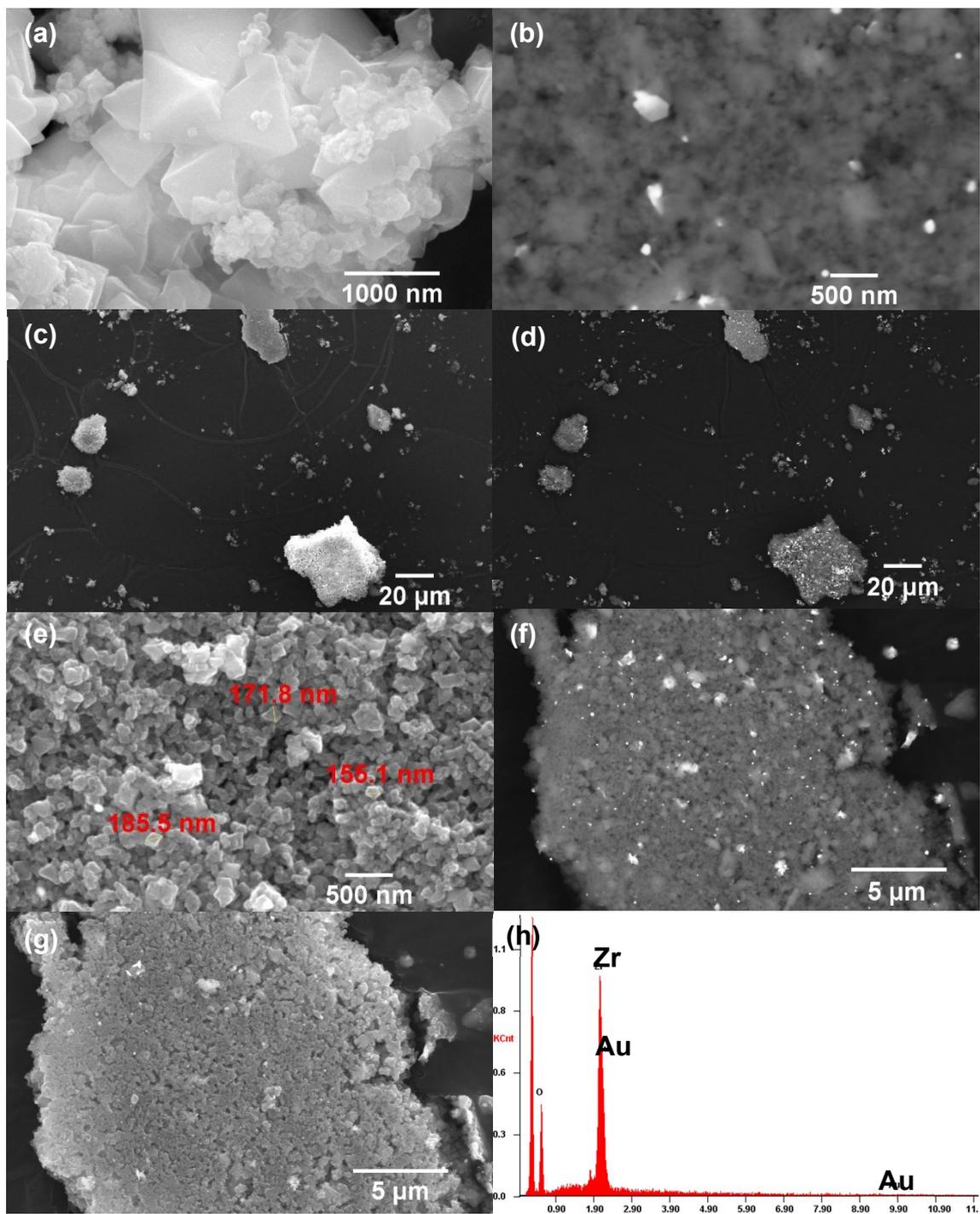


Figura 3.17: Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a)  $\text{NH}_2\text{-MOF-808(Zr)}$ , (c) (e) e (g)  $\text{AuNPs@NH}_2\text{-MOF-808(Zr)}$ ; Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE: (b), (d) e (f)  $\text{Au@NH}_2\text{-MOF-808(Zr)}$ . (h) Espetro de EDS global.

### 3.3.8 Au@SH-MOF-808(Zr)

Atendendo que a incorporação de AuNPs no suporte funcionalizado com tiol da família dos MIL-101(Cr) foi bem-sucedida (em 3.3.3.), procedeu-se à imobilização das AuNPs, também no suporte funcionalizado com tiol da família do MOF-808(Zr) (SH-MOF-808(Zr)). O método de síntese foi idêntico ao seguido na preparação dos compósitos anteriores, apresentado em detalhe no Capítulo 6.

Os resultados da caracterização do compósito AuNPs@SH-MOF-808(Zr), através das análises de FTIR-ATR e XRD, são apresentadas na Figura 3.18.

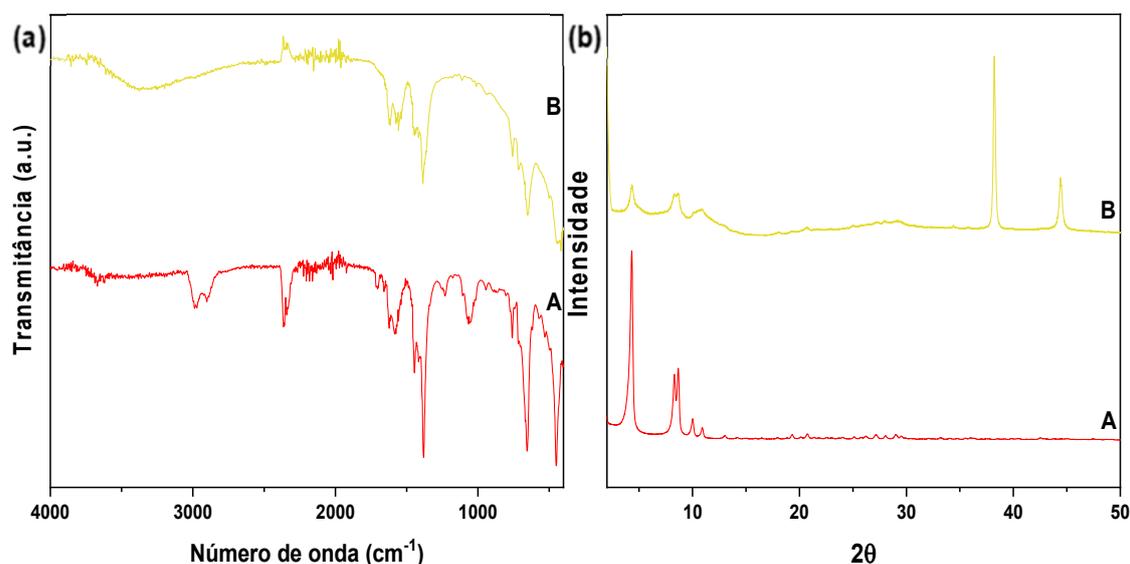


Figura 3.18: (a) Espectros de FTIR-ATR e (b) Difratoograma de XRD para: A-SH-MOF-808(Zr) e B-AuNPs@SH-MOF-808(Zr)

Através da comparação dos espectros de FTIR-ATR do suporte e compósito, é possível verificar que as bandas vibracionais de estiramento simétrico ( $1447\text{ cm}^{-1}$  e  $1383\text{ cm}^{-1}$ ) e assimétrico ( $1625\text{ cm}^{-1}$  e  $1574\text{ cm}^{-1}$ ) do grupo carboxílico  $-\text{COO}$ , são mantidas após incorporação das AuNPs (Figura 3.18 (a)). No entanto, as bandas vibracionais Zr-O ( $649$  e  $454\text{ cm}^{-1}$ ) mostram-se mais largas no espectro do compósito.<sup>45</sup> À semelhança do sucedido para o suporte SH@MIL-101(Cr), seria de esperar observarem-se as bandas representativas dos grupos tiol a  $2361\text{ cm}^{-1}$  e a  $2340\text{ cm}^{-1}$ . No entanto, estas não são observadas para o compósito AuNPs@SH-MOF-808(Zr), devido à sua natureza de baixa intensidade.<sup>48,49</sup>

Contrariamente ao sucedido para o compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr) (em 3.3.7.), no caso do AuNPs@SH-MOF-808(Zr) os resultados de XRD (3.18 (b)), demonstram que houve claramente uma perda de cristalinidade do material após a incorporação das AuNPs, demonstrada pela menor definição das reflexões

características do suporte SH-MOF-808 (referenciados em 3.3.7). No entanto, igualmente como para o compósito funcionalizado com amina, também o compósito de MOF-808 funcionalizado com tiol, apresenta reflexões,  $2\theta = 38,25^\circ$  e  $44,4^\circ$ , indicando a presença de AuNPs.<sup>22</sup>

A Figura 3.19 mostra os resultados obtidos pelas análises de SEM e EDS. Também para este compósito funcionalizado com tiol, se observa pouca estabilidade da morfologia do compósito, que pode ter como origem a incorporação das AuNPs, ou também a pouca estabilidade desta família MOF-808(Zr) na presença do feixe de elétrons (3.19 (a, b)). Ao utilizar-se um detetor de elétrons retrodifundidos é possível observar vários pontos de luz mais intensos, que poderão indicar a presença de Au na amostra. No entanto, de um modo geral, não há uma distribuição uniforme do Au na amostra, tanto no tamanho, como na localização na amostra (Figura 3.19 (d, f)), dando a entender que houve aglomeração das AuNPs, durante o processo de imobilização. A presença de AuNPs é confirmada pela análise de EDS que confirma a presença de Au, Zr e S, estes dois últimos elementos do suporte funcionalizado (Figura 3.19 (g, h)).

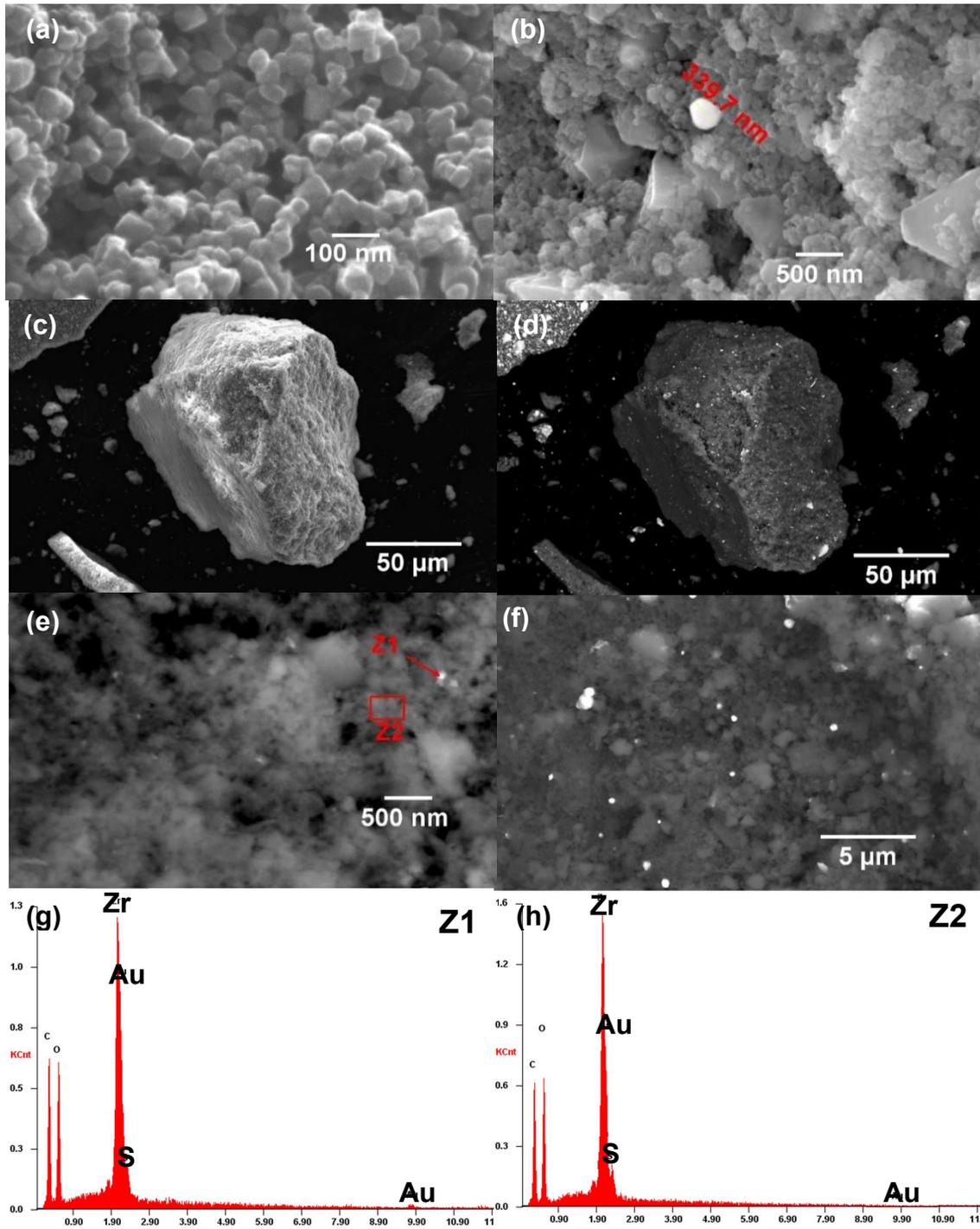


Figura 3.19: Micrografias de SEM, modo de aquisição (SE): (a) SH-MOF-808(Zr), (b) e (c) AuNPs@SH-MOF-808(Zr); Micrografias de SEM, modo de aquisição BSE (d),(e) e (f) AuNPs@SH-MOF-808(Zr). (g) e (h) Espectros de EDS das duas zonas assinaladas

### 3.3.9 Análises por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente

Os resultados de ICP-OES surgem como meio de quantificar a concentração de ouro no material compósito (mol/g material); esperando de antemão que a concentração de ouro poderia ser diferente para cada material compósito, apesar do procedimento de preparação das AuNPs, pelo método *ship-in-a-bottle*, ter sido semelhante para todos os compósitos.

Na Tabela 3.1 apresentam-se os resultados da quantidade de Au imobilizado nos vários compósitos preparados. Ordenando os materiais compósitos por ordem decrescente em termos de concentração de ouro por grama de material, teremos então: AuNPs@SH-MIL-101(Cr) > AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) > AuNPs@MOF-808(Zr).> AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 > AuNPs@SH-MOF-808(Zr) > Au@NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr)> Au@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2.

Tabela 3.1: Valores da concentração de Au presente nos vários compósitos preparados.

Compósito	Au (μmol/g material)
<u>AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL.101(Cr)</u>	77.8
AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	330
<u>AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1</u>	0.427
AuNPs@ Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2	0.0367
AuNPs@MOF-808	32.5
<u>AuNPs@NH<sub>2</sub>-MOF-808</u>	0.267
AuNPs@SH-MOF-808	0.311

Ao relacionar-se os valores de Au incorporados nos compósitos com o volume de poro dos materiais suporte (Figura 3.20), é possível verificar que os MOFs que apresentam maior volume de poro foram aqueles onde ocorreu uma maior quantidade de incorporação de Au, ou seja, a família dos MIL-101(Cr), seguido dos MOF-808(Zr) e por fim, o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. Esta correlação tem como exceção o compósito AuNPs@Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1; no entanto, a estrutura do suporte sofreu grandes alterações estruturais após a incorporação das AuNPs (secção 3.3.4., Figura 3.9 (b)).

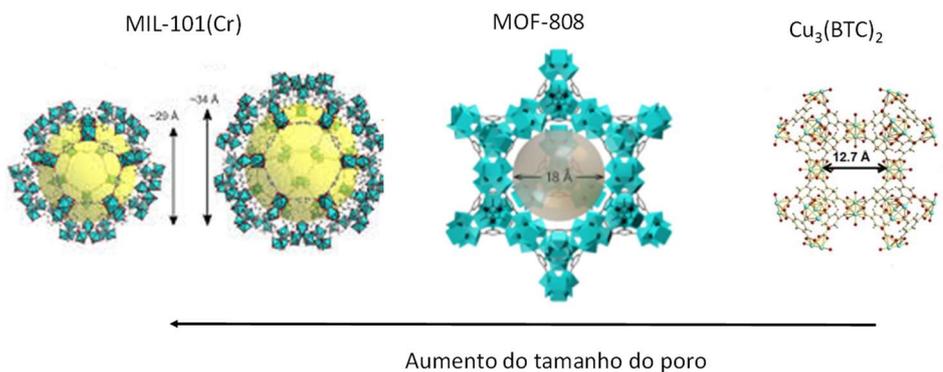


Figura 3.20: Representação do tamanho de poro das várias estruturas de MOF estudadas.

### 3.4 Breve conclusão

Os MOFs que se mostraram mais estáveis perante as condições de preparação dos materiais compósitos foram o MIL-101(Cr), SH-MIL-101(Cr), o MOF-808(Zr) e o  $\text{NH}_2$ -MOF-808(Zr). Por outro lado, os resultados obtidos neste capítulo indicaram que a presença de grupos funcionais nos MOFs não favorecem a incorporação de uma maior quantidade de AuNPs, mas que permite uma maior dispersão das mesmas na estrutura do MOF, mesmo que alguns dos MOFs funcionalizados tenham perdido alguma cristalinidade aquando da imobilização do Au. Um exemplo bem evidente é a família do MIL-101(Cr).

## Referências:

- 1 A. Borenstein, O. Hanna, R. Attias, S. Luski, T. Brousse and D. Aurbach, Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 12653–12672.
- 2 J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk and T. Prohaska, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2016, **88**, 265–291.
- 3 C. Louis and O. Pluchery, *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*, Imperial College Press, London, 2012.
- 4 B. S. Takale, M. Bao and Y. Yamamoto, Gold nanoparticle (AuNPs) and gold nanopore (AuNPore) catalysts in organic synthesis, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, **12**, 2005.
- 5 A. S. Sharma, H. Kaur and D. Shah, Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 28688–28727.
- 6 G. C. Bond, C. Louis and D. T. Thompson, *Catalysis by gold*, Imperial College Press ; distributed by World Scientific, London : Singapore, 2006.
- 7 Á. I. López-Lorente and M. Valcárcel, in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier, 2014, vol. 66, pp. 3–35.
- 8 M.-C. Daniel and D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 293–346.
- 9 J. Shan and H. Tenhu, Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications, *Chem. Commun.*, 2007, 4580.
- 10 P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang and D. Astruc, Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold- and other transition metal nanoparticles, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **287**, 114–136.
- 11 Q. Yang, Q. Xu and H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks meet metal nanoparticles: synergistic effect for enhanced catalysis, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 4774–4808.
- 12 S. Alex and A. Tiwari, Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications—A Review, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2015, **15**, 1869–1894.
- 13 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri and H. Garcia, Metal Organic Frameworks as Versatile Hosts of Au Nanoparticles in Heterogeneous Catalysis, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 2896–2919.

- 14 W.-X. Zhang, P.-Q. Liao, R.-B. Lin, Y.-S. Wei, M.-H. Zeng and X.-M. Chen, Metal cluster-based functional porous coordination polymers, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **293–294**, 263–278.
- 15 E. Sharmin and F. Zafar, in *Metal-Organic Frameworks*, eds. F. Zafar and E. Sharmin, InTech, 2016.
- 16 J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang and C.-Y. Su, Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis, *Chem Soc Rev*, 2014, **43**, 6011–6061.
- 17 C. Rösler and R. A. Fischer, Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 199–217.
- 18 Y. Liu, Z. Liu, D. Huang, M. Cheng, G. Zeng, C. Lai, C. Zhang, C. Zhou, W. Wang, D. Jiang, H. Wang and B. Shao, Metal or metal-containing nanoparticle@MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **388**, 63–78.
- 19 C. Daruich De Souza, B. Ribeiro Nogueira and M. E. C. M. Rostelato, Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction, *J. Alloys Compd.*, 2019, **798**, 714–740.
- 20 A. Guadie Assefa, A. Adugna Mesfin, M. Legesse Akele, A. Kokeb Alemu, B. R. Gangapuram, V. Guttena and M. Alle, Microwave-Assisted Green Synthesis of Gold Nanoparticles Using Olibanum Gum (*Boswellia serrate*) and its Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol and Hexacyanoferrate (III) by Sodium Borohydride, *J. Clust. Sci.*, 2017, **28**, 917–935.
- 21 S. Hermans, Ed., *Atomically-precise methods for synthesis of solid catalysts*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- 22 L. Liu, X. Tai, G. Yu, H. Guo and Q. Meng, Gold and silver nanoparticles supported on metal-organic frameworks: a highly active catalyst for three-component coupling reaction, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2016, **32**, 443–450.
- 23 T. T. Pham, L. N. Le, H. N. Nguyen, T. T. K. Luong, T. N. Pham, H. L. Nguyen and T. K. Nguyen, Encapsulating gold nanoparticles in zeolitic imidazolate framework crystal for novel optical response, *Polyhedron*, 2018, **148**, 171–177.
- 24 J. Kim, S. Bhattacharjee, K.-E. Jeong, S.-Y. Jeong and W.-S. Ahn, Selective oxidation of tetralin over a chromium terephthalate metal organic framework, MIL-101, *Chem. Commun.*, 2009, 3904.
- 25 N. A. A. Qasem, N. U. Qadir, R. Ben-Mansour and S. A. M. Said, Synthesis, characterization, and CO<sub>2</sub> breakthrough adsorption of a novel MWCNT/MIL-101(Cr) composite, *J. CO<sub>2</sub> Util.*, 2017, **22**, 238–249.

- 26 X. Quan, Z. Sun, H. Meng, Y. Han, J. Wu, J. Xu, Y. Xu and X. Zhang, Surface functionalization of MIL-101(Cr) by aminated mesoporous silica and improved adsorption selectivity toward special metal ions, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 5384–5396.
- 27 A. Farisabadi, M. Moradi, S. Hajati, M. A. Kiani and J. P. Espinos, Controlled thermolysis of MIL-101(Fe, Cr) for synthesis of  $\text{Fe}_x\text{O}_y$ /porous carbon as negative electrode and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ /porous carbon as positive electrode of supercapacitor, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **469**, 192–203.
- 28 J. Wang, X. Huang, H. Gao, A. Li and C. Wang, Construction of CNT@Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> hybrid composite for shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity, *Chem. Eng. J.*, 2018, **350**, 164–172.
- 29 M. Saikia, V. Kaichev and L. Saikia, Gold nanoparticles supported on nanoscale amine-functionalized MIL-101(Cr) as a highly active catalyst for epoxidation of styrene, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 106856–106865.
- 30 F. Soltanolkottabi, M. R. Talaie, S. Aghamiri and S. Tangestaninejad, Introducing a dual-step procedure comprising microwave and electrical heating stages for the morphology-controlled synthesis of chromium-benzene dicarboxylate, MIL-101(Cr), applicable for CO<sub>2</sub> adsorption, *J. Environ. Manage.*, 2019, **250**, 109416.
- 31 H. M. A. Hassan, M. A. Betiha, S. K. Mohamed, E. A. El-Sharkawy and E. A. Ahmed, Salen- Zr(IV) complex grafted into amine-tagged MIL-101(Cr) as a robust multifunctional catalyst for biodiesel production and organic transformation reactions, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **412**, 394–404.
- 32 S. Mortazavi, A. Abbasi, M. Masteri-Farahani and F. Farzaneh, Sulfonic Acid Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework for Catalytic Production of Acetals, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 7495–7501.
- 33 J. Zhang, Z. Xiong, C. Li and C. Wu, Exploring a thiol-functionalized MOF for elimination of lead and cadmium from aqueous solution, *J. Mol. Liq.*, 2016, **221**, 43–50.
- 34 A. Yang, P. Li and J. Zhong, Facile preparation of low-cost HKUST-1 with lattice vacancies and high-efficiency adsorption for uranium, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 10320–10325.
- 35 N. Bhorla, G. Basina, J. Pokhrel, K. S. Kumar Reddy, S. Anastasiou, V. V. Balasubramanian, Y. F. AlWahedi and G. N. Karanikolos, Functionalization effects on HKUST-1 and HKUST-1/graphene oxide hybrid adsorbents for hydrogen sulfide removal, *J. Hazard. Mater.*, 2020, **394**, 122565.

- 36 N. A. A. Sani, W. J. Lau and A. F. Ismail, Polyphenylsulfone-based solvent resistant nanofiltration (SRNF) membrane incorporated with copper-1,3,5-benzenetricarboxylate (Cu-BTC) nanoparticles for methanol separation, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 13000–13010.
- 37 L. Lili, Z. Xin, G. Jinsen and X. Chunming, Engineering metal–organic frameworks immobilize gold catalysts for highly efficient one-pot synthesis of propargylamines, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1710.
- 38 Y. Wang, Y. Lü, W. Zhan, Z. Xie, Q. Kuang and L. Zheng, Synthesis of porous Cu<sub>2</sub>O/CuO cages using Cu-based metal–organic frameworks as templates and their gas-sensing properties, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12796–12803.
- 39 D. Zhu, W. Yu, H. Du, L. Chen, Y. Li and H. Xie, Thermal Conductivity of Composite Materials Containing Copper Nanowires, *J. Nanomater.*, 2016, **2016**, 1–6.
- 40 Z. Bai, Y. Zhang, Y. Zhang, C. Guo and B. Tang, A large-scale, green route to synthesize of leaf-like mesoporous CuO as high-performance anode materials for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 2015, **159**, 29–34.
- 41 H. Siddiqui, M. R. Parra, M. S. Qureshi, M. M. Malik and F. Z. Haque, Studies of structural, optical, and electrical properties associated with defects in sodium-doped copper oxide (CuO/Na) nanostructures, *J. Mater. Sci.*, 2018, **53**, 8826–8843.
- 42 F. Ke, L. Wang and J. Zhu, Multifunctional Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MOF core–shell nanocomposite catalysts with controllable reactivity and magnetic recyclability, *Nanoscale*, 2015, **7**, 1201–1208.
- 43 K. Xuan, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao and F. Xiao, Metal-organic frameworks MOF-808-X as highly efficient catalysts for direct synthesis of dimethyl carbonate from CO<sub>2</sub> and methanol, *Chin. J. Catal.*, 2019, **40**, 553–566.
- 44 J. Mu, J. Liu, Z. Ran, M. Arif, M. Gao, C. Wang and S. Ji, Critical Role of CUS in the Au/MOF-808(Zr) Catalyst for Reaction of CO<sub>2</sub> with Amine/H<sub>2</sub> via N-Methylation and N-Formylation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 6543–6555.
- 45 J. Xu, J. Liu, Z. Li, X. Wang, Y. Xu, S. Chen and Z. Wang, Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 4092–4099.
- 46 M. Zhao, Z. Huang, S. Wang, L. Zhang and Y. Zhou, Design of L-Cysteine Functionalized UiO-66 MOFs for Selective Adsorption of Hg(II) in Aqueous Medium, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 46973–46983.
- 47 C. Ardila-Suárez, J. Rodríguez-Pereira, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, An analysis of the effect of zirconium precursors of MOF-808 on

- its thermal stability, and structural and surface properties, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 1407–1415.
- 48 T.-F. Chen, S.-Y. Han, Z.-P. Wang, H. Gao, L.-Y. Wang, Y.-H. Deng, C.-Q. Wan, Y. Tian, Q. Wang, G. Wang and G.-S. Li, Modified UiO-66 frameworks with methylthio, thiol and sulfonic acid function groups: The structure and visible-light-driven photocatalytic property study, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **259**, 118047.
- 49 L. Fu, S. Wang, G. Lin, L. Zhang, Q. Liu, J. Fang, C. Wei and G. Liu, Post-functionalization of UiO-66-NH<sub>2</sub> by 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiadiazole for the high efficient removal of Hg(II) in water, *J. Hazard. Mater.*, 2019, **368**, 42–51.

## **4 Catálise Oxidativa de álcoois**

## Índice

### 4 Catálise Oxidativa de álcoois

109

4.1	<i>Breve contextualização</i>	111
4.2	<i>Testes catalíticos</i>	115
4.2.1	Efeito do oxidante	115
4.2.2	Efeito do solvente	117
4.3	<i>Discussão dos resultados e breves conclusões</i>	120
	<i>Referências</i>	121

## 4.1 Breve contextualização

As reações de oxidação são um processo essencial para a síntese orgânica, permitindo a formação de moléculas de maior valor acrescentado, pela inserção de grupos funcionais contendo oxigénio. Estas reações são essenciais a nível industrial, desde a indústria petrolífera à farmacêutica, passando pela agroquímica.<sup>1</sup> Entre vários tipos de transformações oxidativas, a oxidação seletiva de álcoois, primários e secundários, nos respetivos aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, é considerada como uma transformação altamente relevante na química orgânica devido às propriedades e reatividade química destes compostos carbonilos.<sup>2</sup> Os métodos tradicionais para realizar tais transformações são essencialmente realizadas em fase líquida<sup>3</sup> e envolvem geralmente a utilização de quantidades estequiométricas de oxidantes inorgânicos, nomeadamente reagentes de crómio(VI).<sup>4</sup>

A oxidação do álcool benzílico (BzOH) em benzaldeído (BzH) é enaltecida, como sendo uma das mais importantes reações químicas, uma vez que o BzH (a seguir à vanilina) é um dos compostos industrialmente mais utilizados.<sup>5</sup> Por exemplo, é amplamente utilizado como precursor para certos corantes, e outros compostos orgânicos, desde produtos farmacêuticos a aditivos plásticos.<sup>6</sup>

O BzOH não apresenta um papel crucial apenas para a produção de compostos de valor acrescentado, mas também serve como modelo para testes catalíticos, de forma a testar-se a atividade e a seletividade dos catalisadores.<sup>7</sup> Tal como outros álcoois, a oxidação do BzOH prossegue através de um aldeído intermediário (BzH) até ao produto final, o seu ácido correspondente, o ácido benzóico, tal como descrito na Figura 4.1.

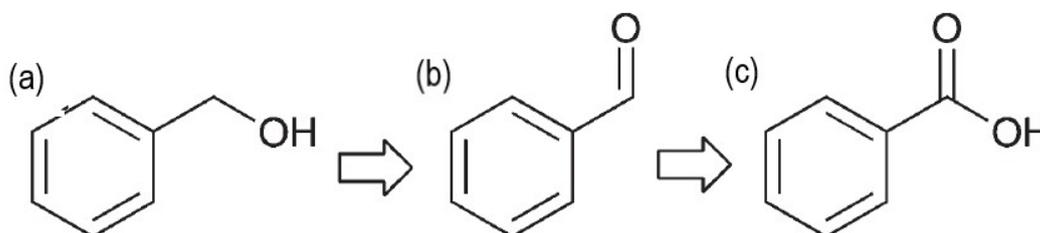


Figura 4.1: Esquema da reação da oxidação do álcool benzílico (BzOH), sendo (a) o álcool benzílico; (b) benzaldeído; e (c) ácido benzóico. Adaptado da literatura<sup>8</sup>

A seletividade das reações de oxidação é sempre um parâmetro a ter em grande consideração, uma vez que as reações de oxidação são na sua maioria acompanhadas pela obtenção de vários produtos, muitos destes sendo produtos intermediários, mais

facilmente oxidados que os reagentes da reação.<sup>9</sup> No caso da oxidação do BzOH, o controlo preciso da seletividade é primordial, sendo apenas conseguida com a presença de um catalisador seletivo na reação. Assim, a conceção de um bom catalisador deve possuir elevada atividade, mas também estabilidade a longo prazo. Quando um determinado reagente A é transformado em mais do que um produto, B e C, a seletividade do catalisador na produção de um só produto passa a ser mais importante que a atividade global.<sup>10,11</sup> Para alcançar esta alta seletividade têm sido usados, na maioria dos casos, complexos de metais de transição que funcionam como catalisadores homogêneos, e que providenciam elevada atividade e seletividade.<sup>12</sup>

Contudo, os catalisadores homogêneos apresentam algumas desvantagens, sendo que as principais são a sua fraca capacidade de reciclagem, baixa estabilidade, e difícil manuseamento em processos industriais.<sup>13</sup> Assim sendo, a aplicação de catalisadores heterogêneos, onde o centro ativo catalítico se encontra numa fase diferente da dos reagentes e produtos da reação, é crucial para a aplicação industrial.<sup>10</sup> Mas muitas vezes os catalisadores heterogêneos apresentam insuficiente seletividade em relação ao produto desejado. Logo, é imperativo o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos, tenham boa seletividade e que ao mesmo tempo funcionem como catalisadores heterogêneos estáveis.<sup>14</sup>

No desenvolvimento de novos catalisadores ativos e seletivos, Rossi, Prati *et al.* demonstraram que as nanopartículas de ouro (AuNPs) suportadas conseguiam reunir as propriedades de atividade e seletividade em sistemas de catalise oxidativa de álcoois e dióis.<sup>15</sup> As AuNPs são das partículas mais estáveis de entre os metais de transição, sendo capazes de resistir ao ar e humidade. A sua atividade está diretamente dependente do seu tamanho, o que leva a que neste tipo de catalisadores heterogêneos, um dos papéis mais importantes é proporcionar um ambiente que estabilize as dimensões das AuNPs, minimizando o seu crescimento através de fortes interações metal-suporte.<sup>16</sup> Contudo, durante a reação catalítica, a natureza do suporte, a composição do catalisador metálico, e os parâmetros de síntese, parecem ter um efeito crucial sobre o desempenho catalítico, pois o material suporte, onde as AuNPs estão imobilizados, apresentam um papel fundamental na estabilização destes centros ativos catalíticos.<sup>17</sup> Assim, o desempenho do catalisador depende fortemente da natureza do suporte.<sup>18</sup>

Atualmente as estruturas porosas metal-orgânicas (MOFs) são magníficos modelos de catalisadores devido aos seus centros metálicos, à sua estrutura porosa 3D altamente ordenada com grandes gaiolas e túneis regulares, elevadas áreas de

superfície, com estruturas controláveis<sup>19,20</sup> e fácil funcionalização através de modificação pós-síntese ou estrutura do ligando. Assim sendo, os MOFs tornam-se suportes ideais para ancoragem de nanopartículas metálicas.<sup>21</sup> Mas, devido à natureza híbrida dos MOFs, eles próprios podem apresentar centros ativos na sua rede estrutural, na sua componente orgânica (ligandos) ou inorgânica (centros metálicos). Mas muitas das aplicações dos MOFs na catalise oxidativa, usa-os como suportes de centros ativos,<sup>22,23</sup> podendo estes últimos serem incorporados a partir do exterior, ou serem mesmo sintetizados *in-situ*, na presença da estrutura do MOF. Em ambas as últimas situações deverão ocorrer interação hospedeiro-hospede, de forma a assegurar-se a estabilização dos centros ativos na estrutura do suporte (Figura 4.2).<sup>24</sup>

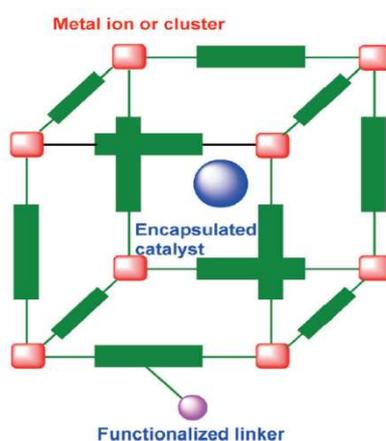


Figura 4.2: Possível natureza e localização dos centros ativos para as reações catalíticas de oxidação utilizando os MOFs. Adaptado da literatura<sup>25</sup>

No caso da oxidação seletiva de álcoois, os MOFs têm sido utilizados como suportes na preparação de catalisadores heterogêneos, apresentando na sua maioria, compostos ou partículas de pequenas dimensões de metais nobres, como centros ativos, imobilizados nos seus poros..<sup>25</sup>

Devido a todos os fatores inerentes a reação de oxidação e à formação dos produtos de reação em fase líquida, a sua conversão e seletividade iram depender não só das condições experimentais usadas (temperatura, oxidante, concentração do reagente, presença ou ausência de um solvente, etc), mas também da morfologia e da natureza do centro ativo do catalisador. O agente oxidante usado tem também um papel importante no desempenho catalítico, podendo ser usado o oxigénio molecular ( $O_2$ )<sup>26,27</sup>, peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ )<sup>28</sup> ou hidroperóxido de *terc*-butilo (TBHP).<sup>29</sup>

Da reação de oxidação do BzOH, maioritariamente são formados o benzaldeído, o ácido benzoico, benzoato de benzilo e ainda será possível a obtenção de tolueno.<sup>30</sup> No entanto, mas não tão frequentemente, pode-se formar o éter dibenzílico, estilbeno e

antraceno. Muitos destes são já produtos formados da oxidação de produtos intermediários da reação de oxidação do BzOH (Figura 4.3).<sup>31</sup>

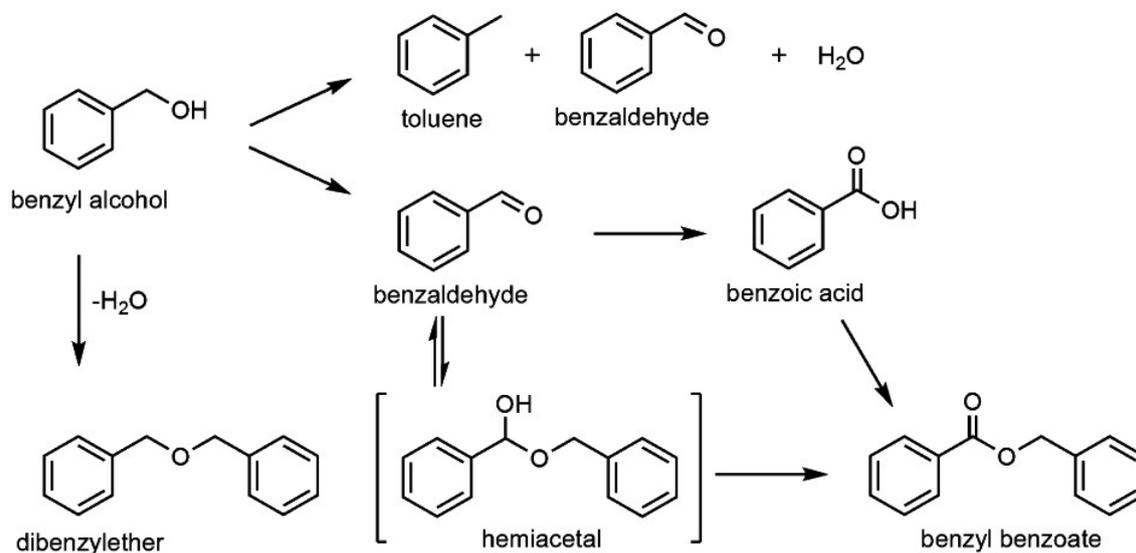


Figura 4.3: Esquema de reação para a oxidação do álcool benzílico. Adaptado da literatura<sup>30</sup>

## 4.2 Testes catalíticos

Neste trabalho, utilizaram-se as várias estruturas de MOFs, preparadas no Capítulo 2, como catalisadores heterogêneos na reação de oxidação de BzOH. Alguns parâmetros reacionais foram tidos em atenção, de forma a obter-se uma maior conversão e seletividade deste substrato. Os parâmetros estudados foram: natureza do oxidante usado e o solvente.

A quantificação da conversão total do álcool benzílico, e mesmo a seletividade para o benzaldeído ou restantes produtos da reação, foi realizada periodicamente por análise de cromatografia gasosa e posteriormente ter-se-á necessitado de recorrer à cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massa atômica, para a identificação dos produtos da reação.

### 4.2.1 Efeito do oxidante

Primeiramente, o efeito do agente oxidante foi estudado utilizando-se dois agentes oxidantes diferentes, o peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e o hidroperóxido de *terc*-butil (TBHP). Na segunda fase, testou-se a influência da quantidade de oxidante, usando o agente oxidante com o qual se obteve melhores resultados catalíticos.

Para o estudo do efeito do oxidante utilizou-se uma proporção de 1:1 (mol/mol) BzOH/oxidante, usando o acetonitrilo (MeCN) como solvente (1 mL) e 10 mg de catalisador, a uma temperatura de 70°C, durante 6 h. Posteriormente, realizaram-se reações de oxidação catalítica do BzOH, mas variando a proporção BzOH/oxidante para 1:2 (mol/mol), mantendo as restantes condições reacionais. Os resultados de conversão do BzOH, obtidos após 6 h de reação, estão apresentados na Figura 4.4.

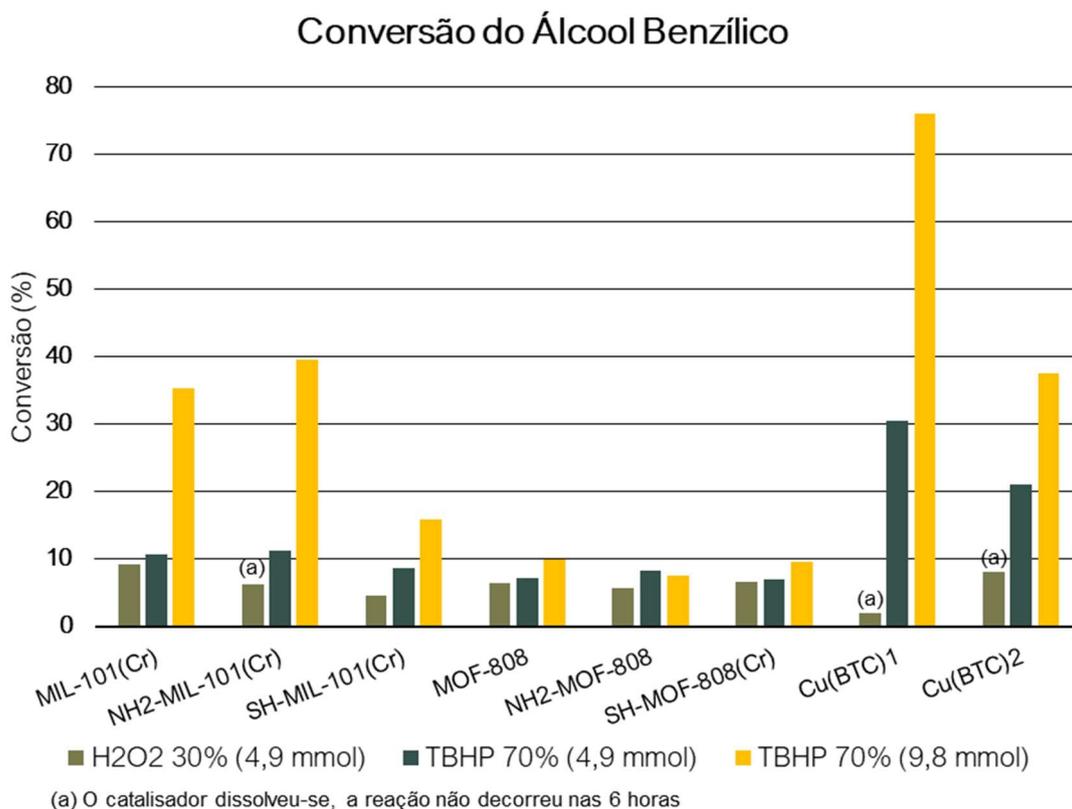


Figura 4.4: Influência do agente oxidante e respetiva quantidade de oxidante na reação de oxidação do álcool benzílico (BzOH) catalisada por várias estruturas de MOF (10 mg), utilizando-se o MeCN como solvente (1 mL), a 70°C e ao fim de 6 horas de reação.

Observando os resultados da Figura 4.4 é possível comparar-se a eficiência do agente oxidante, quando se usa 1:1 de BzOH/Oxidante, ou seja 4.9 mmol. Para praticamente todos os catalisadores usados, o TBHP mostrou ser um agente oxidante mais eficiente do que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja, observa-se uma maior conversão conseguida na presença do TBHP do que na presença do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Este comportamento é particularmente notório para os catalisadores de Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. A melhor conversão alcançada após as 6 h de reação na presença do TBHP como oxidante, foi de 30% e utilizou o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1, seguido do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2 (21%). A família dos catalisadores de MIL-101(Cr), mostraram ser ligeiramente mais ativos que os catalisadores da família dos MOF-808(Zr). Dentro da mesma família de MOF, a atividade catalítica é semelhante, ou seja, a presença de grupos funcionais na estrutura do MOF não apresenta grande influência no desempenho catalítico para a oxidação do BzOH.

Por outro lado, o oxidante TBHP, na presença de alguns catalisadores, não só mostrou ser mais eficaz, mas também menos agressivo para os catalisadores heterogêneos estudados, não promovendo a destruição da estrutura do MOF, como sucedido no caso do NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 e Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2 na presença do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Nestes últimos casos, a estrutura sólida dos MOFs foi destruída e

dissolvida pelo meio reacional. Assim sendo, optou-se por prosseguir os estudos catalíticos apenas com o oxidante TBHP.

Quando se duplicou a quantidade de TBHP, mantendo-se as restantes condições experimentais, verificou-se um aumento notório de conversão para os catalisadores MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e para ambos os catalisadores Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>. Curiosamente, o catalisador SH-MIL-101(Cr) não seguiu o mesmo comportamento que os catalisadores da família dos MIL-101(Cr). Utilizando-se a razão 1:2 BzOH/TBHP (mol/mol), 76% de conversão de BzOH foi conseguida após 6 h, na presença do Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1. Tendo-se, assim, aumentado mais de 45% de conversão, comparativamente ao teste anterior com metade da quantidade de oxidante. De todos os catalisadores, os que apresentaram a maior percentagem de conversão de BzOH, usando uma quantidade 9,8 mmol de TBHP, foram respetivamente o Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1 (76%) e o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (36%).

#### 4.2.2 Efeito do solvente

A influência do solvente na reação de oxidação do BzOH foi estudada utilizando-se os catalisadores mais ativos, selecionados no estudo efeito do oxidante (em 4.2.1.). Neste estudo mantiveram-se as condições experimentais anteriormente utilizadas: temperatura, tempo de reação, massa de catalisador e razão BzOH/agente oxidante, mas sem se fazer adição do MeCN solvente ao meio reacional. Na Figura 4.5 são representados os resultados para a conversão do BzOH ao fim de 6 horas de reação, a uma temperatura de 70°C e usando uma massa de 10 mg de catalisador, 4,9 mmol de BzOH e 9,8 mmol de TBHP, com a presença do solvente MeCN (1 mL) e sem solvente.

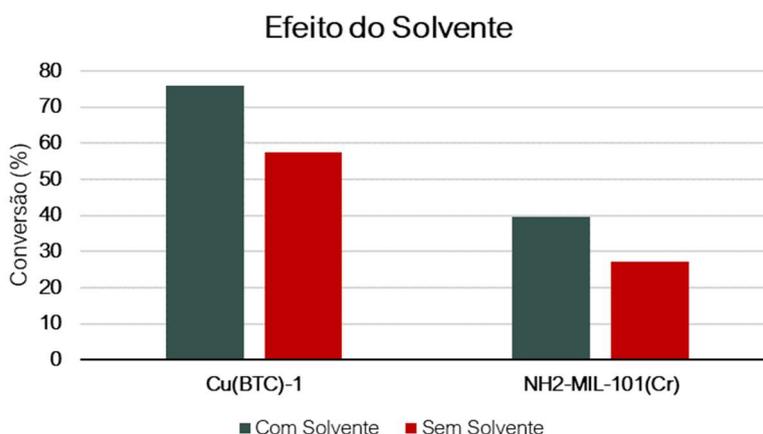


Figura 4.5: Influência do solvente (MeCN, 1 mL) na reação de oxidação do álcool benzílico (BzOH) catalisada por várias estruturas de MOF (10 mg), a 70°C e ao fim de 6 horas de reação.

A ausência do solvente na reação de oxidação de BzOH provocou uma diminuição da sua conversão. A conversão diminuiu de 76% para 58% na presença do catalisador  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2\text{-1}$ , e de 36% para 27% na presença do catalisador  $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ . Assim sendo, a presença de solvente contribuiu positivamente para a conversão do BzOH. No entanto, em relação à seletividade da reação de oxidação do BzOH, a ausência de solvente aumentou a sua seletividade para a formação do benzaldeído (BzH), que é o produto maioritário (Tabela 4.), à formação de outros produtos (Figura 4.3). Assim sendo, como a reação com o solvente MeCN promoveu uma maior conversão da oxidação do BzOH e, dado que o BzH é um produto intermediário, a reação continuará a decorrer, começando a oxidar o BzH em ácido benzoico e posteriormente em benzoato de benzilo (Tabela 4.).

Na *Tabela 4.* são descritos os resultados de seletividade obtidos para todos os testes catalíticos realizados, estando discriminados os valores para a conversão total do BzOH e as respetivas seletividades para cada um dos produtos obtidos. Dos resultados podemos inferir que os catalisadores da família do  $\text{MOF-808}(\text{Zr})$  são os menos ativos para este tipo de reações, e assim sendo os mais seletivos, obtendo-se apenas BzH como produto. Os catalisadores efetivamente mais ativos foram os baseados em  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  e a família dos  $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ . Comparando estas duas famílias de MOFs é possível verificar que os MOFs de cobre são mais ativos que os de cromo, tendo percentagens de conversão total mais elevadas. Todavia, e no que diz respeito à seletividade, os MOFs de cromo mostraram-se mais seletivos, tendo percentagens de seletividade sempre superiores a 81% para o BzH, observando-se como produto secundário o ácido benzoico. Importa referir que os produtos da reação de oxidação do BzOH foram identificados e confirmados por GC-MS.

Tabela 4.1: Resultados de conversão e seletividade para oxidação do Álcool Benzílico, catalisada por várias estruturas de MOFs, obtidos após 6 h de reação, a 70 °C.

Entrada	Catalisador	Oxidante (n/n) <sup>a</sup>	Conversão total(%)	Seletividade (%)			
				BzH	BzOOH	MeBenz	BzBenz
1			9	100	-	-	-
2	MIL-101(Cr)	TBHP (1:1)	11	100	-	-	-
3		TBHP (1:2)	35	83	17	-	-
4				6	100	-	-
5	NH <sub>2</sub> -MIL- 101(Cr)	TBHP (1:1)	11	100	-	-	-
6		TBHP (1:2)	37	81	19	-	-
7		TBHP (1:2) <sup>b</sup>	27	94	6	-	-
8		(1:1)	5	100	-	-	-
9	SH-MIL- 101(Cr)	TBHP (1:1)	9	100	-	-	-
10		TBHP (1:2)	16	100	-	-	-
11		(1:1)	6	100	-	-	-
12	MOF- 808(Zr)	TBHP (1:1)	7	100	-	-	-
13		TBHP (1:2)	10	100	-	-	-
14		(1:1)	6	100	-	-	-
15	NH <sub>2</sub> -MOF- 808(Zr)	TBHP (1:1)	8	100	-	-	-
16		TBHP (1:2)	8	100	-	-	-
17		(1:1)	7	100	-	-	-
18	SH-MOF- 808(Zr)	TBHP (1:1)	7	100	-	-	-
19		TBHP (1:2)	10	100	-	-	-
20		(1:1)	2	100			
21	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -1	TBHP (1:1)	30	76	14	-	10
22		TBHP (1:2)	76	32	54	11	2
23		TBHP (1:2) <sup>b</sup>	58	51	38	9	2
24		(1:1)	8	100	-	-	-
25	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2	TBHP (1:1)	21	93	7	-	-
26		TBHP (1:2)	37	81	16	3	-

(a) n/n: álcool benzílico/oxidante; (b) reação sem solvente; BzH: benzaldeído; BzOOH: ácido benzoico; MeBenz: benzoato de metilo; BzBenz: benzoato de benzilo

### 4.3 Discussão dos resultados e breves conclusões

Entre as várias reações catalíticas realizadas, pelo estudo do efeito de oxidante e de solvente, os MOFs de cobre mostraram ser os mais ativos para a oxidação do álcool benzílico. De facto, outros catalisadores com base em cobre têm mostrado ser eficientes para esta reação de oxidação, como é o caso das nanopartículas de cobre e estruturas baseadas em óxidos de cobre, bem relatadas na literatura como bons catalisadores em oxidação de álcoois.<sup>32,33,34</sup>

Na literatura também é referido que na presença de MOFs como catalisadores para a reação de oxidação do BzOH, esta é favorecida quando se faz uso do TBHP como agente oxidante ao invés do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>13</sup> O TBHP tem provado ser um oxidante melhor devido à ligação O-O mais fraca do seu peróxido, conduzindo a uma maior conversão.<sup>35</sup> Sendo a utilização de oxigénio molecular como a mais pretendida, numa perspetiva de sustentabilidade, esta apresenta alguns desafios inerentes, como necessidade de operar a temperaturas e pressões de reação elevadas, necessidade de contenção de gás, custo de transporte e instalação que acabam por conseguir ser contornados com a utilização do TBHP.<sup>36</sup>

## Referências

- 1 T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang and S. Kobayashi, Recent Advances in Immobilized Metal Catalysts for Environmentally Benign Oxidation of Alcohols, *Chem. - Asian J.*, 2008, **3**, 196–214.
- 2 A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro and H. Garcia, Metal–organic frameworks as heterogeneous catalysts for oxidation reactions, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **1**, 856.
- 3 T. Takeji, T. Akita, I. Nakamura, T. Fujitani, M. Okumura, K. Okazaki, J. Huang, T. Ishida and M. Haruta, in *Advances in Catalysis*, Elsevier, 2012, vol. 55, pp. 1–126.
- 4 R. A. Sheldon, I. Arends and U. Hanefeld, *Green chemistry and catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, Repr., 2008.
- 5 C. Della Pina, E. Falletta and M. Rossi, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst, *J. Catal.*, 2008, **260**, 384–386.
- 6 F. Adam and W.-T. Ooi, Selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over Co-metalloporphyrin supported on silica nanoparticles, *Appl. Catal. Gen.*, 2012, **445–446**, 252–260.
- 7 C. Ragupathi, J. Judith Vijaya, S. Narayanan, S. K. Jesudoss and L. John Kennedy, Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde with hydrogen peroxide by cobalt aluminate catalysis: A comparison of conventional and microwave methods, *Ceram. Int.*, 2015, **41**, 2069–2080.
- 8 S. E. Davis, M. S. Ide and R. J. Davis, Selective oxidation of alcohols and aldehydes over supported metal nanoparticles, *Green Chem*, 2013, **15**, 17–45.
- 9 G. C. Behera and K. M. Parida, Liquid phase catalytic oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde over vanadium phosphate catalyst, *Appl. Catal. Gen.*, 2012, **413–414**, 245–253.
- 10 J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Principles and practice of heterogeneous catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2., rev. ed., 2015.
- 11 I. Chorkendorff and J. W. Niemantsverdriet, *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, Third, completely revised and enlarged edition., 2017.
- 12 L. Wang, S. Shang, G. Li, L. Ren, Y. Lv and S. Gao, Iron/ABNO-Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols to Aldehydes and Ketones under Ambient Atmosphere, *J. Org. Chem.*, 2016, **81**, 2189–2193.

- 13 A. Farrokhi, M. Jafarpour and R. Najafzade, Phosphonate-based Metal Organic Frameworks as Robust Heterogeneous Catalysts for TBHP Oxidation of Benzylic Alcohols, *Catal. Lett.*, 2017, **147**, 1714–1721.
- 14 C. M. Friend and B. Xu, Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future, *Acc. Chem. Res.*, 2017, **50**, 517–521.
- 15 L. Prati and M. Rossi, Gold on Carbon as a New Catalyst for Selective Liquid Phase Oxidation of Diols, *J. Catal.*, 1998, **176**, 552–560.
- 16 A. Santiago-Portillo, M. Cabrero-Antonino, M. Álvaro, S. Navalón and H. García, Tuning the Microenvironment of Gold Nanoparticles Encapsulated within MIL-101(Cr) for the Selective Oxidation of Alcohols with O<sub>2</sub>: Influence of the Amino Terephthalate Linker, *Chem. – Eur. J.*, 2019, **25**, 9280–9286.
- 17 K. Kousi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios and C. Papadopoulou, Glycerol steam reforming over modified Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, *Appl. Catal. Gen.*, 2017, **542**, 201–211.
- 18 A. G. Adeniyi and J. O. Ighalo, A review of steam reforming of glycerol, *Chem. Pap.*, 2019, **73**, 2619–2635.
- 19 C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, S. Ribeiro, I. C. M. S. Santos, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, Oxidative catalytic versatility of a trivacant polyoxotungstate incorporated into MIL-101(Cr), *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1416.
- 20 Q. Wang and D. Astruc, State of the Art and Prospects in Metal–Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 1438–1511.
- 21 D. Gao, Z. Wang, C. Wang, L. Wang, Y. Chi, M. Wang, J. Zhang, C. Wu, Y. Gu, H. Wang and Z. Zhao, CrPd nanoparticles on NH<sub>2</sub>-functionalized metal-organic framework as a synergistic catalyst for efficient hydrogen evolution from formic acid, *Chem. Eng. J.*, 2019, **361**, 953–959.
- 22 A. S. Sharma, H. Kaur and D. Shah, Selective oxidation of alcohols by supported gold nanoparticles: recent advances, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 28688–28727.
- 23 C. Rösler and R. A. Fischer, Metal–organic frameworks as hosts for nanoparticles, *CrystEngComm*, 2015, **17**, 199–217.
- 24 V. I. Isaeva and L. M. Kustov, The application of metal-organic frameworks in catalysis (Review), *Pet. Chem.*, 2010, **50**, 167–180.
- 25 A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri and H. Garcia, Metal-Organic Frameworks as Catalysts for Oxidation Reactions, *Chem. - Eur. J.*, 2016, **22**, 8012–8024.
- 26 J. Büker, B. Alkan, Q. Fu, W. Xia, J. Schulwitz, D. Waffel, T. Falk, C. Schulz, H. Wiggers, M. Muhler and B. Peng, Selective cyclohexene oxidation with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- and *tert*-butyl hydroperoxide over spray-flame synthesized  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  nanoparticles, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 5196–5206.
- 27 I. S. Nielsen, E. Taarning, K. Egeblad, R. Madsen and C. H. Christensen, Direct aerobic oxidation of primary alcohols to methyl esters catalyzed by a heterogeneous gold catalyst, *Catal. Lett.*, 2007, **116**, 35–40.
- 28 Z. Weng, G. Liao, J. Wang and X. Jian, Selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide over reaction-controlled phase-transfer catalyst, *Catal. Commun.*, 2007, **8**, 1493–1496.
- 29 M. J. Ndolomingo and R. Meijboom, Selective liquid phase oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde by *tert*-butyl hydroperoxide over  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  supported copper and gold nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **398**, 19–32.
- 30 S. Albonetti, R. Mazzoni and F. Cavani, in *Green Chemistry Series*, eds. F. Cardona and C. Parmeggiani, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2014, pp. 1–39.
- 31 M. Alhumaimess, Z. Lin, W. Weng, N. Dimitratos, N. F. Dummer, S. H. Taylor, J. K. Bartley, C. J. Kiely and G. J. Hutchings, Oxidation of Benzyl Alcohol by using Gold Nanoparticles Supported on Ceria Foam, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 125–131.
- 32 A. Yu. Olenin, P. G. Mingalev and G. V. Lisichkin, Partial Catalytic Oxidation of Alcohols: Catalysts Based on Metals and Metal Coordination Compounds (a Review), *Pet. Chem.*, 2018, **58**, 577–592.
- 33 H.-L. Xu, W. Shen and Y.-T. Yang, Characterization and Activity of  $\text{MnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  for Hydrogenation of Methyl Benzoate to Benzaldehyde, *Chin. J. Chem.*, 2010, **19**, 647–651.
- 34 A. Chen, H. Xu, Y. Yue, W. Hua, W. Shen and Z. Gao, Hydrogenation of methyl benzoate to benzaldehyde over manganese oxide catalysts prepared from  $\text{Mg}/\text{Mn}/\text{Al}$  hydrotalcite-like compounds, *Appl. Catal. Gen.*, 2004, **274**, 101–109.
- 35 N. M. JamJam, Y. H. Taufiq Yap, E. N. Muhamad, M. Izham Saiman and T. A. Saleh, Free solvent oxidation of molecular benzyl alcohol by newly synthesized  $\text{AuPd}/\text{titania}$  catalysts, *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, **107**, 107471.
- 36 C. A. Akinnawo, N. Bingwa and R. Meijboom, Tailoring the surface properties of meso- $\text{CeO}_2$  for selective oxidation of benzyl alcohol, *Catal. Commun.*, 2020, **145**, 106115.



## 5 Acetalização

## Índice

<b>5 Acetalização</b>	<b>125</b>
5.1 <i>Breve introdução</i>	127
5.2 <i>Testes catalíticos</i>	130
5.2.1 Efeito catalítico AuNPs@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	130
5.2.2 SH-MIL-101(Cr) vs AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	131
<i>Referências:</i>	133

## 5.1 Breve introdução

É factual que a poluição ambiental e a crise energética são dois dos maiores problemas no mundo. A intensiva busca por fontes alternativas de energia e processos sustentáveis, visando a redução da poluição ambiental, tem estimulado o mercado mundial de combustíveis, como o biodiesel (BD).<sup>1</sup> O crescimento de produção deste último tem também gerado uma elevada produção dos seus subprodutos, sendo o glicerol o maioritário.<sup>2</sup> Desta forma, a viabilidade sustentável da produção do BD é questionável, pois da sua produção total são produzidos 10% de glicerol.<sup>3</sup> O glicerol gerado, ou glicerol bruto, apresenta impurezas, dificultando ainda mais a sua valorização, devido aos custos associados à purificação deste.<sup>4</sup>

No geral, o glicerol é uma substância que praticamente não apresenta perigos de toxicidade para a saúde humana e também para o ambiente.<sup>5</sup> Quimicamente, o glicerol é um tri-álcool ou um álcool trihídrico, capaz de reagir como álcool, embora mais estável na maioria das condições.<sup>6</sup> Na sua estrutura encontram-se três grupos hidróxido, responsáveis pela sua solubilidade em água e pela sua natureza higroscópica.<sup>7</sup> Este ainda é completamente solúvel em água, ligeiramente solúvel em éter, acetato de etilo e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos.<sup>8</sup>

Assegurar a viabilidade do glicerol tornou-se cada vez mais um objetivo por parte da ciência e por parte da indústria, uma vez que a sua valorização irá sustentar a indústria de produção do BD. Uma das formas encontradas para a sua valorização é a transformação via processos catalíticos seletivos do glicerol em novos produtos com valor acrescentado.<sup>9</sup> Devido à presença dos três grupos OH, o glicerol apresenta uma reatividade química versátil, e pode ser convertido em produtos químicos de valor acrescentado e aditivos de combustível.<sup>10</sup> Ainda assim, vários artigos apontam para várias dificuldades no desenvolvimento destes processos de conversão seletiva, estando associados à presença destes 3 grupos OH, com pKa idênticos, elevada viscosidade e o seu caráter extremamente hidrofílico.<sup>11</sup>

Atualmente o glicerol é considerado um composto auspicioso para a produção de aditivos para o combustível; no entanto, a sua adição direta como aditivo é inviável devido à sua decomposição e polimerização que conduziria a problemas no motor com as elevadas temperaturas.<sup>12</sup> Logo, o glicerol deverá ser modificado para se obter derivados compatíveis com os combustíveis usados no dia a dia. Entre vários processos catalíticos de conversão de glicerol, a acetalização é considerada uma das mais importantes transformações químicas do glicerol em aditivos oxigenados de alto valor.<sup>13</sup>

A reação de acetalização pode ser realizada na presença de aldeídos e cetonas, formando os respectivos acetais e cetais cíclicos.<sup>14</sup>

O foco do trabalho apresentado neste capítulo foi a conversão do glicerol em *solketal* (Figura 5.1). A reação de acetalização do glicerol com acetona é um processo reversível, resultando em (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-il)metanol (*solketal*) e água, de acordo com o apresentado na Figura 5.1. O seu isómero estrutural 1,3-dioxano-5-ol pode também ser produzido.<sup>15</sup>

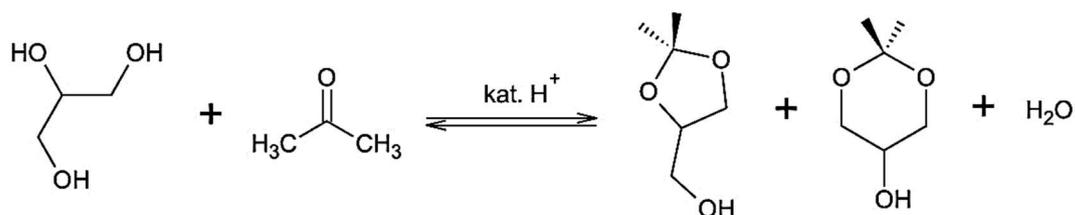


Figura 5.1: Esquema reacional da reação de acetalização do glicerol com acetona.

O *Solketal*, um acetal cíclico, é descrito como um aditivo oxigenado para combustíveis,<sup>16</sup> sem cor e sem cheiro,<sup>17</sup> passível de reduzir as emissões de partículas e melhorar as características de fluidez dos combustíveis líquidos de transportes,<sup>18</sup> melhorando as suas propriedades lubrificantes e atuando ainda como anticongelante.<sup>19</sup> Os combustíveis naturalmente tendem a formar uma “goma” devido à sua degradação que acaba por se depositar nos filtros. A adição de *solketal* irá reduzir esta formação,<sup>14</sup><sup>18</sup>. Para além disso, quando adicionado à gasolina tem a capacidade de aumentar o seu número de octanas.<sup>19</sup>

O interesse na aplicação destes derivados do glicerol não passa apenas pela indústria automóvel, estes encontram um lugar apreciável na indústria de polímeros como solventes versáteis e plastificantes;<sup>20</sup> e ainda podem ser empregues em fármacos, fragrâncias, detergentes, indústrias de lacas e cosméticos.<sup>13</sup>

Geralmente, a acetalização é uma reação tipicamente exotérmica e reversível,<sup>17</sup> catalisada por ácido e convencionalmente realizada utilizando-se ácidos minerais como catalisadores.<sup>21</sup> Numerosos catalisadores têm sido utilizados para este tipo de reações. Os catalisadores homogêneos tradicionalmente utilizados são os ácidos de Brønsted e Lewis que, apesar de comumente justificarem condições de reação suaves, alta eficiência, melhor controlo dos locais ativos, e uma compreensão mais fácil do mecanismo reacional,<sup>22</sup> mas estes catalisadores homogêneos, baseados em ácidos fortes, não são recicláveis, são difíceis de separar e acabam por ser corrosivos para os

instrumentos.<sup>23</sup> Enquanto que a utilização de catalisadores heterogêneos ácidos contribui para uma recuperação mais fácil dos catalisadores e dos produtos de reação final.<sup>24</sup> Na categoria de catalisadores heterogêneos ácidos encontram-se os catalisadores à base de zeólitos, resinas, argilas, MOFs, nanotubos de titanato, óxidos metálicos de Nb-Al, ácidos sólidos à base de carbono, heteropoliácidos, fosfato de molibdênio e, ainda, compósitos de mistura carbono-silica.<sup>17</sup> A acidez é considerada como o fator mais importante para a acetalização com acetona, mas a água, subproduto formado, desempenha um papel negativo na atividade catalítica e estabilidade dos ácidos sólidos, contribuindo para a diminuição da conversão do glicerol.<sup>25</sup>

## 5.2 Testes catalíticos

Numa fase inicial dos testes catalíticos, testou-se a reação de acetalização do glicerol com acetona, a uma temperatura de 25 °C que, devido a fatores inerentes às propriedades físicas do glicerol, como elevada viscosidade e pouca solubilidade em acetona, não permitiu que a reação pudesse ocorrer, não havendo miscibilidade entre os reagentes. Desta forma, prosseguiu-se os restantes estudos catalíticos a uma temperatura de 50°C.

O objetivo destes estudos catalíticos foi testar a atividade catalítica de alguns compósitos de AuNPs preparados previamente (Capítulo 3), em reações de acetalização do glicerol na presença de acetona. Os catalisadores utilizados nesta reação foram aqueles que apresentaram uma concentração de AuNPs considerável, bem como os materiais suportes correspondentes: SH-MIL-101(Cr), AuNPs@SH-MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). Estes estudos foram acompanhados com a reação sem a presença de catalisador, com intuito de se conhecer qual o efeito do catalisador na reação e se este é ativo ou não para este tipo de sistemas catalíticos. Para além disso, fizeram-se também reações só com o suporte do MOF, de forma a conhecer-se se este teria uma contribuição catalítica e se o centro ativo seriam as AuNPs presentes no compósito.

Os sistemas catalíticos foram preparados usando-se volume de glicerol e de acetona de 0,16 mL e 2,4 mL, respetivamente. A mistura ficou durante 2 horas em agitação e a uma temperatura de 50 °C. Foi usada uma massa de 25 mg dos dois suportes (sem as AuNPs incorporadas), sendo que a massa de compósito dependeu da quantidade de ouro existente por grama de compósito

A quantidade de glicerol convertido foi quantificada periodicamente por análise de cromatografia gasosa, tendo-se feito uso do método de curva de calibração, utilizando como padrão o tolueno.

### 5.2.1 Efeito catalítico AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

O compósito contendo o grupo funcional amina da família dos MIL-101(Cr) e o seu suporte correspondente, foram testados como catalisadores heterogêneos na reação de acetalização do glicerol. O perfil cinético das reações está apresentado na Figura 5.2.

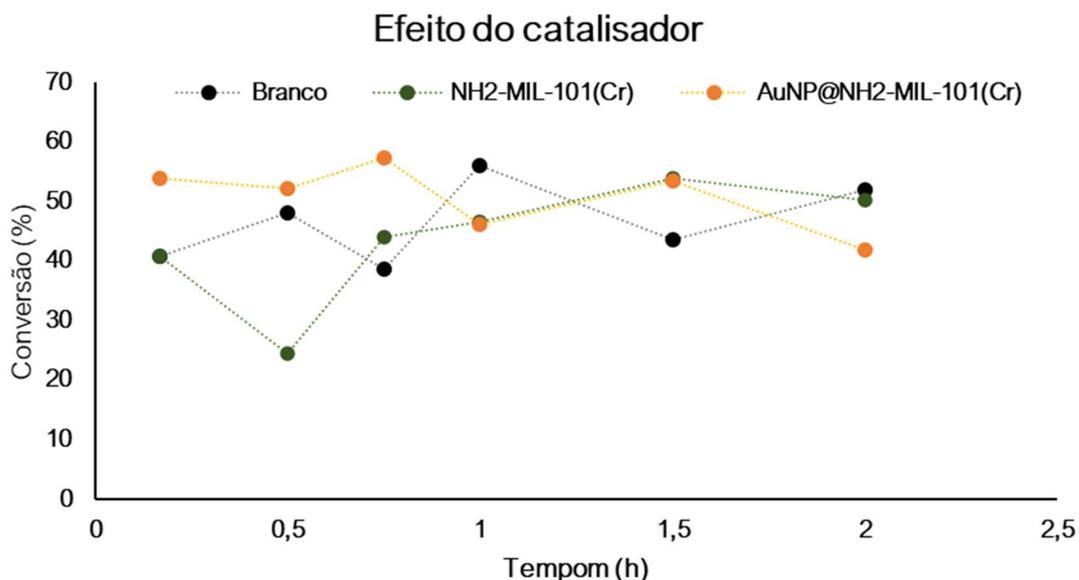


Figura 5.2: Perfil de conversão durante 2 h para a reação de acetalização do glicerol com acetona, catalisada pelo material suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr); pelo composto AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e ainda na ausência de solvente.

Analisando o perfil de conversão do glicerol na presença dos devidos catalisadores, Figura 5.2, podemos verificar que o comportamento dos dois materiais é idêntico entre si, bem como também é idêntico à reação sem catalisador. A conversão do glicerol em acetona dá-se mesmo sem a presença do catalisador, ocorrendo uma conversão máxima de 57% na presença do suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), ao fim de 45 min de reação. No entanto, uma conversão de 41% é logo alcançada ao fim de 10 min de reação. Através dos resultados obtidos, pode concluir-se que tanto o material suporte como o seu derivado composto, não são espécies cataliticamente ativas para esta reação. Uma das soluções possíveis para ajudar na eficiência catalítica dos suportes, seria a impregnação com partículas derivadas de íons de molibdénio, como por exemplo o fosfato de molibdénio.<sup>13,26</sup>

### 5.2.2 SH-MIL-101(Cr) vs AuNPs@SH-MIL-101(Cr)

Numa segunda fase de testes, avaliou-se, desta vez, qual seria o efeito do grupo tiol na estrutura do MIL-101(Cr) na reação de acetalização do glicerol. Testando também a atividade do respetivo composto de ouro, AuNPs@SH-MIL-101(Cr). Os resultados de conversão de glicerol estão apresentados na Figura 5.3.

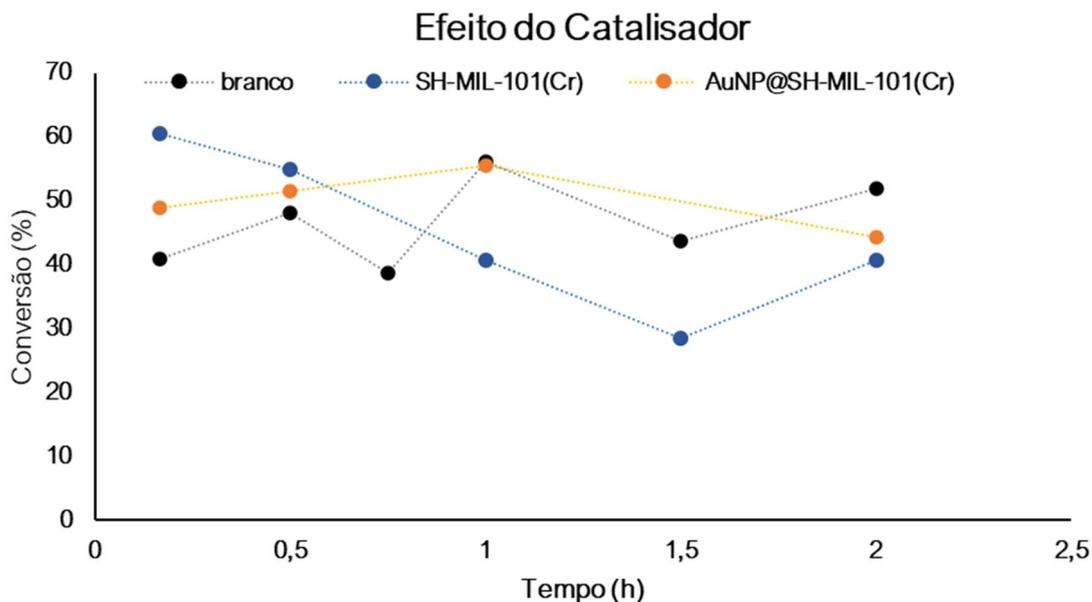


Figura 5.3: Perfil de conversão durante 2 h para a reação de acetalização do glicerol com acetona, catalisada pelo material suporte SH-MIL-101(Cr); pelo composto AuNPs@SH-MIL-101(Cr) e ainda na ausência de solvente.

Comparativamente ao sucedido para os dois materiais anteriores, é possível verificar que tanto o SH-MIL-101(Cr) como o Au@SH-MIL-101(Cr) não apresentam atividade catalítica para esta reação, sendo que o composto Au@SH-MIL-101(Cr) parece até a inibir a reação, não permitindo que esta ocorra na direção dos produtos. Podemos mais uma vez verificar que efetivamente houve conversão do glicerol, com valor máximo de 61% após 10 min na presença do material suporte SH-MIL-101(Cr). No entanto, não podemos inferir sobre a eficiência catalítica, pois o a reação sem catalisador apresentou também uma conversão de 41% para o mesmo tempo de reação. As soluções possíveis para melhorar a eficiência destes catalisadores de acetalização passa pela inserção de grupos funcionais ácidos.

## Referências:

- 1 P. U. Okoye and B. H. Hameed, Review on recent progress in catalytic carboxylation and acetylation of glycerol as a byproduct of biodiesel production, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **53**, 558–574.
- 2 M. S. Ardi, M. K. Aroua and N. A. Hashim, Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **42**, 1164–1173.
- 3 A. G. Adeniyi and J. O. Ighalo, A review of steam reforming of glycerol, *Chem. Pap.*, 2019, **73**, 2619–2635.
- 4 C. G. Chol, R. Dhabhai, A. K. Dalai and M. Reaney, Purification of crude glycerol derived from biodiesel production process: Experimental studies and techno-economic analyses, *Fuel Process. Technol.*, 2018, **178**, 78–87.
- 5 M. Pagliaro and M. Rossi, *The future of glycerol*, RSC Publ, Cambridge, 2. ed., 2010.
- 6 M. Ayoub and A. Z. Abdullah, Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 2671–2686.
- 7 N. Rahmat, A. Z. Abdullah and A. R. Mohamed, Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2010, **14**, 987–1000.
- 8 M. Gupta and N. Kumar, Scope and opportunities of using glycerol as an energy source, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2012, **16**, 4551–4556.
- 9 C.-N. Fan, C.-H. Xu, C.-Q. Liu, Z.-Y. Huang, J.-Y. Liu and Z.-X. Ye, Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides, *React. Kinet. Mech. Catal.*, 2012, **107**, 189–202.
- 10 P. Manjunathan, S. P. Maradur, A. B. Halgeri and G. V. Shanbhag, Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2015, **396**, 47–54.
- 11 S. Pariente, N. Tanchoux and F. Fajula, Etherification of glycerol with ethanol over solid acid catalysts, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1256.
- 12 D. Royon, S. Locatelli and E. E. Gonzo, Ketalization of glycerol to solketal in supercritical acetone, *J. Supercrit. Fluids*, 2011, **58**, 88–92.
- 13 S. Gadamsetti, N. P. Rajan, G. S. Rao and K. V. R. Chary, Acetalization of glycerol with acetone to bio fuel additives over supported molybdenum phosphate catalysts, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2015, **410**, 49–57.

- 14 C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, N. Rosenbach, J. Costa and F. da Silva, Glycerin Derivatives as Fuel Additives: The Addition of Glycerol/Acetone Ketal (Solketal) in Gasolines, *Energy Fuels*, 2010, **24**, 2733–2736.
- 15 J. Kowalska-Kus, A. Held, M. Frankowski and K. Nowinska, Solketal formation from glycerol and acetone over hierarchical zeolites of different structure as catalysts, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2017, **426**, 205–212.
- 16 A. R. Trifoi, P. Ş. Agachi and T. Pap, Glycerol acetals and ketals as possible diesel additives. A review of their synthesis protocols, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **62**, 804–814.
- 17 X. Li, L. Zheng and Z. Hou, Acetalization of glycerol with acetone over Co[II](Co[III]Al<sub>2</sub>-)O<sub>4</sub> derived from layered double hydroxide, *Fuel*, 2018, **233**, 565–571.
- 18 A. Talebian-Kiakalaieh, N. A. S. Amin, N. Najaafi and S. Tarighi, A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives, *Front. Chem.*, 2018, **6**, 573.
- 19 A. L. Maksimov, A. I. Nekhaev, D. N. Ramazanov, Yu. A. Arinicheva, A. A. Dzyubenko and S. N. Khadzhiev, Preparation of high-octane oxygenate fuel components from plant-derived polyols, *Pet. Chem.*, 2011, **51**, 61–69.
- 20 M. R. Nanda, Y. Zhang, Z. Yuan, W. Qin, H. S. Ghaziaskar and C. (Charles) Xu, Catalytic conversion of glycerol for sustainable production of solketal as a fuel additive: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **56**, 1022–1031.
- 21 P. S. Reddy, P. Sudarsanam, B. Mallesham, G. Raju and B. M. Reddy, Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2011, **17**, 377–381.
- 22 R. Esposito, M. E. Cucciolito, A. D'Amora, R. Di Guida, F. Montagnaro and F. Ruffo, Highly efficient iron(III) molecular catalysts for solketal production, *Fuel Process. Technol.*, 2017, **167**, 670–673.
- 23 V. Rossa, Y. da S. P. Pessanha, G. Ch. Díaz, L. D. T. Câmara, S. B. C. Pergher and D. A. G. Aranda, Reaction Kinetic Study of Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 479–488.
- 24 M. Shirani, H. S. Ghaziaskar and C. (Charles) Xu, Optimization of glycerol ketalization to produce solketal as biodiesel additive in a continuous reactor with subcritical acetone using Purolite® PD206 as catalyst, *Fuel Process. Technol.*, 2014, **124**, 206–211.
- 25 X. Li, Y. Jiang, R. Zhou and Z. Hou, Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium organophosphonates, *Appl. Clay Sci.*, 2020, **189**, 105555.

- 26 S. Bagheri, N. M. Julkapli and W. A. Yehye, Catalytic conversion of biodiesel derived raw glycerol to value added products, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2015, **41**, 113–127.



## 6 Secção Experimental

## Índice

<b>6</b>	<b>Secção Experimental</b>	<b>137</b>
6.1	<i>Reagentes e Solventes</i>	139
6.2	<i>Técnicas de Caracterização e Instrumentação</i>	140
6.3	<i>Síntese dos Polímeros de Coordenação Porosos</i>	141
6.3.1	Série MIL-101(Cr)	141
6.3.1.1	MIL-101(Cr):	141
6.3.1.2	NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr):	142
6.3.1.3	SH-MIL-101(Cr):	142
6.3.2	Série Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub>	142
6.3.2.1	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -1:	142
6.3.2.2	Cu <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> -2:	143
6.3.3	Série MOF-808(Zr)	143
6.3.3.1	MOF-808(Zr):	143
6.3.3.2	X-MOF-808(Zr), (X = -NH <sub>2</sub> ; -SH):	143
6.4	<i>Imobilização das AuNPs: AuNPs@MOF</i>	144
6.4.1.1	Passo 1: Impregnação dos Au <sup>3+</sup> :	144
6.4.1.2	Passo 2: Crescimento das AuNPs:	144
6.5	<i>Oxidação Seletiva do Álcool Benzílico</i>	144
6.5.1	Efeito do Oxidante	144
6.5.2	Efeito do Solvente (MeCN)	145
6.6	<i>Acetalização do Glicerol com Acetona</i>	145
6.6.1	Efeito do catalisador: NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) e AuNPs@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	145
6.6.2	Efeito do catalisador: SH-MIL-101(Cr) e AuNPs@SH-MIL-101(Cr)	146
	<i>Referências</i>	147

No presente Capítulo, numa primeira fase serão descritos os reagentes e solventes usados na preparação dos polímeros de coordenação porosos baseados em redes metalo-orgânicos, nos derivados compósitos e na aplicação em sistemas catalíticos. Será ainda descrita a instrumentação usada para a caracterização e aplicação dos materiais previamente preparados.

Numa segunda fase serão descritos todos os procedimentos usados na preparação e construção dos materiais, dividindo em duas secções: síntese dos materiais suportes e posteriormente a preparação dos respetivos materiais compósitos.

Finalmente serão descritos os procedimentos usados para preparação dos sistemas catalíticos.

## 6.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes para a preparação dos materiais suportes, os compósitos e das nanopartículas de ouro, foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

Na síntese dos polímeros de coordenação, utilizaram-se como reagentes, o nitrato de crómio nonahidratado (Sigma-Aldrich, 99%), o ácido tereftálico (Sigma-Aldrich, 98%), o ácido 2-amino tereftálico (Sigma-Aldrich, 99%), cloreto de zircónio (IV) (Aldrich, 99,5%), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC, Aldrich, 95%), ácido 4-mercaptobenzoico (Acro, 99%), ácido 4-aminobenzoico (Alfa Aesar, 99%), cisteamina (Sigma, 99%), dimetilformamida (DMF, Fisher Scientific Chemical, 99,99%), ácido acético (Ensure, 100%), ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich, 40-45%) e hidróxido de sódio (Fluka;  $\geq 98\%$ ), nitrato de cobre (II) trihidratado (Sigma-Aldrich, 99%), ácido trimésico (95%, Sigma), metanol (99,8%, Sigma).

Na preparação das nanopartículas de ouro utilizaram-se como reagentes, o ácido tetracloroaurico ( $\text{HAuCl}_4$ , Sigma, 99,99%) e boro-hidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ , Sigma, 99%).

Para os estudos catalíticos, foram utilizados os seguintes reagentes: peróxido de hidrogénio ( $\text{H}_2\text{O}_2$  aquoso, Aldrich, 30%), hidroperóxido de terc-butil (TBHP aquoso, Aldrich, 70%), Glicerol (99,92%, Fluka), acetone ( $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), toluene anidro (Sigma-Aldrich), álcool benzílico (Sigma-Aldrich, 98%) e acetonitrilo ( $\text{MeCN}$ , anidro, Sigma-Aldrich, 99,8%).

## 6.2 Técnicas de Caracterização e Instrumentação

Para a caracterização dos materiais suporte e compósitos utilizaram-se os seguintes equipamentos:

### ***Espetroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR-ATR)***

Os espectros de infravermelho foram registados por um espectrofotómetro Spectrum BX Perkin Elmer adaptado para ATR (refletância total atenuada), num intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com 64 varrimentos.

### ***Difração de raio-X de pós (XRD)***

As análises de difração de raios-X de pós foram efetuadas à temperatura ambiente num difratómetro Rigaku Geigerflex com fonte de radiação de Cu ( $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_1/\lambda_2 = 0,500$ ) e uma configuração Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  (45 kV, 40 mA), por varrimento contínuo num intervalo entre 3 e 50 °, com um incremento de 0,026 °.

### ***Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espetroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS)***

Os estudos de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) foram efetuados no CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto, usando um microscópio de varrimento eletrónico JEOL JSM 6301F / FEI Quanta 400 FEG ESEM, operando a 24kV equipado com um espectrómetro de energia dispersiva Oxford INCA Energy 350 / EDAX Genesis X4M.

### ***Espetroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)***

A quantificação do ouro nas amostras de compósito foi obtida por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), com recurso a um espectrómetro Varian 820-MS da Universidade de Santiago de Compostela.

### ***Cromatografia Gasosa (GC)***

As reações de oxidação do álcool benzílico foram monitorizadas por cromatografia gasosa (GC), usando um cromatógrafo Bruker 430-GC-FID. Este cromatógrafo possui uma coluna capilar Supelco SPB-5 (30 m de comprimento, 250  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno e 25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme) e foi utilizado o  $\text{H}_2$  como gás de arrasto (com uma velocidade linear de 55  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). O método de GC utilizado: temperatura inicial de 70 °C durante 2 min, aumento da temperatura com uma velocidade de 20 °C/min até aos 250

°C, mantendo-se esta temperatura durante 2 min. A temperatura do injetor e do detetor foi de 250 °C. A conversão do álcool benzílico foi determinada pela relação da área do pico do reagente e as áreas dos picos dos produtos.

As reações de acetalização do glicerol foram seguidas num cromatógrafo de gases (GC) Perkin Elmer Claurus 480, equipado com uma coluna capilar SUPRAWAX-280 (30 m comprimentos × 0.25 mm i.d. × 0.25 µm espessura), como gás de arraste o hidrogénio com uma velocidade de fluxo de 30 mL.min<sup>-1</sup>. O método de GC utilizado: temperatura inicial de 80 °C durante 2 min, aumento da temperatura com uma velocidade de 20 °C/min até aos 260 °C, mantendo-se esta temperatura durante 2 min. Após este tempo, aumentou-se a temperatura até ao 290 °C com uma velocidade de 30 °C/min, permanecendo durante 3 min nesta temperatura máxima. A temperatura do injetor e do detetor foi de 260 °C e 290 °C, respetivamente. O Tolueno foi utilizado como padrão. A conversão do glicerol foi determinada pela relação da área dos picos do glicerol e do padrão interno. As curvas de calibração utilizadas neste trabalho foram realizadas por outro membro do grupo de investigação.

### ***Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa (GC-MS)***

A identificação dos produtos da reação foi realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa usando um GC-MS Thermo Scientific trace 1300, sob as mesmas condições que as anteriores por GC.

## **6.3 Síntese dos Polímeros de Coordenação Porosos**

### **6.3.1 Série MIL-101(Cr)**

#### *6.3.1.1 MIL-101(Cr):*

Seguindo um procedimento descrito na literatura,<sup>1</sup> uma mistura contendo nitrato de crómio (III) Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O (2 mmol), ácido tereftálico (2 mmol) e ácido fluorídrico (100 µL) em 10 mL de H<sub>2</sub>O, foi agitada à temperatura ambiente para obter uma suspensão homogénea, transferida para um autoclave e aquecida a 220 °C durante 9 h num forno elétrico. O material resultante foi separado da solução por centrifugação e purificado. Inicialmente utilizou-se DMF (25 mL) na purificação, deixando-se em agitação a 60 °C durante 6 horas, repetindo-se o processo mais uma vez. Em seguida, um tratamento duplo com etanol absoluto (25mL) a 70 °C durante 6 horas num sistema em refluxo. O material foi isolado por centrifugação e seco com temperatura e a vácuo.

### 6.3.1.2 $NH_2$ -MIL-101(Cr):

A preparação do composto  $NH_2$ -MIL-101(Cr) seguiu um método de síntese solvotérmica, mas ao invés do comum ligando ácido tereftálico usado na estrutura original do MIL-101(Cr), usou-se o ligando funcionalizado com o grupo funcional desejado, neste caso grupo amina ( $-NH_2$ ).<sup>2</sup> Uma mistura contendo  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (1 mmol), ácido 2-amino tereftálico (1mmol) e hidróxido de sódio (NaOH, 2,5 mmol) foi dispersa em 7,5 mL de água desionizada e agitada durante alguns minutos. A solução foi transferida para um autoclave e aquecida durante 12 horas a 150 °C. O precipitado foi isolado por centrifugação e lavado com DMF (25 mL) durante 30 min à temperatura ambiente e sofrendo, ainda, um segundo tratamento com EtOH absoluto (25 mL) durante 24 h a 80 °C (sistema em refluxo). O material foi isolado por centrifugação e seco com temperatura e a vácuo.

### 6.3.1.3 $SH$ -MIL-101(Cr):

Ao contrário do sucedido com o  $NH_2$ -MIL-101(Cr), em que a sua funcionalização foi adquirida usando um ligando pré-funcionalizado, na preparação do  $SH$ -MIL-101(Cr) seguiu-se um método pós-síntese, adaptado da literatura.<sup>3</sup>

Num balão de fundo redondo foram suspensos, 10 mL de EtOH absoluto, 0,5 g de MIL-101(Cr) e 1 mmol de cisteamina ( $C_2H_7NS$ ). A suspensão foi deixada em refluxo a uma temperatura de 80 °C durante 16 horas. Posteriormente o material funcionalizado foi centrifugado e lavado com etanol e água várias vezes, visando a remoção de cisteamina que não tenham reagido com a estrutura do MOF. O material  $SH$ -MIL-101(Cr) foi finalmente seco e em vácuo.

## 6.3.2 Série $Cu_3(BTC)_2$

Na síntese do  $Cu_3(BTC)_{2-1}$  e  $Cu_3(BTC)_{2-2}$  foram aplicados métodos convencionais de síntese hidrotérmica usando os mesmos reagentes e solventes. Contudo, o  $Cu_3(BTC)_{2-1}$  foi preparado dentro de um invólucro de Teflon e colocado dentro de um autoclave, enquanto que o  $Cu_3(BTC)_{2-2}$  foi preparado a uma temperatura inferior e num sistema em refluxo.

### 6.3.2.1 $Cu_3(BTC)_{2-1}$ :

Na preparação do  $Cu_3(BTC)_2$ , uma quantidade de aproximadamente 9 mmol de  $Cu(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$  e 4,8 mmol de  $H_3BTC$  foram suspensas numa mistura de 1:2 (v/v) EtOH/água desionizada.<sup>4</sup> A solução foi agitada magneticamente durante duas horas à

temperatura ambiente e depois a 140 °C durante 48h. O material foi lavado várias vezes com água e etanol e deixado a secar em vácuo.

#### 6.3.2.2 $Cu_3(BTC)_2 \cdot 2$ :

Adaptando um procedimento reportado na literatura,<sup>5</sup> num balão de fundo redondo, dissolveu-se uma mistura de  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (14,5 mmol, ~3,5 mg) e  $H_3BTC$  (10 mmol, ~2,1 mg) em 150 mL de uma solução EtOH/água desionizada (1:1 v/v). Esta mistura foi colocada num sistema em refluxo, à pressão atmosférica, durante 20 h a 100 °C. O precipitado de cor azul foi separado e lavado várias vezes com uma mistura de (1:1 v/v) EtOH/água desionizada e seco num sistema a vácuo.

### 6.3.3 Série MOF-808(Zr)

#### 6.3.3.1 MOF-808(Zr):

A preparação do MOF-808 foi realizada por uma síntese solvotérmica, seguindo um procedimento apresentado na literatura.<sup>6</sup> Numa mistura de ácido acético (9mL)/ DMF (15mL), foram suspensos 1,5 mmol de  $ZrCl_4$  (~349,5 mg) e 0,504 mmol de 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), tendo-se sonificado a suspensão durante 30 min à temperatura ambiente, até que todo o sólido estivesse dissolvido. Posteriormente, submeteu-se a solução a um tratamento térmico, dentro de um autoclave, a 130 °C e durante 48 horas. O precipitado branco foi separado do meio reacional e lavado várias vezes com EtOH e seco em vácuo.

#### 6.3.3.2 X-MOF-808(Zr), (X = $-NH_2$ ; $-SH$ ):

A funcionalização do MOF-808, com grupos amina  $-NH_2$  e tiol  $-SH$ , foi realizada por método pós-síntese, utilizando-se as mesmas condições reacionais, como temperatura, solvente, tempo reacional e método de lavagens.<sup>7</sup> Diferendo apenas os procedimentos no ligando usado para o fim desejado.

Desta forma, uma massa de 100 mg do MOF-808 previamente ativado, foi adicionada a uma solução de DMF (20 mL) contendo um excesso de ácido 4-aminobenzóico e deixou-se a 65 °C durante 24 h. O precipitado, neste caso o  $NH_2$ -MOF-808, foi recuperado, por centrifugação, suspenso depois em 10 mL de DMF durante mais 48 h à temperatura ambiente. O sólido foi posteriormente lavado com acetona anidra várias vezes e seco sob vácuo.

O procedimento para a preparação do MOF funcionalizado SH-MOF-808 foi idêntico, utilizando-se; no entanto, o ácido 4-mercaptobenzóico.

## 6.4 Imobilização das AuNPs: AuNPs@MOF

Primeiramente, os suportes de MOFs preparados previamente (Capítulo 2) foram ativados, ou seja, a sua estrutura foi seca durante a noite, sob vácuo e com temperatura, de forma a conseguir-se libertar todas as moléculas lábeis de solvente que ainda pudessem estar presentes na estrutura, libertando assim os poros do material, para que estes possam acomodar as AuNPs.

O procedimento sucedeu-se em dois passos, num primeiro passo fez-se a impregnação dos iões de ouro(III) dentro dos poros do material; num segundo passo ocorreu o crescimento das AuNPs, adicionando uma solução de redutor  $\text{NaBH}_4$ .

### 6.4.1.1 Passo 1: Impregnação dos $\text{Au}^{3+}$ :

Para a maior parte dos compósitos de AuNPs@MOFs preparados, o procedimento utilizou uma massa de 100 mg de cada MOF, adicionado a 10 mL de uma solução aquosa de ácido cloroáurico ( $5,095 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ), sendo levada ao ultrassons durante 5 minutos e deixada, em seguida, em agitação durante 5 dias.

### 6.4.1.2 Passo 2: Crescimento das AuNPs:

No fim dos 5 dias o compósito resultante foi separado por centrifugação e suspenso em 5 mL de água ultrapura gelada e, em agitação, é-lhe adicionado mais 5 mL de uma solução aquosa gelada de  $\text{NaBH}_4$  ( $0,044 \text{ mol/dm}^3$ ), ficando assim durante mais algumas horas. Os compósitos AuNPs@MOF foram separados da solução por centrifugação e lavados inúmeras vezes com água ultrapura.

## 6.5 Oxidação Seletiva do Álcool Benzílico

Todas as reações de oxidação do álcool benzílico foram realizadas num recipiente fechado de borosilicato de 5 mL, equipado com um agitador magnético e imerso num banho de parafina líquida controlada termostaticamente.

### 6.5.1 Efeito do Oxidante

Para a primeira fase do estudo do efeito do oxidante, usou-se uma proporção de 1:1 (mmol/mmol) álcool/oxidantes, tendo-se usado como oxidantes, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%, solução aquosa) e o TBHP (70%, solução aquosa); 1 mL de solvente (MeCN) e 10 mg de catalisador. Os catalisadores usados foram MIL-101(Cr),  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Cr), SH-MIL-

101(Cr), MOF-808(Zr), NH<sub>2</sub>-MOF-808(Zr), SH-MOF-808(Zr), Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-1, Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>-2. O tempo de reação foi de 6 horas a uma temperatura de 70 °C.

Na segunda fase do estudo do efeito do oxidante, testou-se o efeito da proporção álcool benzílico/oxidante, utilizando-se como oxidante o TBHP, visto ter-se obtido os melhores resultados de conversão (Capítulo 4). Para todos os catalisadores heterogêneos, aplicaram-se as mesmas condições reacionais. Nesta fase, a proporção álcool benzílico/oxidante foi de 1:2 (mmol/mmol), usando 1 mL de MeCN, 10 mg de catalisador e uma temperatura de reação de 70 °C. A reação ocorreu durante 6 horas.

### 6.5.2 Efeito do Solvente (MeCN)

Na terceira fase de testes catalíticos, utilizaram-se apenas os dois catalisadores mais eficientes nos estudos do efeito de solvente. Nestes estudos do efeito de solvente aplicaram-se as mesmas condições reacionais anteriormente usadas na fase 2 do estudo do efeito de solvente: proporção de 1:2 (mmol/mmol) álcool benzílico /oxidante, 10 mg de catalisador, uma temperatura de 70 °C e tempo de reação de 6 horas. Reações ocorreram na ausência e na presença do solvente MeCN (1 mL).

## 6.6 Acetalização do Glicerol com Acetona

As reações de acetalização do glicerol com acetona foram realizadas sob ar num recipiente fechado de borossilicato de 5 mL, equipado com um agitador magnético e imerso num banho de parafina líquida com temperatura controlada.

Durante os testes catalíticos foram realizados cinco ensaios. Um ensaio sem catalisador, dois ensaios com dois suportes: NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e SH-MIL-101(Cr), e dois ensaios com dois compósitos: AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e AuNPs@SH-MIL-101(Cr). Para cada ensaio, a solução à base de glicerol e acetona foi pré-aquecida, na presença do devido catalisador, à temperatura de 50 °C durante 10 min, iniciando após este tempo a reação catalítica. O tolueno foi utilizado como padrão interno. A conversão do glicerol foi determinada pela relação entre a área do pico de glicerol e o padrão interno.

### 6.6.1 Efeito do catalisador: NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

Na realização dos testes catalíticos com catalisador e sem catalisador usaram-se as mesmas quantidades de glicerol e acetona, respetivamente, 0,16 mL e 2,4 mL. Para o ensaio na presença do suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) usou-se uma massa de 25 mg, enquanto que para o correspondente compósito AuNPs@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) usou-se

uma massa de 7,6 mg. Os ensaios foram efetuados a uma temperatura de 50°C durante 2 horas.

### **6.6.2 Efeito do catalisador: SH-MIL-101(Cr) e AuNPs@SH-MIL-101(Cr)**

Em todos os ensaios, com e sem catalisador, fez-se o uso dos mesmos volumes de glicerol (0,16 mL) e acetona (2,4mL), tendo decorrido todas as reações à temperatura de 50 °C durante 2 horas. As massas usadas para a realização dos ensaios foram de 25 mg, para o suporte SH-MIL-101(Cr), e 31,8 mg para o composto AuNPs@SH-MIL-101(Cr).

## Referências

- 1 C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, S. Ribeiro, I. C. M. S. Santos, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, Oxidative catalytic versatility of a trivacant polyoxotungstate incorporated into MIL-101(Cr), *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 1416.
- 2 M. Saikia, V. Kaichev and L. Saikia, Gold nanoparticles supported on nanoscale amine-functionalized MIL-101(Cr) as a highly active catalyst for epoxidation of styrene, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 106856–106865.
- 3 S. Mortazavi, A. Abbasi, M. Masteri-Farahani and F. Farzaneh, Sulfonic Acid Functionalized MIL-101(Cr) Metal-Organic Framework for Catalytic Production of Acetals, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 7495–7501.
- 4 P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach and S. Gumma, Comparison of adsorption isotherms on Cu-BTC metal organic frameworks synthesized from different routes, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **117**, 406–413.
- 5 P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle and S. Kaskel, Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 325–330.
- 6 Z.-J. Lin, H.-Q. Zheng, J. Chen, W.-E. Zhuang, Y.-X. Lin, J.-W. Su, Y.-B. Huang and R. Cao, Encapsulation of Phosphotungstic Acid into Metal–Organic Frameworks with Tunable Window Sizes: Screening of PTA@MOF Catalysts for Efficient Oxidative Desulfurization, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13009–13019.
- 7 J. Cure, E. Mattson, K. Cocq, H. Assi, S. Jensen, K. Tan, M. Catalano, S. Yuan, H. Wang, L. Feng, P. Zhang, S. Kwon, J.-F. Veyan, Y. Cabrera, G. Zhang, J. Li, M. Kim, H.-C. Zhou, Y. J. Chabal and T. Thonhauser, High stability of ultra-small and isolated gold nanoparticles in metal–organic framework materials, *J. Mater. Chem. A*, 2019, **7**, 17536–17546.



## **7 Considerações finais e Perspetivas**

### **Futuras**

O objetivo do presente trabalho de dissertação foi centralizado na criação de novos catalisadores heterogêneos para a conversão de álcoois em produtos de valor acrescentado. Estes catalisadores tiveram por base polímeros de coordenação porosos (MOFs), que serviram como materiais suporte para a imobilização de nanopartículas de ouro (AuNPs), conferindo-lhes, assim, uma estabilidade adicional, evitando a sua agregação. Pretendeu-se, assim, preparar compósitos AuNPs@MOFs, com partículas AuNPs de dimensões reduzidas e com uma distribuição uniforme, uma vez que o seu tamanho influencia grandemente atividade destes catalisadores.

Nesse sentido, prepararam-se três famílias distintas de polímeros de coordenação, baseados em redes metalo-orgânicas (MOFs): MIL-101(Cr), MOF-808(Zr) e  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ . O MOF  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  foi preparado por dois métodos diferente: síntese solvotérmica e síntese em balão (*one-pot*). Os restantes foram sintetizados apenas por síntese solvotérmica. As estruturas dos MOFs MIL-101(Cr) e MOF-808(Zr) foram, ainda, sujeitas a posterior funcionalização com dois diferentes grupos funcionais: amina,  $\text{NH}_2$ , e tiol, SH. A inserção destes grupos na estrutura dos MOFs teve como objetivo estudar a influência dos grupos funcionais na estabilização e distribuição das AuNPs, ao longo da estrutura do material suporte. Assim, para além da diferenciação da estrutura do próprio MOF, estudou-se também a influência da presença de um grupo funcional

A partir da análise dos resultados de caracterização, obtidos por FTIR-ATR, XRD e SEM/EDS, foi possível constatar que, de um modo geral, a síntese dos referidos materiais suportes, foi concretizada com sucesso. Os materiais funcionalizados por métodos pós-síntese, como o SH-MIL-101(Cr),  $\text{NH}_2$ -MOF-808(Cr) e SH-MOF-808(Zr), provaram que os seus materiais de partida, MIL-101(Cr) e MOF-808(Zr) apresentam-se estáveis durante o processo de funcionalização, sendo que após a incorporação dos grupos funcionais, a sua cristalinidade foi mantida. Os dois materiais com base em  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  apresentaram idêntica estrutura cristalina, mas uma morfologia ligeiramente distinta, exibindo a amostra preparada pelo método *on-pot* ( $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -2) uma maior uniformidade do tamanho e forma de partícula.

Os compósitos AuNPs@MOFs foram preparados através do método *ship-in-a-bottle*, onde as AuNPs foram sintetizadas na presença de todas as estruturas de MOF, previamente preparadas. Através da caracterização dos vários materiais compósitos pode concluir-se que, os MOFs mais estáveis perante as condições de preparação das AuNPs foram os seguintes: MIL-101(Cr), SH-MIL-(Cr), o MOF-808(Zr) e o  $\text{NH}_2$ -MOF-808(Zr). Estes últimos mantiveram as suas morfologias e formas cristalinas após a incorporação das AuNPs. Ao invés de  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Cr), e de SH-MOF-808(Zr), que

apresentaram perdas significativas da sua cristalinidade, após a inserção das AuNPs. Os MOFs de  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  comparativamente aos restantes materiais suporte estudados, mostraram-se extremamente intolerantes às condições de imobilização das AuNPs, alterando completamente a sua morfologia e padrão cristalino inicial.

A presença de ouro nos materiais compósitos foi identificada através das análises por XRD, SEM/EDS e ICP. A sua quantificação foi efetuada por ICP-OES e a sua presença na forma de AuNPs foi indicado pelas reflexões observadas nos difratogramas de XRD, bem como pelas análises de SEM/EDS utilizando um detetor de eletrões retrodifundidos. A presença das AuNPs foi encontrada em todas as estruturas de compósito. Correlacionou-se a quantidade ouro incorporado com o tamanho do poro dos materiais suporte, tendo-se observado que quanto maior o poro maior a quantidade de ouro incorporado na sua estrutura. Assim, a presença dos grupos funcionais, na estrutura dos materiais suporte, apenas mostraram ter influência na dispersão das AuNPs, ao longo da estrutura do material e não tanto na quantidade incorporada. Assim sendo, pode concluir-se neste trabalho que, os MOFs com maior volume de poro podem acomodar maiores quantidades de ouro; no entanto, a agregação das AuNPs pode não conseguir ser evita nestas condições, o que em termos catalíticos não é de todo favorável.

Em termos de performance catalítica para reações de oxidação de álcoois, os MOFs de cobre provaram ser, sem qualquer dúvida, os mais eficazes na conversão do álcool benzílico. No entanto, nem sempre o catalisador que apresentou maior conversão foi o mais seletivo, o que em processos catalíticos de oxidação de álcoois, dá-se preferência a catalisadores com maior seletividade. Sendo assim, foi possível concluir que de todos os catalisadores heterogêneos testados, a Família do MOF-808(Zr) apresentou uma percentagem de seletividade (100%), comparativamente às outras duas famílias, mas uma menor percentagem global de conversão. O catalisador que apresentou o melhor balanço entre a seletividade e a conversão foi o  $\text{NH}_2\text{-MIL-101}(\text{Cr})$ , com 36% de conversão e 81% de seletividade, após 6 h de reação.

Os resultados catalíticos para a acetalização do glicerol na presença de acetona, provaram que os compósitos de ouro, bem como os seus suportes, não são ativos para estas reações. A ativação destes materiais para este tipo de reação pode ser feita através da incorporando de centros ácidos de Brønsted e Lewis, uma vez que este tipo de reação é tipicamente favorecia quando realizada em meio ácido ou quando é usado um catalisador que apresente caracter ácido.

Numa **perspetiva de trabalho futuro**, espera-se realizar a devida aplicação de todos os materiais preparados, suportes e compósitos, em reações de oxidação de glicerol utilizando oxigénio molecular como oxidante. Este foi de facto o objetivo inicial ao prepararem-se os catalisadores AuNPs@MOFs. No entanto, não foi possível reunir atempadamente as condições laboratoriais que o permitissem, causado essencialmente pelo período pandémico que compreendeu a realização pratica de grande parte do trabalho aqui apresentado.

Num futuro próximo, as perspetivas passam ainda por finalizar a caracterização dos materiais compósitos por técnicas como o TEM e por determinação de isotérmicas adsorção de azoto, permitindo estas avaliar efetivamente a forma, tamanho e localização das AuNPs incorporadas nas diferentes estruturas de MOF aqui estudadas.