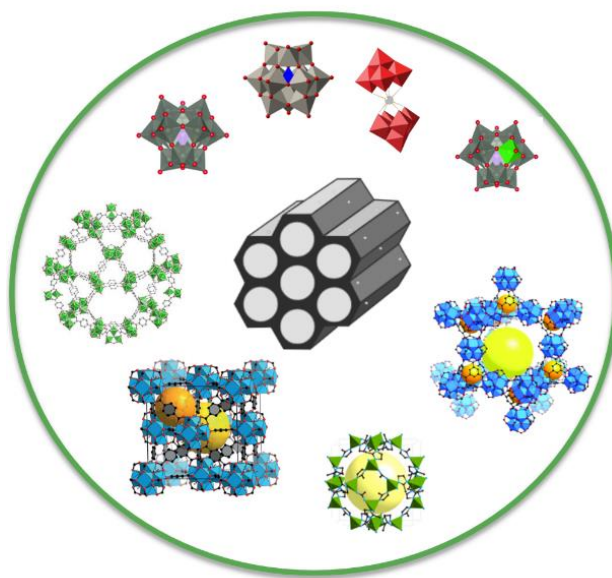




Desenvolvimento de Processos de Dessulfurização de Combustíveis Marítimos para Aplicação Industrial

Simone Coelho Fernandes

Mestrado em Química

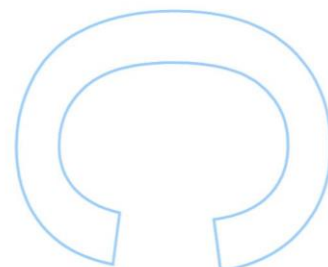
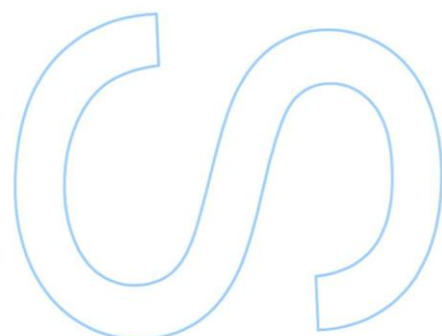
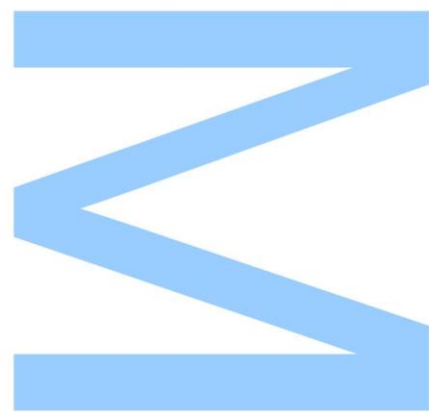
Departamento Química e Bioquímica

Orientador

Baltazar Manuel Romão de Castro, Professor Catedrático Convidado, FCUP

Coorientador

Salete da Silva Balula, Investigadora Principal LAQV-REQUIMTE, FCUP

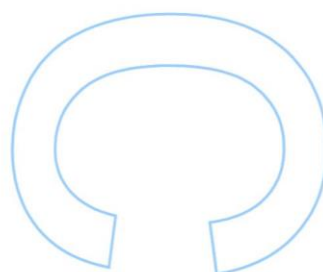
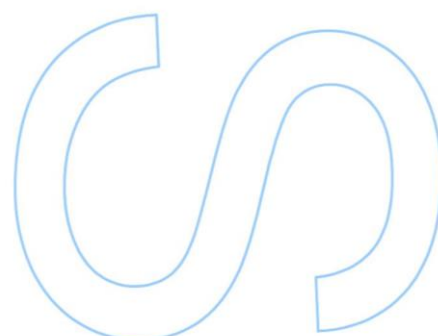
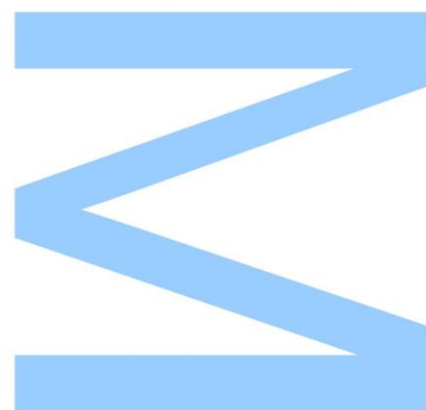




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, meu orientador, pela oportunidade de desenvolver este projeto e por ter despertado o meu interesse na Área da Química Inorgânica e dos Materiais com a sua paciência na Unidade Curricular de TEQI.

À Doutora Salete Balula, minha coorientadora, por me introduzir ao mundo da catálise, pela confiança que depositou em mim, por me desafiar constantemente, por impulsionar o meu crescimento pessoal e científico e pelo apoio incondicional ao longo deste e de outros projetos.

Ao Daniel de la Flor, Dra. Clara López-Aguado e Dr. Pedro Leo do Departamento de Tecnologia Química e Ambiental da ESCET, *Universidade Rey Juan Carlos*, Madrid, Espanha. Em especial, ao Doutor Pedro pela atitude entusiástica, com que me acompanhou durante as sínteses e pela abertura para discutir e esclarecer qualquer dúvida ou curiosidade.

Ao grupo POMOF, nomeadamente, ao Doutor Luís Cunha-Silva pela ajuda com a análise das caracterizações e pelas palavras de ânimo. Ao Doutor Carlos Granadeiro pela disponibilidade. À Doutora Fátima Mirante pela sua mentoria e companheirismo no laboratório. À mestre Daniela Flores pela partilha, motivação, companhia e boa disposição, durante este ano, até nos dias em que o trabalho se estendia até tarde. Trabalhar no que gostamos é uma dádiva mas são pessoas assim que tornam a experiência memorável.

Aos meus colegas Marcos, Artur e Rodrigo por fazerem questão de me acompanhar e auxiliar durante estes dois anos. Às minhas colegas de casa pela preocupação e por permitirem que me apoderasse da sala durante a escrita deste projeto, com todos os artigos, capas e ecrãs.

À minha família e amigos por apoiarem todos os meus sonhos e ambições e por acreditarem que sou capaz, mesmo quando eu me sinto em dúvida. Não teria chegado até aqui sem a sua compreensão e motivação.

Resumo

A dessulfurização oxidativa (ODS) tem despertado um interesse crescente à comunidade científica, atendendo que é um processo complementar ao aplicado atualmente na indústria petrolífera (hidrodessulfurização, HDS), com capacidade de diminuir os elevados custos associados à dessulfurização do gasóleo; bem como apresentar-se como um método possível para dessulfurizar o fuel óleo pesado, largamente usado, até recentemente, nos combustíveis marítimos. A eficiência do ODS centra-se principalmente na aplicação de catalisadores heterogêneos ativos e robustos. Exemplos de sucesso têm-se baseado na imobilização de centros ativos com elevada atividade para ODS, como os polioxometalatos (POMs), em suportes porosos, como as redes metalo-orgânicas (MOFs) ou as sílicas.

Este projeto de tese focou-se na preparação de catalisadores heterogêneos inovadores, ativos e robustos, capazes de dessulfurizar os compostos de enxofre refratários no processo de HDS, derivados de dibenzotiofeno. A estratégia adotada foi otimizar as condições reacionais com os centros ativos selecionados (os POMs, Lindqvist EuW_{10} e do tipo Keggin PMo_{12} e monossubstituído PW_{11}Zn) e imobiliza-los em suportes híbridos, formados a partir da combinação dos materiais porosos MOFs (MOF-808 e MIL-101) e SBA-15. Estes compósitos foram aplicados inicialmente na dessulfurização de um óleo modelo (OM) representativo do conteúdo de enxofre de um gasóleo, e posteriormente procedeu-se à dessulfurização de um óleo mais complexo (OMC), contendo uma mistura de alcanos e alcenos alifáticos e aromáticos.

Inicialmente, procedeu-se à imobilização do POM do tipo Lindqvist EuW_{10} na estrutura do MOF-808 pelo método *bottle-around-ship* ($\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$) e, sua aplicação em ODS. A atividade do catalisador homogêneo EuW_{10} e do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$, foi ainda comparada com dois outros compósitos (fornecidos pelo grupo de investigação): $\text{EuW}_{10}@\text{ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$. Após otimização do sistema de ODS com o EuW_{10} , verificou-se que este demonstrou uma elevada atividade catalítica (dessulfurização completa após 2 h) na presença de uma quantidade muito diminuta de centro ativo ($0,3 \mu\text{mol}$). Os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ e $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ revelaram um bom desempenho catalítico, próximo do catalisador homogêneo; no entanto, a capacidade de reciclagem de $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ por três ciclos de ODS consecutivos mostrou alguma perda de atividade logo após o primeiro ciclo.

Seguidamente, procedeu-se à preparação de compósitos híbridos POM@MIL-101@sílica, utilizando-se centros ativos já bem conhecidos, do tipo Keggin: $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$. A influência da natureza do

sal presente no centro ativo $PW_{11}Zn$, foi investigada para $KPW_{11}Zn$, $[TBA]PW_{11}Zn$ e $[TMA]PW_{11}Zn$. As condições de ODS foram otimizadas na presença destes sais, de forma a poderem ser posteriormente aplicadas com o catalisador heterogêneo $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$. A natureza do solvente de extração foi um dos parâmetros de elevada importância neste processo de otimização. Entre os vários solventes, o metanol foi o selecionado, atendendo à eficiência obtida, o custo e a sustentabilidade do processo. A caracterização dos compósitos $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ e $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ e do suporte $MIL-101@SBA-15$ não permitiu a confirmação da presença de SBA-15 na amostra. Contudo, os dois compósitos, ao contrário do suporte híbrido, revelaram uma dessulfurização completa ao fim de 3 h, tendo-se reciclado com sucesso o compósito $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ por sete ciclos de ODS consecutivos.

Seguidamente, foram estudados outros métodos de preparação *in situ* dos compósitos híbridos $POMs@MOFs@SBA-15$, utilizando-se o centro ativo PMo_{12} : método *in situ one-pot* (ST) para $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$, e método *incipient wetness impregnation* (IWI) para $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$. Em ambos os métodos, o MOF-808 foi preparado na presença do SBA-15 e do PMo_{12} . A caracterização destes compósitos revelou que o último possuía uma composição maioritariamente constituída por sílica, ao contrário do primeiro, que apresentou uma maior quantidade de MOF-808 e de POM por grama de material do que o compósito IWI. Estes compósitos apresentaram um elevado desempenho catalítico para o ODS do OM (dessulfurização completa ao fim de uma hora), apresentando ainda a vantagem de se utilizar uma quantidade muito reduzida do centro ativo (0,75 μ mol) e do oxidante (50 μ L). Para além disso, foi ainda possível reciclar o compósito $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ durante 10 ciclos consecutivos sem perda significativa de atividade.

Atendendo à eficiência e robustez do compósito $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$, este foi aplicado num sistema de ODS com o OMC, cuja constituição é mais próxima do fuel óleo pesado. Nestas condições, o catalisador apresentou menor eficiência catalítica que com o OM, obtendo-se apenas 62,5 % de dessulfurização após 6 h, apesar de conseguir praticamente dessulfurização completa para o composto DBT após apenas 1h. Uma futura otimização do sistema ODS com OMC será imprescindível para melhorar o desempenho catalítico destes materiais híbridos em condições mais complexas, como a do fuel óleo pesado.

Palavras-chave: polioxometalatos, redes metalo-orgânicas, sílicas, dessulfurização oxidativa, catálise heterogênea.

Abstract

Oxidative desulfurization (ODS) has attracted a growing interest from the scientific community, since it is a complementary process to the one already in practice in the oil industry (hydrodesulfurization, HDS). The ODS method presents a high ability to reduce the high costs associated with the HDS, since this can easily desulfurize the refractory sulfur compounds remained from HDS. On the other hand, it presents itself as a possible method to desulfurize heavy fuel oil, largely used in maritime fuels until recently. The efficiency of ODS is centered mainly on the application of an active and robust heterogeneous catalyst. Successful examples have been based on the immobilization of active centers with remarkable activity in ODS, such as polyoxometalates (POMs), using porous materials as supports. Some of these examples are metal-organic frameworks (MOFs) or silicas.

This thesis project focused on the preparation of active and robust novel heterogeneous catalysts, able to desulfurize refractory sulfur compounds from HDS process, which are derivate from dibenzothiophene compounds. The strategy adopted here to achieve high efficiently ODS processes is the optimization of reactional parameters using selected active centers (Lindqvist-type EuW_{10} e Keggin-type PMo_{12} e monosubstituted PW_{11}Zn) and further, immobilize them in robust hybrid supports. This last are formed by the combination of various porous materials, such as MOFs (MOF-808 e MIL-101) and SBA-15. The formed composites POMs@MOFs@SBA-15 were initially applied on the desulfurization of a model oil (OM), representative of the sulfur content of diesel, and afterwards, on the desulfurization of a more complex model oil (OMC), containing a mixture of aliphatic and aromatic alkanes and alkenes, representative of a heavy fuel oil.

Firstly, we performed the immobilization of the Lindqvist-type POM EuW_{10} in MOF-808 framework ($\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$) through the *bottle-around-ship* method. The catalytic activity of the homogenous (EuW_{10}) and heterogeneous ($\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$) catalysts were studied and compared with two other composites (provided by the research group): $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ and $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$. The optimization of the ODS system with EuW_{10} revealed a high catalytic activity (complete desulfurization achieved after 2 h) in the presence of a very low amount of active center EuW_{10} (0,3 μmol). The composite $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ and $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ also demonstrated a high catalytic performance, very close to the activity of the homogeneous catalyst; however, the recycling test with $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ through three ODS cycles presented some loss of activity, even after the first cycle.

Then, we proceeded with the preparation of hybrid composites POM@MIL-101@silica, using known Keggin-type active centers ($PW_{11}Zn$ and PMo_{12}): $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ and $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$. The influence of the nature of the salt present in a $PW_{11}Zn$ active center was studied, using $KPW_{11}Zn$, $[TBA]PW_{11}Zn$ and $[TMA]PW_{11}Zn$ compounds. The ODS conditions were optimized in the presence of these salts, to further be used with the heterogenous catalyst $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$. The nature of the extraction solvent was one of the most important parameters in the optimization procedure. Among the several extraction solvents studied, the methanol was the selected, given its efficiency and cost and sustainability. From the characterization of $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ and $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ composites, and also from the support MIL-101@SBA-15, the presence of SBA-15 could not be identified. Nevertheless, unlike the hybrid support, both composites showed high catalytic efficiency, revealing complete desulfurization of OM after 3h. Further, $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ composite was successfully recycled through seven consecutive ODS cycles.

Afterwards, other preparation methods of hybrid composite POMs@MOFs@SBA-15 were studied, using the active center PMo_{12} : *in situ one-pot* method (ST) for $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$, and *incipient wetness impregnation* method (IWI) for $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$. On both methods, MOF-808 was prepared in the presence of SBA-15 structure and PMo_{12} . The characterization of these composites demonstrated that the composition was higher in silica than in MOF-808 for the IWI composite. On the other hand, the MOF-808 is easily observed in the ST composite and the amount of POM per gram of material is must higher in ST than IWI composite. Both ST and IWI composites exhibited a high catalytic performance for ODS using OM (complete desulfurization after one hour was achieved). An advantage of these last hybrid composites is the low amount of active center ($0,75 \mu\text{mol}$) and oxidant ($50 \mu\text{L}$) needed to achieved high catalytic efficiency. The composite $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ was successfully recycled for ten consecutive cycles without significant loss of activity.

Considering the efficiency and robustness of $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ composite, this was used in the ODS system with a more complex model oil, with a composition closer to the heavy fuel oil. In these conditions, the catalyst presented less catalytic efficiency than with the simple model oil, attaining only 62,5 % of desulfurization after six hours. However, this was still able to near complete desulfurize DBT compound after one hour. Future optimization of the ODS system using model oil representative to

the heavy fuel oil will be essential to improve the catalytic performance of these hybrids catalytic materials.

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

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Abstract	vi
Índice	ix
Índice de Figuras	xiv
Índice de Tabelas	xxv
Lista de Abreviaturas	xxvi
1. Introdução.....	1
1.1. Dessulfurização dos Combustíveis	2
1.2. Polioxometalatos (POMs)	6
1.2.1. Estruturas tipo Keggin	9
1.2.2. Polioxometalatos derivados de Lantanídeos do tipo $[Ln(W_5O_{18})_2]^{n-}$	11
1.3. Polímeros de Coordenação	14
1.3.1. Redes metalo-orgânicas (MOFs)	15
1.4. Sílicas Ordenadas Mesoporosas	25
1.5. Catálise Heterogénea	29
1.5.1. Catalisadores Heterogêneos: POMs@MOFs	32
1.5.2. Catalisadores Heterogêneos: MOFs@Sílicas	33
1.5.3. Catalisadores Heterogêneos POMs@MOFs@ Sílicas.....	36
1.6. Plano Geral.....	37
1.7. Referências Bibliográficas	38
2. Caracterização e Desempenho Catalítico de EuW ₁₀ e respectivos compósitos	47
2.1. Caracterização do Compósito EuW ₁₀ @MOF-808	48
2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	48
2.1.2. Estudos de Fotoluminescência	49
2.1.3. Difração de Raios-X de Pós (PXRD)	51
2.1.4. ICP-OES.....	52

2.1.5. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS).....	52
2.2. Dessulfurização Oxidativa catalisada com Materiais de Európio.....	55
2.2.1. Desempenho Catalítico do Catalisador Homogêneo EuW_{10}	56
2.2.2. Desempenho Catalítico de Materiais Baseados em EuW_{10}	63
2.3. Apreciações finais.....	75
2.4. Referências Bibliográficas	77
3. Sais de PW_{11}Zn	79
3.1. Síntese e Caracterização dos vários derivados de PW_{11}Zn	80
3.1.1. FTIR - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	81
3.1.2. RMN – Ressonância Magnética Nuclear	82
3.1.3. TGA – Termogravimetria	83
3.1.4. Análise Elementar	84
3.2. Desempenho Catalítico dos Polioxometalatos PW_{11}Zn	85
3.2.1. Efeito do Contra-catião	86
3.2.2. Solventes de Extração.....	88
3.2.3. Estudos de Reutilização	92
3.3. Apreciações Finais	94
3.4. Referências Bibliográficas	95
4. Materiais Híbridos $\text{POM@MIL-101@SBA-15}$	97
4.1. Síntese e Caracterização do suporte MIL-101@SBA-15	98
4.1.1. FTIR	99
4.1.2. XRD.....	100
4.1.3. TGA.....	102
4.1.4. SEM-EDS	103
4.2. Síntese e Caracterização dos compósitos $\text{POM@MIL-101@SBA-15}$	106
4.2.1. FTIR	106
4.2.2. XRD.....	107
4.2.3. TGA.....	109

4.2.4.	SEM-EDS	110
4.3.	Desempenho Catalítico dos Compósitos POMs@MIL-101@SBA-15	112
4.3.1.	Desempenho Catalítico dos Suportes.....	113
4.3.2.	Otimização do Desempenho Catalítico de PMo ₁₂	114
4.3.3.	Otimização do Desempenho Catalítico de PW ₁₁ Zn.....	117
4.3.4.	Desempenho Catalítico dos Compósitos POMs@MIL-101@SBA-15 ..	118
4.3.5.	Reciclagem do PMo ₁₂ @MIL-101@SBA-15.....	121
4.3.6.	Estabilidade do PMo ₁₂ @MIL-101@SBA-15	122
4.4.	Apreciações Finais	123
4.5.	Referências Bibliográficas	125
5.	Materiais PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15	127
5.1.	Caracterização de PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-ST	129
5.1.1.	FTIR	129
5.1.2.	XRD.....	131
5.1.3.	TGA.....	131
5.1.4.	SEM-EDS	133
5.1.5.	ICP-OES.....	135
5.2.	Caracterização de PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-IWI	136
5.2.1.	FTIR	136
5.2.2.	XRD.....	137
5.2.3.	TGA.....	138
5.2.4.	SEM-EDS	139
5.2.5.	ICP-OES.....	141
5.3.	Desempenho Catalítico dos materiais MOF-808@SBA-15	142
5.3.1.	Desempenho Catalítico do suporte MOF-808@SBA-15-IWI.....	142
5.3.2.	Desempenho Catalítico dos Compósitos	142
5.3.3.	Estudos de Reciclagem	145
5.4.	Apreciações finais.....	151
5.5.	Referências Bibliográficas	152

6.	Sistemas de ODS em Combustíveis Marítimo	154
6.1.	Desempenho Catalítico num Óleo Modelo Complexo	156
6.1.1.	Estabilidade do Catalisador	157
6.2.	Apreciações Finais	158
6.3.	Referências Bibliográficas	158
7.	Secção Experimental.....	159
7.1.	Materiais, Reagentes e Solventes	160
7.2.	Procedimentos Experimentais de Síntese	161
7.2.1.	Síntese do Compósito de Európio $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$	161
7.2.2.	Síntese do Polioxometalato PW_{11}Zn em diferentes sais	161
7.2.3.	Síntese dos Materiais Suportes	162
7.2.4.	Síntese do $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$	163
7.2.5.	Síntese do $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$	163
7.2.6.	Sínteses de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15}$	163
7.3.	Ensaio Catalítico – Dessulfurização Oxidativa	164
7.3.1.	Método de Calibração.....	165
7.3.2.	Procedimento de Reutilização	166
7.3.3.	Procedimento de Reciclagem	166
7.4.	Técnicas de Caracterização e Instrumentação	167
7.4.1.	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)	167
7.4.2.	Estudos óticos de luminescência.....	167
7.4.3.	Difração de raio-X de pós (PXRD)	167
7.4.4.	Análise termogravimétrica (TGA).....	168
7.4.5.	Microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS)	168
7.4.6.	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	168
7.4.7.	Análise Elementar (AE)	169
7.4.8.	Espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	169
7.4.9.	Cromatografia gasosa (CG).....	169

7.5. Referências Bibliográficas	170
8. Considerações Finais e Perspetivas Futuras	171
Anexos	178

Índice de Figuras

Figura 1.1. Coluna de destilação fraccional de óleo crude. Fonte: Science-resources.co.uk. ⁶	2
Figura 1.2. Processo de HDS de DBT na presença de um catalisador de molibdénio. ¹³	
Figura 1.3. Representação esquemática do a) reator onde decorre b) o processo de ODS e produtos de oxidação (sulfóxidos e sulfonas) dos compostos refratários de enxofre presentes no óleo modelo.	4
Figura 1.4. Modos de coordenação de agregados octaédricos (a geometria mais comum), sendo a) <i>corner sharing</i> (partilha de vértice), b) <i>edge sharing</i> (partilha de aresta) e c) <i>face sharing</i> (partilha de face). ³³	7
Figura 1.5. Representação gráfica das estruturas Lindqvist, Keggin, Anderson e Dawson. À esquerda representação de <i>balls and sticks</i> e à direita poliédrica. Atribuição de cores: vermelho – oxigénio, cinzenta – adenda M, azul – heteroátomo X. Adaptado. ³⁴	8
Figura 1.6. Representação estrutural do heteropolianião do tipo α -Keggin, com os diferentes tipos de oxigénios presentes na sua estrutura (vermelho – oxigénio, cinzento – átomo adenda M; azul – heteroátomo primário X) Adaptado de ^{34, 39}	9
Figura 1.7. Estrutura dos vários isómeros possíveis do POM do tipo Keggin. ³⁰	9
Figura 1.8. Representação da formação de derivados de POMs do tipo Keggin.	10
Figura 1.9. a) Representação poliédrica da estrutura Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$, ⁴⁶ b) da estrutura Lindqvist monolacunar e do POM $[Ln(M_5O_{18})_2]^{n-}$, sendo os octaedros amarelos MO_6 e a bola verde o ião lantanídeo. ⁴⁷	11
Figura 1.10. Representação esquemática do efeito de antena. ⁴⁸	13
Figura 1.11. Diagrama Jablonski simplificado do fenómeno de sensibilização e b) transições $4f \rightarrow 4f$ de Eu^{3+} e Tb^{3+} . ⁵⁴	13
Figura 1.12. Relação hierárquica entre PCs e MOFs.	14
Figura 1.13. Esquematização dos polímeros de coordenação a 1, 2 e 3 dimensões. (Adaptado de ⁶² e ⁵⁶)	15
Figura 1.14. Quantidade de artigos publicados desde 1990. Fonte: site Web of Science. Procura feita através da palavra “metal-organic frameworks” (dados do 16/09/2021). 15	
Figura 1.15. Construção básica de MOFs tridimensionais. ⁶⁹	16
Figura 1.16. Unidades de construção básicas SBUs. (atribuição de cores: preto – carbono, vermelho – oxigénio, azul – metais). Adaptado de ⁷²	16
Figura 1.17. Exemplos de SBUs inorgânicas. ⁵⁵	17
Figura 1.18. Geometria básicas do ligandos orgânicos segundo a sua topicidade, ou seja, o número de pontos de extensão. ⁷⁴	17

Figura 1.19. Exemplo de dois ligandos orgânicos. À direita H_2BDC ditópico (dois pontos de extensão) e à esquerda H_3BTC tritópico (três pontos).	17
Figura 1.20. Diversidade de ligandos orgânicos presentes em MOFs. ⁵⁵	18
Figura 1.21. Exemplos de MOFs resultantes de combinações de nodos metálicos e ligandos orgânicos. ⁶⁵	19
Figura 1.22. Método de síntese solvotérmica.	20
Figura 1.23. SBU de nodo Zr_6O_8 e as duas geometrias possíveis: trigonal anti-prismática e hexagonal planar. ⁷¹	21
Figura 1.24. Estrutura do MOF.808, descrita com spn ou dia , construída por SBUs de zircónio anti-prismáticas e o ligando BTC. ⁷¹	22
Figura 1.25. Estrutura de UiO-66 formada pelos agregados inorgânicos de zircónio e o ligando tereftálico. Destaque para os dois tipos de poros presentes: esfera laranja – cavidade octaédrica e esfera amarela – cavidade tetraédrica. Atribuição de cores: preto – carbono, vermelho – oxigénio, azul – poliedro de zircónio. Adaptado de ⁸³ e ⁸²	23
Figura 1.26. Representação esquemática da construção da estrutura do MIL-101, destacando-se as janelas pentagonais e hexagonais. Adaptado de ⁸⁷	24
Figura 1.27. A) Estrutura do ZIF-8, destacando-se o espaço livre a amarelo ⁸⁸ , B) o ligando 2-metil-imidazol.	24
Figura 1.28. Classificação de materiais porosos (zeólitos, sílicas mesoporosas e MOFs) de acordo com dimensão de poro. ⁹³	25
Figura 1.29. Representação esquemática da geometria de diferentes sílicas mesoporosas incluindo o <i>grupo espacial</i> respetivo. ⁹⁶	26
Figura 1.30. Co-polímeros tribloco baseados em cadeias PEO-PPO-PEO. No caso de Pluronic 123 $n = 20$ e $m = 70$. (ChemDraw)	27
Figura 1.31. Possíveis fontes de sílica: TMOS – tetrametilortossilicato; TEOS – tetraetilortossilicato; e TPOS – tetrapropilortossilicato. (ChemDraw)	27
Figura 1.32. Representação esquemática da síntese de SBA-15 A) perspetiva molecular do método de <i>templating</i> ; B) perspetiva procedimento laboratorial.	28
Figura 1.33. Esquema representativo das interações da MCM-41 e SBA-15. ⁹¹	28
Figura 1.34. Esquema simplificado dos métodos de síntese de compósitos POM@MOF a) <i>ship-in-bottle</i> , b) <i>bottle-around-ship</i> e c) <i>one-pot</i> . ¹²²	31
Figura 1.35. Esquema do processo sintético de MIL-101@MCM-41. ¹²⁶	34
Figura 1.36. a) Dispersão de SBA-15 em octano; b) adição da solução de precursores do MOF em DMF; c) formação do MOF. ¹⁵⁰	34
Figura 2.1. Espetros de FTIR para a) o compósito EuW_{10} @MOF-808, b) o MOF-808 e c) o POM EuW_{10} para efeitos de comparação.	49

Figura 2.2. Espectros de a) excitação monitorizado a 700 nm e de b) emissão com excitação a 289 nm de $K_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$.	50
Figura 2.3. Espectros de a) excitação monitorizado a 700 nm e de b) emissão com excitação a 299 nm do compósito $EuW_{10}@MOF-808$.	50
Figura 2.4. Padrões de difração de raios-X de pós a) do compósito $EuW_{10}@MOF-808$ (linha laranja) e b) do suporte MOF-808 (linha superior azul).	51
Figura 2.5. Micrografias de SEM do suporte MOF-808 em duas zonas diferentes, 1 e 2, a diferentes ampliações: 1A e 2A) $\times 50\,000$ e 1B) e 2B) $\times 100\,000$.	53
Figura 2.6. Micrografias obtidos por SEM para MOF-808 em duas regiões (1 e 2) e espectros de EDS para determinada região, Z1 e Z2.	53
Figura 2.7. Micrografias obtidos por SEM para $EuW_{10}@MOF-808$ com ampliação de 20 000 vezes à direita e 100 000 vezes à esquerda, e respetivo espectro EDS.	54
Figura 2.8. Estruturas moleculares de DBT, 4-MDBT e 4,6-MDBT.	55
Figura 2.9. Esquema representativo das duas etapas do processo de ODS.	56
Figura 2.10. Mecanismo proposto de oxidação de compostos de enxofre por procesos de ODS. ¹³	56
Figura 2.11. Perfis de dessulfurização do OM, em condições de catálise homogénea usando-se o EuW_{10} , a) adotando-se como solvente de extração o $[BMIM]PF_6$ (azul) e MeCN (laranja). Inclui-se ainda b) o registo de valores de dessulfurização total, c) a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) $[BMIM]PF_6$ e c) MeCN.	58
Figura 2.12. a) Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise homogénea usando o EuW_{10} , comparando-se a quantidade de catalisador: 3 μmol (azul) e 0,3 μmol (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM b) utilizando-se 3 μmol e c) 0,3 μmol de catalisador.	59
Figura 2.13. a) Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise homogénea usando 3 μmol de EuW_{10} , comparando-se a quantidade de oxidante: 75 μL (azul) e 150 μL (laranja), e correspondente evolução da dessulfurização de cada um dos compostos de enxofre usando-se b) 75 μL e c) 150 μL de oxidante.	60
Figura 2.14. a) Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise homogénea usando-se 0,3 μmol de EuW_{10} , comparando-se a quantidade de oxidante: 75 μL (azul) e 150 μL (laranja), e evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM, usando b) 75 μL e c) 150 μL de oxidante.	60
Figura 2.15. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do catalisador homogéneo EuW_{10} (3 μmol) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização totais ao longo de 1 hora de reação, b) valores de dessulfurização total	

e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento)..... 62

Figura 2.16. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do catalisador homogéneo EuW₁₀ (0,3 µmol) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização totais ao longo de 2 horas de reação, b) valores de dessulfurização total e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento)..... 62

Figura 2.17. Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise heterogénea usando-se o EuW₁₀@MOF-808, a) comparando o solvente de extração: [BMIM]PF₆ (azul) e MeCN (laranja), e a dessulfurização de cada um dos componentes de enxofre no OM em b) utilizando-se o [BMIM]PF₆ e c) MeCN..... 64

Figura 2.18. Perfis dessulfurização dos ensaios de catálise heterogénea usando o EuW₁₀@MOF-808, a) comparando a quantidade de centro ativo: 3 µmol (azul) e 0,3 µmol (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) 3 µmol e c) 0,3 µmol de centro ativo. 65

Figura 2.19. Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise heterogénea usando-se EuW₁₀@MOF-808, a) comparando-se a quantidade de H₂O₂: 75 µL (azul), 100 µL (laranja) e 150 µL (roxo), e a correspondente evolução da dessulfurização de cada composto de enxofre no OM com b) 75 µL, c) 100 µL e d) 150 µL de oxidante. 66

Figura 2.20. Perfis dessulfurização do OM, utilizando-se 3 µmol de centro ativo dos catalisadores heterogéneos usando a) EuW₁₀@MOF-808 (azul), EuW₁₀@UiO-66-NH₂ (verde) e EuW₁₀@ZIF-8 (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização para cada um dos componentes de enxofre no OM, para cada catalisador (b, c, d). 68

Figura 2.21. Perfis dessulfurização do OM, usando-se catalisadores heterogéneos com 0,3 µmol de centro ativo em reação a) comparando o POM EuW₁₀ (azul) e os compósitos EuW₁₀@MOF-808 (laranja), EuW₁₀@UiO-66-NH₂ (verde) e EuW₁₀@ZIF-8 (amarelo), e a correspondente evolução da dessulfurização para cada um dos componentes de enxofre no OM, para cada catalisador. 69

Figura 2.22. Perfis de dessulfurização do OM usando-se 0,3 µmol de centro ativo a) do catalisador homogéneo EuW₁₀ (azul) e os compósitos EuW₁₀@MOF-808 (laranja) e EuW₁₀@UiO-66-NH₂ (verde), usando-se 75 µL de H₂O₂;..... 70

Figura 2.23. Perfis de dessulfurização do OM, com o catalisador heterogéneo EuW₁₀@UiO-66-NH₂ a) utilizando-se a quantidade de centro ativo de 3 µmol (azul) e 0,3 µmol (laranja); e b) a quantidade de H₂O₂: 75 µL (azul) e 150 µL (laranja), para a mesma quantidade de catalisador (0,3 µmol). 70

- Figura 2.24.** Imagem do reator após o terceiro ciclo de reutilização, usando-se o catalisador $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ (com 3 μmol de centro ativo) nas condições experimentais: 750 μL de $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 75 μL de H_2O_2 a 70 °C..... 72
- Figura 2.25.** Resultados dos ensaios de reutilização em ODS com o catalisador heterógeno $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ (contendo 3 μmol de centro ativo) durante 3 ciclos consecutivos de ODS: a) evolução de valores de dessulfurização totais ao longo de 6 h de reação, b) valores de dessulfurização totais após 6 horas para cada ciclo e de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento) no OM. 72
- Figura 2.26.** Micrografia obtida por SEM e espectro EDS para a amostra do material sólido $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ recuperado do sistema de ODS após a) o primeiro e b) o terceiro ciclo de reutilização..... 73
- Figura 2.27.** Resultados dos ensaios de reciclagem em ODS do catalisador $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ (3 μmol) durante 3 ciclos consecutivos, sendo a) evolução valores de dessulfurização de cada ciclo ao longo de 4 horas de reação, b) valores de dessulfurização total e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) ao fim de 4 horas de reação. 74
- Figura 3.1.** À esquerda ião de tetrabutilamónio (TBA) e à direita tetrametilamónio (TMA). 80
- Figura 3.2.** Espectros de FTIR dos diferentes sais do PW_{11}Zn na forma de sais de a) potássio, b) TBA e c) TMA..... 82
- Figura 3.3.** Espectro ^{31}P RMN de a) $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e b) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ em CD_3CN , e c) KPW_{11}Zn em D_2O 83
- Figura 3.4.** Curvas TGA e DTG (a pontilhado) de a) KPW_{11}Zn e b) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ 84
- Figura 3.5.** Perfis de dessulfurização do OM em ensaios de catálise homogénea em MeCN, usando o PW_{11}Zn como centro ativo: a) KPW_{11}Zn (azul), $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ (laranja) e $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ (amarelo), e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) KPW_{11}Zn , c) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e d) $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$. 87
- Figura 3.6.** Mecanismo proposto para reações de oxidação de DBT por catalisadores cujos contra catiões são sais quaternários de amónio.²⁵ 88
- Figura 3.7.** Perfis de dessulfurização do OM, catalisada por $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$, utilizando-se como solvente o PEG-200, a) comparando temperaturas reacionais: 50 °C (azul) e 70 °C (laranja); e b) comparando quantidades de oxidante: 50 μL (amarelo) e 150 μL (roxo). 89
- Figura 3.8.** Perfis de dessulfurização do OM, usando-se o $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ como catalisador homogéneo, a) comparando-se vários solventes de extração: MeCN (azul), PEG-200 (laranja) e PEG-200 e etanol numa razão de 1:1 (amarelo); e a correspondente

evolução da concentração de cada um dos compostos de enxofre no OM no sistema com b) MeCN, c) PEG-200 e d) PEG-200:etanol. 90

Figura 3.9. Perfis de dessulfurização do OM usando-se o $[TBA]PW_{11}Zn$ como catalisador, a) na presença de vários solventes de extração: MeCN (azul), PEG-200 (laranja) e MeOH (amarelo); e a correspondente evolução da dessulfurização de cada um dos componentes de enxofre no OM em b) MeCN, c) PEG-200 e d) MeOH. 91

Figura 3.10. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o catalisador homogéneo $KPW_{11}Zn$: a) comparando solventes de extração: MeCN (azul) e MeOH (amarelo); e a correspondente evolução da concentração das espécies no OM em b) MeCN e c) MeOH. 91

Figura 3.11. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS com o catalisador homogéneo $TBA[PW_{11}Zn]$ ($9 \mu\text{mol}$) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização de cada ciclo ao longo da reação, b) valores de dessulfurização total após o passo de extração inicial e ao fim de 6 horas e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no OM ao fim de 6 horas de reação. 93

Figura 4.1. Amostras dos materiais preparados, da esquerda para a direita, MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15. 98

Figura 4.2. Espetros vibracionais de MIL-101 (esquerda) e SBA-15 (direita). 99

Figura 4.3. Espetros vibracionais de a) MIL-101, b) MIL-101@SBA-15 e c) SBA-15. 100

Figura 4.4. Padrões de difração de raios-X de pós de amostras de MIL-101, à esquerda, e SBA-15 à direita, indicando os respetivos índices de Miller.^{10, 13} 101

Figura 4.5. Difractogramas obtidos por PXRD para amostras de a) MIL-101@SBA-15, b) MIL-101 e c) SBA-15 num intervalo 2θ de 0 a 12° 101

Figura 4.6. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) MIL-101, b) SBA-15 e c) MIL-101@SBA-15. 102

Figura 4.7. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) SBA-15, b) MIL-101@SBA-15 e c) MIL-101. 103

Figura 4.8. Micrografias de SEM para a amostra do MIL-101 com ampliação de $5\,000\times$, $20\,000\times$ e $100\,000\times$ 104

Figura 4.9. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de SBA-15 com ampliação de $20\,000\times$, $100\,000\times$ e novamente $100\,000\times$ numa zona diferente. 104

Figura 4.10. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de MIL-101@SBA-15 a) com ampliação de $20\,000\times$, $100\,000\times$ e novamente $100\,000\times$ numa zona diferente e b) mapeamento elementar. 105

Figura 4.11. Materiais obtidos (da esquerda para a direita) SBA-15, MIL-101, MIL-101@SBA-15, PMo_{12} @MIL-101@SBA-15 e PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15.	106
Figura 4.12. Espectros de infravermelho de a) PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15, b) PMo_{12} @MIL-101@SBA-15, c) MIL-101@SBA-15, d) $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{Zn} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e e) PMo_{12}	107
Figura 4.13. Difractogramas obtidos por PXRD para amostras de a) PMo_{12} @MIL-101@SBA-15, b) PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15 e c) MIL-101@SBA-15 num intervalo 2θ de 0 a 12°	108
Figura 4.14. Perfil termogravimétrico obtido por TGA e curva de DTG para a) PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15 e b) PMo_{12} @MIL-101@SBA-15.	109
Figura 4.15. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) PMo_{12} @MIL-101@SBA-15, b) PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15 e c) MIL-101@SBA-15.	110
Figura 4.16. Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 20 000× e 100 000× e espectro de EDS para a) MIL-101@SBA-15, b) PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15 e c) PMo_{12} @MIL-101@SBA-15.	111
Figura 4.17. Representação do processo de dessulfurização em diferentes momentos do processo, com o catalisador PMo_{12} @MIL-101@SBA-15 contendo 1,5 μmol de centro ativo PMo_{12} , 750 μL de MeOH, 750 μL de OM e 75 μL de H_2O_2	112
Figura 4.18. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o MeCN como solvente de extração e a) os materiais suporte MIL-101 (azul) e MIL-101@SBA-15 (laranja) como catalisadores. Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM por b) MIL-101 e c) MIL-101@SBA-15.	113
Figura 4.19. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o MeOH como solvente de extração a) usando o suporte híbrido MIL-101@SBA-15 (laranja) como catalisador. b) Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM.	114
Figura 4.20. Perfis de dessulfurização do OM sob condições de catálise homogênea, usando-se PMo_{12} , a) com diferentes quantidades: 9 μmol (azul), 1,5 μmol (laranja) e 0,75 μmol (amarelo); e a correspondente evolução da concentração de cada um dos compostos de enxofre no OM com b) 9, c) 1,5 e d) 0,75 μmol	115
Figura 4.21. Resultados obtidos dos ensaios catalíticos usando a) 1,5 μmol e b) 9 μmol de PMo_{12} comparando 1) a extração inicial e a dessulfurização total na presença de PEG-200 (azul) e metanol (laranja) e a correspondente 2) evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com PEG-200.	116
Figura 4.22. Valores de extração inicial e dessulfurização após 6 horas de reação com 9 μmol de PMo_{12} e dos derivados de PW_{11}Zn em a) metanol e b) PEG-200 nas seguintes condições: 50 μL H_2O_2 e 70°C	116

- Figura 4.23.** Valores de extração inicial e dessulfurização obtidos dos ensaios de catálise homogênea usando $PW_{11}Zn$, a) comparando quantidade de catalisador: 9 μmol (azul) e 1,5 μmol (laranja); e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) 9 e c) 1,5 μmol 117
- Figura 4.24.** Valores de extração inicial e dessulfurização obtidos dos ensaios de catálise homogênea usando PMo_{12} , a) comparando quantidade de H_2O_2 : 50 μL (azul) e 75 μL (laranja); e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) 50 μL e c) 75 μL 117
- Figura 4.25.** a) Valores de extração inicial e b) perfil de dessulfurização OM durante 4 horas, utilizando-se metanol como solvente, e quantidade de compósito contendo 1,5 μmol de PMo_{12} e de $[TBA]PW_{11}Zn$ aplicando-se 50 μL e 75 μL H_2O_2 , para o compósito com PMo_{12} e $PW_{11}Zn$, respetivamente. 118
- Figura 4.26.** a) Perfis de dessulfurização do OM durante 4 horas utilizando vários catalisadores homogêneos e heterogêneos. b) Comparação dos valores de extração inicial e dessulfurização oxidativa após 4 h quando catalisada por PMo_{12} (azul), $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ (laranja), $PW_{11}Zn$ (amarelo) e $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ (verde) nas mesmas condições experimentais. 120
- Figura 4.27.** Perfis de dessulfurização do OM para cada um dos compostos de enxofre, catalisada por a) PMo_{12} , b) $PW_{11}Zn$, c) $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ e d) $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ 120
- Figura 4.28.** a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ durante sete ciclos de ODS consecutivos, b) resultados de dessulfurização obtidos após 6 horas do passo catalítico e c) de dessulfurização para cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada um dos sete ciclos de ODS. 122
- Figura 4.29.** Micrografia obtida por SEM e espectro EDS para a amostra de $PMo_{12}@MIL-101@SBA-15$ recuperada do sistema catalítico de ODS a) após 1 ciclo. Incluiu-se também uma micrografia e o espectro EDS do material b) antes de ser aplicado como catalisador, para efeitos comparativos. 123
- Figura 5.1.** Espectros de FTIR de a) $MOF-808@SBA-15-ST$, b) $MOF-808$ e c) $SBA-15$ 129
- Figura 5.2.** Espectros de FTIR de a) $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$, b) $MOF-808$, c) $SBA-15$, d) PMo_{12} , e) $MOF-808@SBA-15-ST$ e f) $PMo_{12}@MOF-808$ 130
- Figura 5.3.** Representação dos difratogramas obtidos para o a) $MOF-808@SBA-15-ST$ e o b) $MOF-808$, entre os ângulos de 2 e 35°. 131
- Figura 5.4.** Perfil termogravimétrico obtido para o suporte $MOF-808@SBA-15-ST$ e compósito $PMo_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$ no intervalo de temperatura entre 38 e 800

°C, apresentando-se também os perfis do MOF-808-8 e SBA-15 para efeitos de comparação.....	132
Figura 5.5. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x, 50 000x e 100 000x e espectro de EDS obtido para o suporte híbrido MOF-808@SBA-15-ST.....	133
Figura 5.6. Imagens de mapeamento elementar de EDS para o material MOF-808@SBA-15-ST.....	133
Figura 5.7. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x, 50 000x e 100 000x para o compósito PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-ST.....	134
Figura 5.8. Espectros de EDS e micrografias SEM com ampliação de 100 000x em duas zonas diferentes para o compósito PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-ST.....	134
Figura 5.9. Imagens de mapeamento elementar de EDS para o material compósito PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-ST.....	135
Figura 5.10. Espectros de absorção no infravermelho obtido para o suporte MOF-808@SBA-15-IWI, no intervalo entre 1800 e 600 cm ⁻¹	136
Figura 5.11. Espectros de infravermelho do a) PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-IWI (linha azul superior), b) MOF-808@SBA-15-IWI (linha laranja), c) SBA-15 (linha vermelha), d) MOF-808 (linha verde) e PMo ₁₂ (linha amarela) no intervalo entre 1800 e 400 cm ⁻¹ . 137	137
Figura 5.12. Representação dos difratogramas obtidos para o compósito PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-IWI, entre os ângulos de 0.5 e 12°. Também se representou os difratogramas dos materiais individuais de MOF-808 e SBA-15.	138
Figura 5.13. Perfil termogravimétrico obtido para o suporte MOF-808@SBA-15-IWI e compósito PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-IWI no intervalo de temperatura entre 38 e 800 °C, apresentando-se também os perfis do MOF-808-8 e SBA-15 para efeitos de comparação.....	139
Figura 5.14. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x e 100 000x e espectro de EDS obtido para os materiais a) MOF-808@SBA-15-IWI e b) PMo ₁₂ @MOF-808@SBA-15-IWI.	140
Figura 5.15. Imagens de mapeamento elementar de EDS para o material MOF-808@SBA-15-IWI.	140
Figura 5.16. Valores de extração inicial e dessulfurização do OM, utilizando-se como catalisador o MOF-808@SBA-15-IWI, a) comparando de vários solventes de extração: MeCN (azul) e MeOH (laranja); e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) MeCN e c) MeOH	142
Figura 5.17. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por vários materiais, utilizando-se o MeOH como solvente de extração. b) Comparação dos valores de extração inicial e dessulfurização oxidativa após 6 h, catalisada por vários materiais sob condições experimentais idênticas.....	143

Figura 5.18. Perfis de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM, utilizando-se como catalisador a) $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-ST}$ e b) $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ 144

Figura 5.19. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisado por $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808}$ para cinco ciclos de ODS, utilizando-se o MeOH como solvente. b) Comparação dos resultados de dessulfurização após a extração inicial e após 6 horas do passo oxidativo catalítico. c) Valores de dessulfurização para cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento), no final de cada um dos quatro ciclos de ODS..... 146

Figura 5.20. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808}$ recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material b) antes de aplicação no sistema de ODS..... 146

Figura 5.21. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ durante 10 ciclos consecutivos. b) Valores de dessulfurização obtidos após 6 h. c) Valores de dessulfurização de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada ciclo de reciclagem (6 h)... 147

Figura 5.22. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo e b) 10 ciclos de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material c) antes de aplicação no sistema de ODS..... 148

Figura 5.23. a) Perfis cinéticos dos ensaios catalíticos, b) resultados de dessulfurização após a extração inicial e total após 6 horas do passo catalítico e c) de dessulfurização para cada composto: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada um dos cinco ciclos de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-ST}$ 150

Figura 5.24. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-ST}$ recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo e b) 5 ciclos de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material c) antes de aplicação no sistema de ODS..... 150

Figura 6.1. Estruturas moleculares dos compostos presentes no óleo modelo complexo. 155

Figura 6.2. Perfil de dessulfurização do OMC utilizando como catalisador heterogêneo o $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ a). Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OMC. 156

Figura 6.3. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ a) recuperada do sistema catalítico de ODS no óleo modelo mistura e b) original..... 157

Figura 7.1. Representação esquemática do perfil da variação de temperatura usada no método cromatográfico.	165
Figura 7.2. Representação esquemática de reutilização.	166
Figura 7.3. Esquema representativo do procedimento de reciclagem.	166
Figura 8.1. Valores de dessulfurização oxidativa após 6 h, catalisada por EuW ₁₀ , EuW ₁₀ @MOF-808, EuW ₁₀ @ZIF-8 e EuW ₁₀ @UiO-66-NH ₂ nas mesmas condições experimentais (0,3 μmol catalisador, [BMIM]PF ₆ , 150 μL H ₂ O ₂ e 70°C).	174
Figura 8.2. Valores de dessulfurização oxidativa em MeOH, por vários catalisadores, em condições ligeiramente diferentes (entre parêntesis inclui-se a quantidade de H ₂ O ₂ e centro ativo), para uma comparação generalista. Os tempos de reação são mencionados acima de cada barra, correspondente ao respetivo catalisador.	176

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Identificação, fórmula geral, geometria e breve descrição das estruturas de quatro tipos de polioxometalatos.	8
Tabela 1.2. Configurações eletrónicas dos lantanídeos idealizada, observada e dos iões trivalente. ($[\text{Xe}] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$)	12
Tabela 1.3. Resumo do registo de estudos sobre MOF@sílica encontrados na literatura.	35
Tabela 2.1. Bandas de absorção no FTIR-ATR do POM do tipo Lindqvist $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$. ⁵	49
Tabela 2.2. Quantidade de EuW_{10} presente em cada um dos compósitos: $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-808$, $\text{EuW}_{10}@\text{ZIF}-8$ e $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$	67
Tabela 3.1. Registo das bandas de absorção características ao anião PW_{11}Zn (ν_{exp} – valores experimentais, ν_{lit} – valores da literatura). ⁴	82
Tabela 3.2. Registo dos valores experimentais de desvio químico para os sais do PW_{11}Zn e comparação com os valores encontrados na literatura. ⁴	83
Tabela 3.3. Resultados da análise elementar de N, C e H e valores teóricos (entre parênteses) calculados segundo a fórmula molecular.....	84
Tabela 3.4. Propriedades dos solventes de extração aplicados.	86
Tabela 4.1. Registo dos valores de picos de difração de MIL-101 e SBA-15 associados aos respetivos índices de Miller.	101
Tabela 4.2. Registo dos valores de número de onda das bandas associadas a vibrações assimétricas características dos POMs, sendo $M = W$ para PW_{11} e Mo para PMo_{12}	107
Tabela 4.3. Registo dos valores 2Θ ($^\circ$) dos picos de maior relevância de MIL-101@SBA-15, $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL}-101@\text{SBA}-15$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL}-101@\text{SBA}-15$	108
Tabela 4.4. Quantidade elementar em gramas por quilograma de material (g/kg) detetado por ICP-OES para os compósitos $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL}-101@\text{SBA}-15$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL}-101@\text{SBA}-15$	118
Tabela 5.1. Quantidade elementar em gramas por quilograma (g/kg) de material detetado por ICP-OES.	135
Tabela 5.2. Quantidade elementar em gramas por quilograma de material (g/kg) detetado por ICP-OES para os dois compósitos.	141
Tabela 6.1. Composição do óleo modelo mais complexo, OMM.	155
Tabela 7.1. Método de análise por CG.	165

Lista de Abreviaturas

1-BT	1-benzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
[BMIM]PF ₆	hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol
BDC	ácido benzeno-1,4-dicarboxílico
DBT	dibenzotiofeno
DMF	dimetilformamida
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raio-X
FTIR	espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier
GC	cromatografia gasosa
HDS	hidrodessulfurização
ICP-OES	espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente
LI	Líquido Iónico
MeCN	acetonitrilo
MeOH	metanol
MIL	<i>Materials of Institut Lavoisier</i>
MOF	rede metalo-orgânicas, do inglês <i>metal-organic framework</i>
OM	óleo modelo
ODS	dessulfurização oxidativa, do inglês <i>oxidative desulfurization</i>
PEG	polietilenoglicol
POM	polioxometalato
ppm	partes por milhão
PXRD	difração de raio-X de pós
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
SBU	unidade de construção secundária, do inglês <i>secondary building unit</i>
SEM	microscopia eletrónica de varrimento
TBA	tetrabutílamónio
TEOS	ortosilicato de tetraetilo, do inglês <i>tetraethyl orthosilicate</i>
TGA	análise termogravimétrica
UiO	Universitetet i Oslo
ZIF	Zeolite Imidazolate Framework

1. Introdução

1.1. Dessulfurização dos Combustíveis

Um dos grandes focos de preocupação mundial nas últimas décadas tem sido a queima de combustíveis fósseis. A resultante libertação de gases poluentes como óxidos de enxofres (SO_x) conduz a um aumento da poluição aérea, chuvas ácidas, corrosão de equipamentos e desativação de catalisadores.¹ Os efeitos nefastos do consumo excessivo de combustíveis e a crescente demanda energética forçou a implementação de leis cada vez mais exigentes sobre combustíveis e um incentivo a energias renováveis e transportação elétrica.²

Os combustíveis de navios mais comumente utilizados até ao ano de 2020 tinham por base os óleos pesados (na literatura denominados por *Heavy Fuel Oils*, HFOs). Estes óleos pesados, ou HFO, são obtidos como um dos produtos finais removidos na coluna de destilação do óleo crude (Figura 1.1, entre 350 e 500 °C) em processo nas refinarias. Este HFO, não só apresenta uma viscosidade superior à do gasóleo como uma quantidade mais elevada de compostos de enxofre.^{3, 4} Sun et al. (em 2019) demonstram que o HFO em causa era constituído essencialmente por quatro grupos principais de componentes: alcanos (42,76 %), poli-aromáticos (30,23 %), alcenos (6,25 %) e alquil-benzénicos (6,35 %).⁵

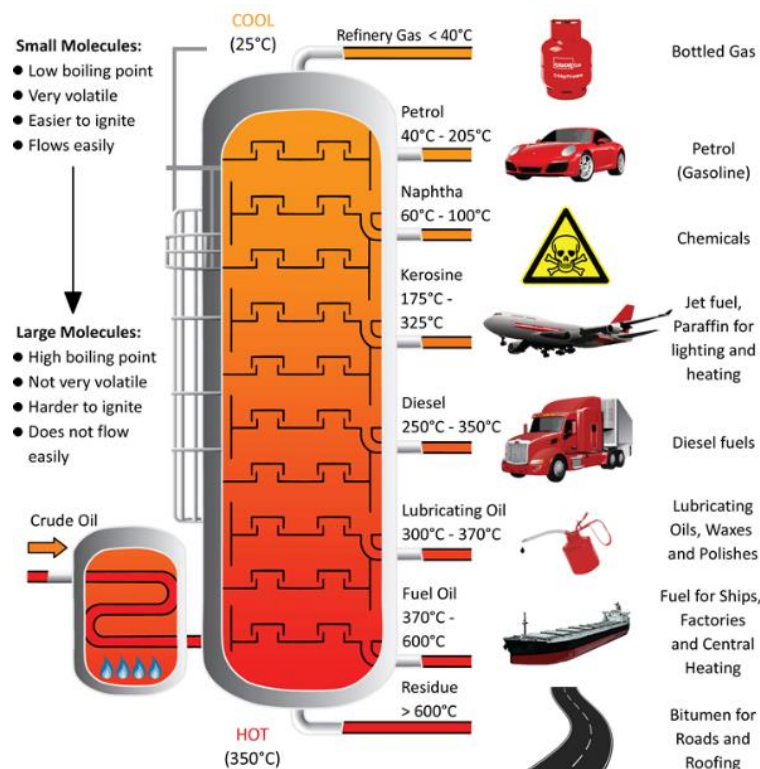


Figura 1.1. Coluna de destilação fraccional de óleo crude. Fonte: Science-resources.co.uk.⁶

A IMO (*International Maritime Organization*) é uma agência das Nações Unidas responsável pela MARPOL (*International Convention for the Prevention of Pollution from Ships*). Esta tomou medidas que afetam 87 países e pretendem regulamentar a poluição atmosférica e a quantidade de enxofre presente nos combustíveis marítimos. Em 2008, a quantidade máxima permitida de enxofre era de 1 % e 3,5 % m/m dentro e fora das áreas de controlo de emissão (ECAs), respetivamente.^{4, 7} Em 2016, reduziu para 0,1 % dentro das ECAs e foi decidido que a partir de 2020, fora dessas áreas, o conteúdo máximo seria de 0,5 %.^{8, 9} Contudo, estes limites não estão a ser aplicados apenas em combustíveis marítimos. A quantidade máxima para gasóleo e gasolina nos transportes terrestres é atualmente de 10 ppm.^{1, 7, 9} Apesar destas restrições aplicadas serem essenciais para o bem-estar ambiental e humano, também estas implicam um encargo económico e tecnológico para a indústria petrolífera.

A hidrodessulfurização (HDS) é o método industrial convencional para remoção de enxofre de combustíveis como a gasolina e o gasóleo. A HDS baseia-se em reações de hidrogenação na presença de H_2 e de um catalisador, as quais permitem obter as espécies orgânicas sem enxofre, com a libertação de sulfureto de hidrogénio (Figura 1.2).^{2, 10} No entanto, esta técnica requer condições de elevada temperatura e pressão ($> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 – 130 atm) e grandes quantidades de hidrogénio, resultando em elevados custos. Sendo este um processo menos eficiente para a remoção de compostos refratários como os tiofenos e seus derivados, requerendo assim o uso de condições mais exigentes e dispendiosas.^{1, 11} Os elevados custos inerentes ao processo de HDS, de forma a produzirem-se combustíveis que cumpram a legislação cada vez mais exigente, levou ao desenvolvimento de métodos de dessulfurização alternativos ou complementares a este método como a dessulfurização oxidativa (ODS).^{2, 10}

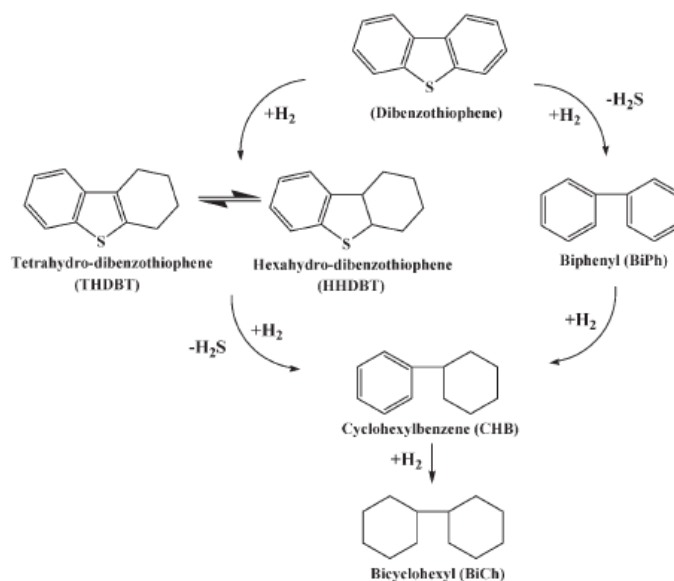


Figura 1.2. Processo de HDS de DBT na presença de um catalisador de molibdénio.¹

A ODS é um processo que decorre sob condições moderadas, pressão atmosférica, temperatura pouco acima da do ambiente ($< 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), sem consumo de hidrogénio e não envolve quebra de ligações carbono – enxofre. O processo é considerado complementar ao do HDS uma vez que a ODS envolve a oxidação através de um oxidante e a HDS a redução pelo H_2 gasoso, sendo assim praticável no mesmo equipamento industrial que o usado para HDS.^{1, 12} Pode-se considerar que o método ODS se divide em duas etapas principais.¹³ Inicialmente, os compostos de enxofre são oxidados a sulfóxidos e/ou sulfonas na presença de um agente oxidante e um catalisador.^{1, 14} Depois, os compostos oxidados são removidos por adsorção, destilação ou extração. A extração é facilitada através de sistemas bifásicos, utilizando-se dois líquidos imiscíveis, o óleo modelo ou o gasóleo e um solvente de extração (fase mais polar). À medida que os compostos sofrem oxidação, o seu peso molecular e polaridade aumentam e, conseqüentemente, aumenta a sua afinidade para solventes mais polares (ver Figura 1.3). Desta forma, pode obter-se um combustível de concentração baixa, ou mesmo ausente, de enxofres.^{9, 10, 15} A oxidação dos compostos refratários de enxofre por ODS é promovida pela elevada densidade eletrónica no átomo de enxofre. Na verdade, a reatividade de oxidação dos compostos de enxofre por ODS segue uma ordem inversa à reatividade dos mesmos no processo de HDS.¹⁰ A reatividade dos compostos refratários de enxofre no processo de ODS segue uma sequência inversa: 4,6-MDBT $>$ DBT $>$ tiofenos. Isto porque o aumento da densidade eletrónica dos compostos aromáticos, favorece o mecanismo de adição eletrofílica da oxidação.^{9, 10}

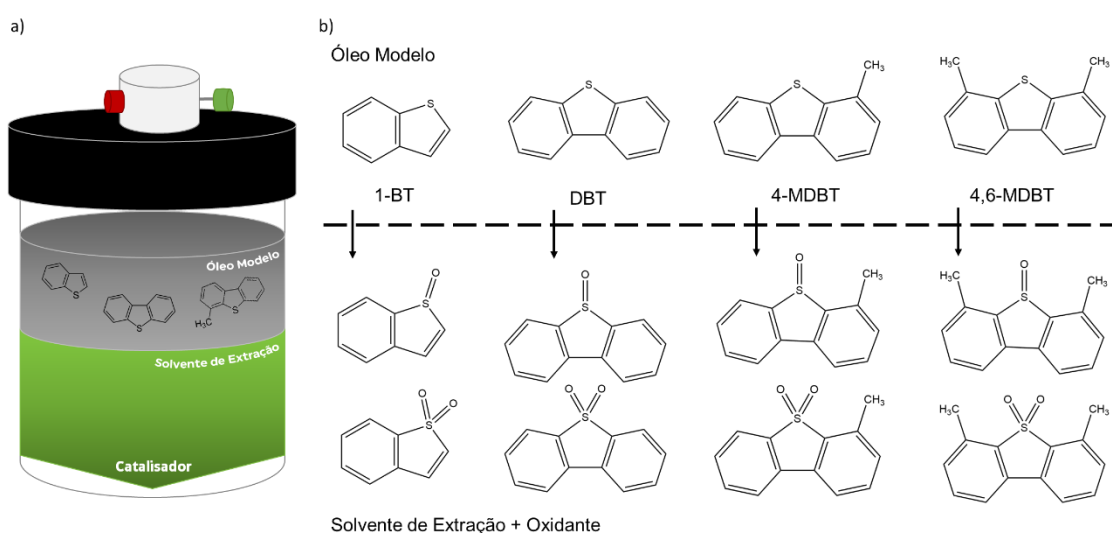


Figura 1.3. Representação esquemática do a) reator onde decorre b) o processo de ODS e produtos de oxidação (sulfóxidos e sulfonas) dos compostos refratários de enxofre presentes no óleo modelo.

A escolha de um solvente de extração adequado é imperativa para garantir a eficácia do processo. Vários fatores são avaliados: imiscibilidade com o combustível, seletividade, polaridade, estabilidade térmica, toxicidade, custo, impacto ambiental e facilidade de acesso/produção.^{11, 14} Os solventes convencionais como o acetonitrilo (MeCN), metanol (MeOH), dimetilformamida (DMF) ou dimetilsulfóxido (DMSO) apresentam alguns problemas relacionados com a sua volatilidade que resulta em maiores perdas e com a segurança devido à inflamabilidade e toxicidade.^{9, 14, 16, 17} Por vezes, um solvente não possui todas as características desejáveis, recorrendo-se a uma mistura de solventes.¹⁶

Uma alternativa a estes solventes orgânicos são os líquidos iónicos. Os líquidos iónicos são sais que resultam de uma combinação de catiões orgânicos e aniões orgânicos ou inorgânicos. Normalmente, encontram-se na forma líquida abaixo de 100 °C.^{18, 19} Líquidos iónicos como [BMIM]BF₄ e [BMIM]PF₆ revelaram-se bastante eficazes na extração de compostos aromáticos de enxofre e azoto em processos de ODS e de desnitração na presença de oxidantes.^{10, 12, 20} Estes solventes, considerados “verdes”, são muito atrativos para estes processos, dada a sua elevada viscosidade, elevada estabilidade térmica, reciclabilidade, não-volatilidade e baixa-inflamabilidade. A grande desvantagem do uso dos líquidos iónicos é normalmente o seu preço, inerente à complexidade e longa preparação, bem como à toxicidade associada a alguns dos solventes usados nestes processos de preparação.^{12, 21, 22}

Os Deep Eutectic Solvent (DES) têm sido também uma recente aposta no uso de solventes de extração.²²⁻²⁴ Os DES são obtidos pela complexação de um sal amónio quaternário com um sal metálico ou um dador de hidrogénio (HBD, do inglês *hydrogen bond donor*). A denominação refere-se a líquidos cuja razão molar dos componentes resulta no ponto de fusão mais baixo, ou seja, perto do ponto eutético.^{21, 25} Para além de serem solventes análogos aos LIs, com várias propriedades semelhantes, os DES são solventes ainda mais promissores. A sua preparação envolve apenas o aquecimento lento da mistura nas razões eutéticas. Não só é mais económica e segura como os reagentes necessários, geralmente, estão facilmente disponíveis e são biodegradáveis. Vários estudos demonstraram que estes solventes podem ser eficazes na dessulfurização de óleos modelo.²²⁻²⁴ No entanto, uma grande maioria envolve DES que contêm átomos de azoto ou enxofre na sua estrutura química.^{21, 26}

No processo de ODS, no passo da oxidação é ainda necessário um reagente dador de oxigénio, um oxidante. Poder oxidante / quantidade oxigénio ativo, seletividade, tempo de reação, custo, impacto ambiental e disponibilidade são características importantes a ter em conta na seleção do oxidante apropriado. Alguns exemplos são:

peróxido de hidrogénio (H_2O_2), peroxiácidos (RCO_3H), oxigénio molecular (O_2), óxidos de azoto (NO_2), hidroperóxido de terc-butilo ($(\text{CH}_3)_3\text{COOH}$) e ozono (O_3).^{1, 10, 12, 14, 15} O peróxido de hidrogénio, H_2O_2 , é amplamente usado em estudos de ODS dada a sua elevada percentagem de oxigénio ativo e o seu baixo impacto ambiental uma vez que o único subproduto da reação é água.^{1, 10} Ainda para mais, é um reagente estável e seguro para armazenamento em concentrações abaixo dos 35 %. No entanto, uma consequência da sua aplicação nos processos de ODS é a presença de água, a qual pode diminuir a extração dos compostos de enxofre da fase do combustível para a fase do solvente de extração.¹⁰ A formação de espécies de oxigénio ativo requer a presença de um catalisador eficiente, capaz de ativar as ligações do H_2O_2 .^{14, 15, 22} Vários sistemas catalíticos, homogéneos e heterogéneos, têm vindo a ser explorados em estudos de ODS, nomeadamente, sistemas baseados em polioxometalatos.^{10, 27}

1.2. Polioxometalatos (POMs)

Os polioxometalatos (POMs) são uma classe de agregados aniónicos de átomos de oxigénio e metais de transição no seu estado de oxidação mais elevado, nomeadamente, Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , Nb^{V} e Ta^{V} , etc. A síntese do primeiro polioxometalato, hoje conhecido como $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, foi descoberta no século XIX por Berzelius (1826) mas a estrutura só foi descrita 85 anos depois.²⁸⁻³¹ O progresso das técnicas de caracterização, nas últimas décadas, permitiu entender o potencial estrutural e funcional destes materiais. Devido à diversidade estrutural e de reatividade esta classe de materiais inorgânicos tem recebido muita atenção pela comunidade científica.³²

Também descritos como polioxoaniões, podem ser entendidos como agregados de unidades básicas poliédricas que combinam oxigénio e metais de transição. A fórmula geral pode ser definida como $\text{M}_x\text{O}_y^{n-}$, sendo n o número de coordenação ($n = 4-7$), M um metal de transição principal e y o número de elemento de oxigénio. Os POMs podem ser divididos em duas categorias: isopolioxometalatos (IPAs) $[\text{M}_m\text{O}_y]^{m-}$ e heteropolioxometalatos (HPAs) $[\text{X}_x\text{M}_m\text{O}_y]^{n-}$. Alguns exemplos da sua preparação:^{28, 31-33}



Ambas as estruturas incluem o elemento oxigénio e um metal de transição principal (M), também denominado de átomo adenda (por exemplo, nas equações acima, Mo e W). A diferença entre as duas classes está na inclusão de um ou mais heteroátomos na estrutura dos HPAs. O heteroátomo primário X (átomo P nos exemplos acima) pode ser não metálico, um elemento do bloco p ou um metal de transição diferente de M. O heteroátomo também deve ser capaz de estabelecer ligações com átomos de oxigénio. Os heteroátomos X têm um papel estrutural fundamental uma vez que não podem ser removidos sem corromper a integridade da mesma. Por outro lado, o metal de transição M pode ser substituído ou excluído, mantendo-se a estabilidade da estrutura.^{31, 34, 35}

Os POMs são construídos através de processo de condensação acídica de unidades básicas poliédricas. Isto é, formam-se pela auto-agregação de poliedros, comumente, octaedros MO_6 , por *corner* ou *edge sharing* (partilha de vértices ou arestas, como se exemplifica na Figura 1.4.). Raramente, ocorre *face sharing*.^{33, 36} A construção destas estruturas baseia-se na existência de ligações *bridging* M-O-M e ligações terminais M=O.³¹ Por isso, o elemento metálico M deve possuir uma razão carga/raio favorável ao estabelecimento de interações com O^{2-} . Nas ligações entre o metal de transição adenda (M) e o átomo de oxigénio, M=O, ocorre sobreposição $p\pi - d\pi$ (onde os eletrões são partilhados entre as orbitais p do oxigénio e as orbitais d vazias do metal). Estas ligações fortemente polarizadas impedem a polimerização, o que garante a formação de estruturas discretas.^{28, 30, 33}

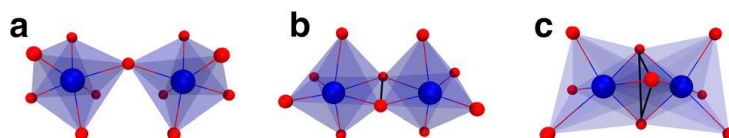


Figura 1.4. Modos de coordenação de agregados octaédricos (a geometria mais comum), sendo a) *corner sharing* (partilha de vértice), b) *edge sharing* (partilha de aresta) e c) *face sharing* (partilha de face).³³

A existência de um elevado número de átomos de oxigénio (dadores de eletrões) e de iões metálicos capazes de aceitar eletrões, gera um comportamento de ácido e base de Lewis aos POMs, dependendo das condições do meio. A adaptação de condições reacionais da síntese como concentrações, temperatura e pH e a possibilidade de selecionar diferentes elementos constituintes e contra iões facilita a obtenção de uma enorme diversidade estrutural.^{30, 36} As diferentes propriedades químicas e físicas dos POMs promovem a sua aplicação em várias áreas, tais como catálise, medicina, biotecnologia, eletroquímica, ciência dos materiais, nanotecnologia e cristalografia macromolecular.²⁸ Algumas destas aplicações fundamentam-se na natureza redox destas espécies dado que são consideradas “reservatórios de eletrões” (capazes de armazenar e libertar eletrões facilmente).^{29, 30} A diversidade estrutural dos POMs

conduziu a um intenso estudo de forma que hoje se conhecem diversas “famílias estruturais”, sendo as mais conhecidas Keggin, Wells-Dawson e Anderson-Evans para os heteropolianiões e Lindqvist para os isopolianiões. Na Tabela 1.1 foi compilado um conjunto de informações descritivas das estruturas de cada um dos tipos de POMs focando na sua classificação, fórmula geral e breve explicação da sua constituição.^{30, 34, 37} Na Figura 1.5 apresenta-se duas representações, *ball and sticks* e poliédrica, de cada classe de POM descrita na Tabela 1.1 de forma a clarificar a sua constituição.

Tabela 1.1. Identificação, fórmula geral, geometria e breve descrição das estruturas de quatro tipos de polioxometalatos.

Classificação		Fórmula Geral	Descrição
IPAs	Lindqvist	$[M_6O_{19}]^{n-}$	6 unidades MO_6 Cada unidade partilha 4 arestas com unidades adjacentes
	Keggin	$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$	12 unidades octaédricas MO_6 - 3 destas formam uma unidade M_3O_{13} via <i>edge sharing</i> - 4 unidades M_3O_{13} via <i>corner sharing</i>
HPAs	Anderson	$[XM_6O_{24}]^{n-}$	Heteroátomo central octaédrico XO_6 rodeado por arranjo planar de 6 unidades via <i>edge sharing</i>
	Dawson	$[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$	Fusão de duas estruturas Keggin tri-lacunares $[XM_9O_{34}]^{n-}$

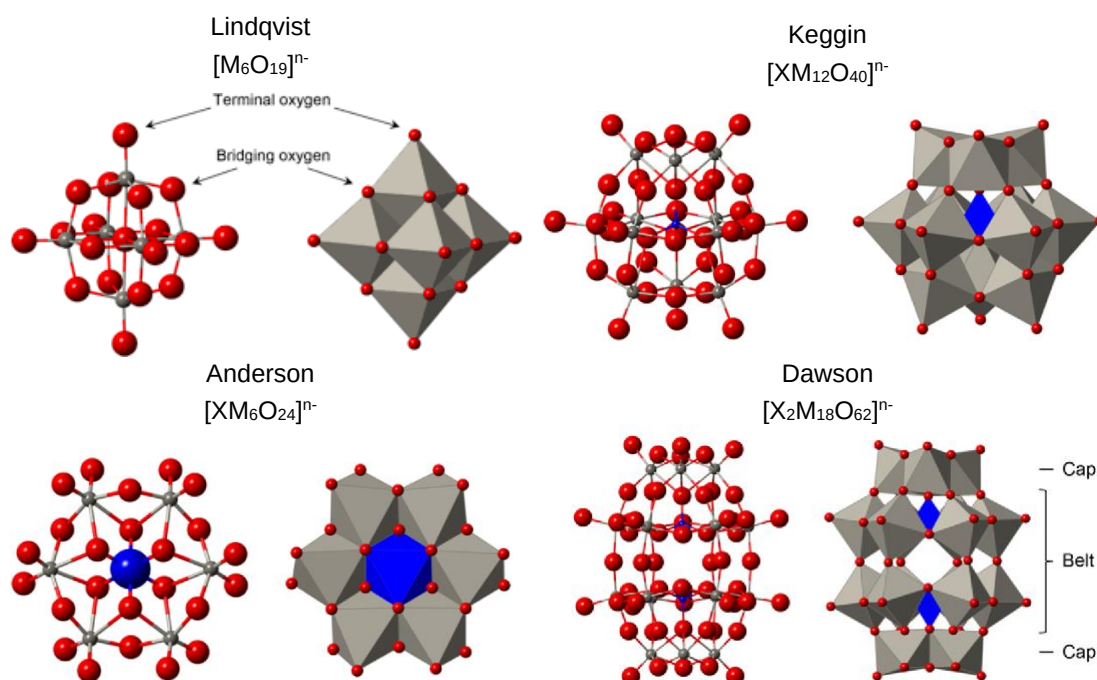


Figura 1.5. Representação gráfica das estruturas Lindqvist, Keggin, Anderson e Dawson. À esquerda representação de *balls and sticks* e à direita poliédrica. Atribuição de cores: vermelho – oxigénio, cinzenta – adenda M, azul – heteroátomo X. Adaptado.³⁴

1.2.1. Estruturas tipo Keggin

Uma estrutura do tipo Keggin é constituída por um oxoanião central de simetria tetraédrica (Td), que inclui tetraedro central com o heteroátomo primário X, XO_4 , rodeado por doze unidades octaédricas MO_6 . Estas últimas organizam-se de forma que três unidades MO_6 , que se agrupam pela partilha de arestas, constroem uma unidade maior M_3O_{13} . Quatro destas unidades maiores organizam-se partilhando arestas e formando a estrutura final $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$.^{30, 31, 33}

Na Figura 1.6, estão representados os quatro tipos de ligações fundamentais, entre o átomo adenda e os átomos de oxigénio, descritas na literatura.³⁸ As diferentes ligações dão origem a diferentes bandas de absorção nos espectros de infravermelho. Assim classifica-se os átomos de oxigénio como:

- O_a – partilhado entre os átomos adenda M dos três octaedros de um grupo M_3O_{13} e o heteroátomo do grupo XO_4 ;
- O_b – conectam dois átomos adenda M entre dois grupos M_3O_{13} diferentes;
- O_c – conectam dois átomos adenda M do mesmo grupo M_3O_{13} ;
- O_d – oxigénio terminal de cada octaedro MO_6

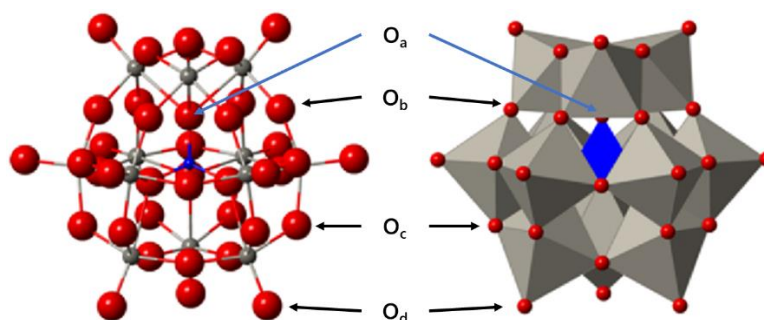


Figura 1.6. Representação estrutural do heteropolianião do tipo α -Keggin, com os diferentes tipos de oxigénios presentes na sua estrutura (vermelho – oxigénio, cinzento – átomo adenda M; azul – heteroátomo primário X) Adaptado de^{34, 39}

Pela rotação de 60° de uma ou mais unidades M_3O_{13} em torno do átomo O_a dá origem a cinco diferentes isómeros possíveis α , β , γ , δ e ϵ (Figura 1.7). O isómero α é a estrutura mais estável e comum.^{33, 34}

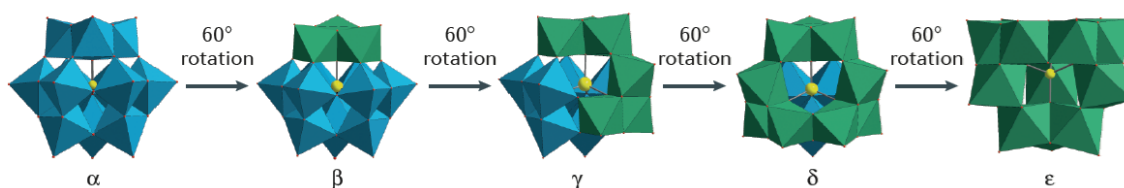


Figura 1.7. Estrutura dos vários isómeros possíveis do POM do tipo Keggin.³⁰

Uma grande diversidade estrutural pode ser obtida pela introdução de “defeitos” na estrutura dos POMs. Pela remoção de átomos adenda obtêm-se estruturas denominadas de lacunares, muitas vezes estáveis e isoláveis.^{32, 38} Estas modificações são obtidas maioritariamente pelo aumento controlado de pH de soluções contendo o POM. Em estruturas bem estudadas como a do tipo Keggin é possível controlar estas alterações e obter estruturas multi-lacunares íntegras.^{30, 34, 35} A remoção de um, dois ou três grupos MO^{4+} (fragmentos terminais $[\text{M}=\text{O}]^{4+}$) de um POM tipo Keggin conduz à formação de agregados mono-, di- e tri-lacunares, respetivamente (Figura 1.8). A perda de uma ou mais unidades octaédricas do POM forma um defeito com átomos de oxigénio insaturados coordenantes. Este defeito forma um local polidentado que é capaz de coordenar metais de transição, M' . Assim, um POM lacunar pode comportar-se de forma semelhante a um ligando quelante, e um catião metálico, de tamanho adequado, podem formar um complexo de POM substituído. Por exemplo, o POM do tipo Keggin mono-lacunar $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{m-}$ (XM_{11}) possui um local de coordenação pentadentado, isto é, com cinco átomos de oxigénio livres para coordenação. Uma seleção apropriada do pH e de catião metálico possibilita a formação de um POM derivado do tipo Keggin mono-substituído $[\text{XM}_{11}\text{M}'\text{LO}_{39}]^{n-}$. O ligando L monodentado, pode ser, por exemplo, uma molécula de água.^{28, 38} No presente trabalho, a espécie monolacunar que foi preparada e estudada foi a monossubstituída de zinco $[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$, a qual possui como átomo adenda $\text{M}=\text{W}^{6+}$, heteroátomo primário $\text{X}=\text{P}^{5+}$ e o catião metálico coordenado $\text{M}'=\text{Zn}^{2+}$, com um ligando água.

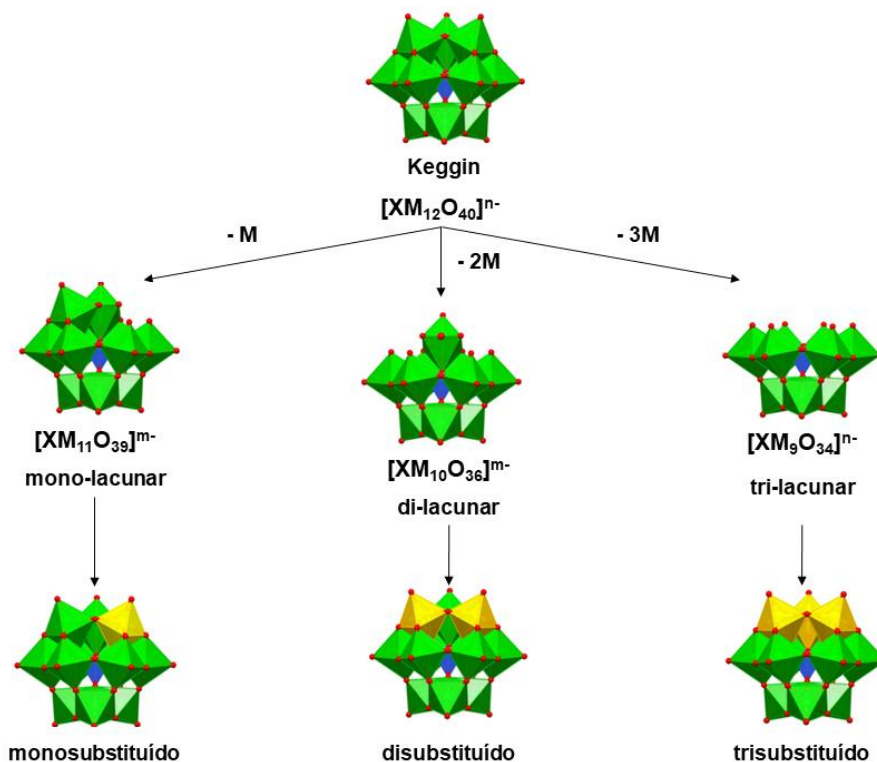


Figura 1.8. Representação da formação de derivados de POMs do tipo Keggin.

1.2.2. Polioxometalatos derivados de Lantanídeos do tipo $[Ln(W_5O_{18})_2]^{n-}$

Os polioxometalatos decatungstatos do tipo $[Ln^{III}(W_5O_{18})_2]^{n-}$ (LnW_{10}) são construídos pela coordenação de duas unidades Lindqvist monolacunares $[W_5O_{18}]^{6-}$ por um catião lantanídeo trivalente, Ln^{3+} . O centro metálico lantanídeo possui uma geometria antiprismática quadrada e coordena com 4 átomos de oxigénio por fragmento Lindqvist (Figura 1.9).^{36, 37} Os POMs baseados em lantanídeos deste tipo foram inicialmente relatados por Peacock e Weakly há cerca de 50 anos.⁴⁰ No final do século XX, Yamase *et al.* descreveram as estruturas cristalinas de derivados de POMs da série de lantanídeos, nomeadamente, Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , com uma multitude de contra-íões alcalinos.⁴¹ O estado de oxidação mais comum é 3^+ , contudo, encontram-se relatos de estados de oxidação 2^+ e 4^+ .⁴² Estes POMs de lantanídeos do tipo Lindqvist atraíram bastante atenção uma vez que apresentavam luminescência de elevada eficiência quântica. Em particular, $[Eu(W_5O_{18})_2]^{9-}$ é uma das estruturas mais estudadas dadas as propriedades luminescentes atrativas, especialmente em aplicações óticas.^{37, 43} Mais recentemente, este POM tem sido aplicado em estudos de catálise.^{44, 45}

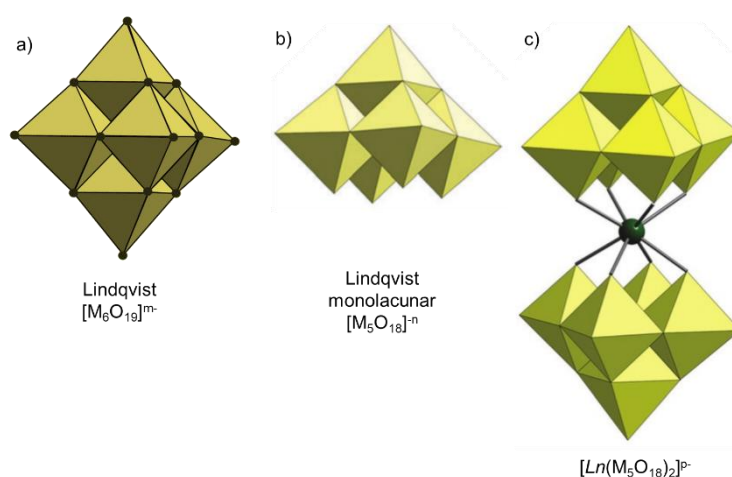


Figura 1.9. a) Representação poliédrica da estrutura Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$,⁴⁶ b) da estrutura Lindqvist monolacunar e do POM $[Ln(M_5O_{18})_2]^{n-}$, sendo os octaedros amarelos MO_6 e a bola verde o íão lantanídeo.⁴⁷

1.2.2.1. Luminescência dos Lantanídeos

Os lantanídeos são uma série de metais que inclui 15 elementos com números atômicos entre 57 e 71, que se caracteriza pelo preenchimento gradual das orbitais 4f. A configuração eletrónica destes elementos está exposta na Tabela 1.2, onde se pode verificar que não é um preenchimento estritamente regular. Os íões trivalentes são obtidos pela remoção de eletrões das orbitais 6s e 5d, e, eventualmente, um eletrão da orbital 4f. Em particular, o íão de európio Eu^{3+} apresenta a seguinte configuração eletrónica: $[Xe] 4f^6 5d^0 6s^0$, atingida pela remoção de 2 eletrões da orbital menos energética e 1 eletrão da mais energética, 6s e 4f.^{42, 48}

As orbitais completamente preenchidas $5s^2 5p^6$ estabelecem um efeito de blindagem nas orbitais $4f$. Contudo, a baixa eficiência deste processo implica que as camadas $4f$ não são blindadas o suficiente, ou seja, protegidas do aumento da carga nuclear ao longo da série.^{42, 48} Este aumento da carga positiva do núcleo, à medida que o número atômico aumenta, resulta na diminuição do raio iônico. Este efeito é conhecido como contração lantanídica e segue uma tendência contrária aos restantes metais da tabela periódica. Contudo, este efeito de blindagem é responsável pelos tempos de vida longos dos estados excitados e os espectros de emissão de linhas estreitas e bem definidas, duas características que os tornam bastante interessantes.^{37, 49, 50}

Tabela 1.2. Configurações eletrônicas dos lantanídeos idealizada, observada e dos iões trivalente. ([Xe] = $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$)

Número Atômico, Z	Elemento	Idealizada	Observada	Configuração Eletrônica Ln^{3+}
57	La	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe] $5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^0$
58	Ce	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^1$
59	Pr	[Xe] $4f^2 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^3 6s^2$	[Xe] $4f^2$
60	Nd	[Xe] $4f^3 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^4 6s^2$	[Xe] $4f^3$
61	Pm	[Xe] $4f^4 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^5 6s^2$	[Xe] $4f^4$
62	Sm	[Xe] $4f^5 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^6 6s^2$	[Xe] $4f^5$
63	Eu	[Xe] $4f^6 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7 6s^2$	[Xe] $4f^6$
64	Gd	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^7$
65	Tb	[Xe] $4f^8 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^9 6s^2$	[Xe] $4f^8$
66	Dy	[Xe] $4f^9 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	[Xe] $4f^9$
67	Ho	[Xe] $4f^{10} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	[Xe] $4f^{10}$
68	Er	[Xe] $4f^{11} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	[Xe] $4f^{11}$
69	Tm	[Xe] $4f^{12} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	[Xe] $4f^{12}$
70	Yb	[Xe] $4f^{13} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	[Xe] $4f^{13}$
71	Lu	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	[Xe] $4f^{14}$

A luminescência é uma propriedade que destaca estes iões trivalentes lantanídicos. O fenómeno da luminescência pode ser entendido como a emissão provocada pelo movimento de eletrões entre estados fundamentais e excitados, de um material. Após irradiação, a emissão dos iões lantanídeo abrange o espectro em regiões do visível (380-750 nm) ao infravermelho próximo (750-1400 nm). Diferentes metais emitem luzes de cores diferentes, por exemplo, Eu^{3+} emite luz vermelha e Tb^{3+} verde.^{37, 51}

Dada a configuração eletrónica, a emissão decorre maioritariamente das transições intra-configuracionais $f \rightarrow f$, isto é, transições entre estados dentro da camada $4f$ (proibida pela regra de Laporte).^{48, 51, 52} Dada esta baixa eficácia na absorção, os iões de

lantânídeos apresentam baixos coeficientes de absorção molar ($< 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) e, por consequência, uma fraca emissão.⁵⁰ Esta desvantagem pode ser contornada pela sensitização da emissão do lantânídeo, também conhecido como efeito de antena (Figura 1.10).^{42, 51} Esta técnica de aumento da emissão de luminescência envolve a anexação de uma antena (um ligando) capaz de absorver fótons e transferir essa energia para o elemento emissor, o íon lantânídeo, de forma eficiente. Este fenómeno envolve a formação de um estado fotoexcitado S_1 , *intersystem crossing* (ISC), transferência de energia (ET) de um estado tripleto excitado (T_1) para o nível $4f^*$ do metal lantânídeo, como se esquematiza na Figura 1.11. Existem alguns mecanismos que visam a transferência de energia para um estado excitado do metal, sendo um deles os estados de transferência de carga do ligando para o íon metálico Ln^{3+} (LMCT, do inglês *ligand-to-metal charge transfer*).^{48, 50, 52} A incorporação de lantânídeos em POMs, denominados de LnPOMs, provou ser um método eficaz para a obtenção de uma emissão forte do centro lantânídeo. Geralmente, as LMCT são permitidas por simetria e caracterizam-se por uma elevada intensidade. Os processos LMCT associam-se às transições do átomo de oxigénio para o lantânídeo central ($\text{O} \rightarrow \text{Ln}$) e do átomo de oxigénio para o átomo metálico ($\text{O} \rightarrow \text{M}$).^{42, 50, 53}

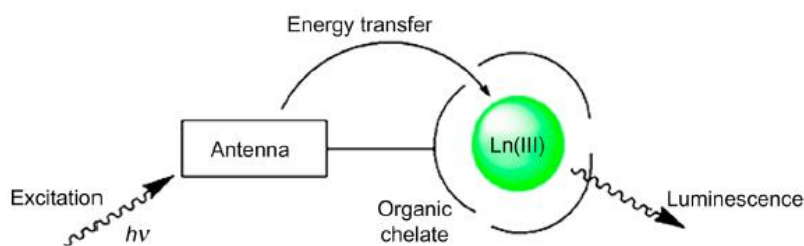


Figura 1.10. Representação esquemática do efeito de antena.⁴⁸

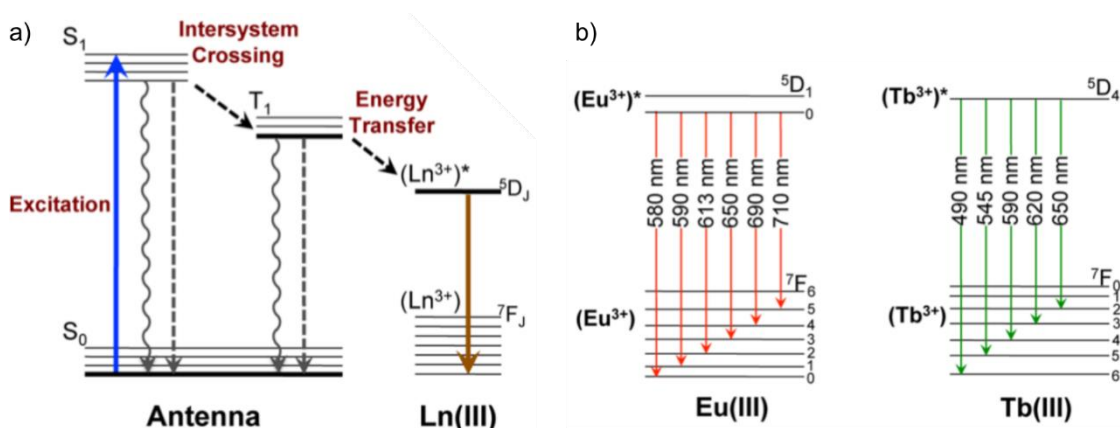


Figura 1.11. Diagrama Jablonski simplificado do fenómeno de sensitização e b) transições $4f \rightarrow 4f$ de Eu^{3+} e Tb^{3+} .⁵⁴

1.3. Polímeros de Coordenação

Nas últimas duas décadas, o estudo de materiais como os polímeros de coordenação (PC) e redes metalo-orgânicas (MOFs, do inglês *metalorganic frameworks*), aumentou exponencialmente.⁵⁵ A sua elevada área superficial, porosidade e funcionalidade, tornam estes materiais apelativos nas mais variadas áreas e aplicações. Os termos “polímero de coordenação” e “rede metalorgânica” são muitas vezes usados de forma equivalente apesar de serem conceitos distintos.⁵⁶ Como a nomenclatura não é consensual e para evitar equívocos, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) em 2009 estabeleceu definições concretas e uma relação hierárquica entre os conceitos de polímeros de coordenação, redes de coordenação e redes metalo-orgânicas (MOFs).^{57, 58}

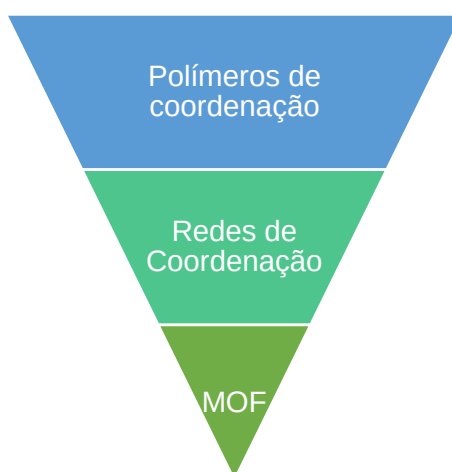


Figura 1.12. Relação hierárquica entre PCs e MOFs.

Como se expõe na Figura 1.12, os MOFs são considerados um subgrupo do termo mais geral “polímeros de coordenação”. Um polímero de coordenação é um composto de coordenação. Isto é, contém entidades de coordenação que se repetem, formando estruturas uni-, bi- e tridimensionais.^{56, 59} As entidades de coordenação são definidas como “um ião ou uma molécula neutra que é composta por um átomo central, usualmente um metal, que está anexado a átomos ou grupos de átomos, cada um chamado de ligando”.⁵⁸ Contudo, PCs não são necessariamente cristalinos. Assim, pode-se definir de uma forma geral que os PCs são redes extensas formadas por iões metálicos e ligandos multidentados, contendo geralmente carbono, que se unem por ligações covalentes formando cadeias (1D), folhas (2D) ou variadas estruturas 3D (Figura 1.13).^{56, 58} Os MOFs são redes de coordenação com ligandos orgânicos e centros metálicos, capazes de formar cavidades porosas permanentes.^{55, 60, 61}

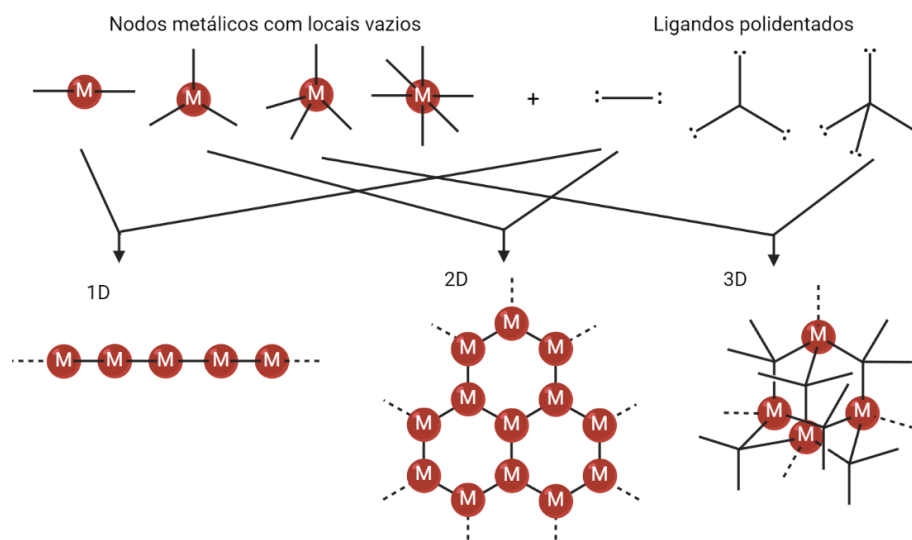


Figura 1.13. Esquematisação dos polímeros de coordenação a 1, 2 e 3 dimensões. (Adaptado de ⁶² e ⁵⁶)

1.3.1. Redes metalo-orgânicas (MOFs)

Os MOFs são polímeros de coordenação cujas unidades se alongam, geralmente em três dimensões, formando estruturas geometricamente bem definidas. As propriedades estruturais e químicas únicas desta classe vasta de materiais cristalinos e porosos despertaram o interesse da comunidade científica.^{55, 63} As características excepcionais dos MOFs como elevada área superficial (até $14\,600\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ teoricamente), porosidade permanente, volume de poro elevado (até 90 % livre), tamanho de poro ajustável, versatilidade estrutural e química, boa estabilidade mecânica e química e fácil recuperação, destaca estes materiais entre tantos outros.^{61, 64, 65} Desde os anos 90, a quantidade de estudos publicados sobre a síntese, caracterização e aplicação de MOFs aumentou significativamente (Figura 1.14).⁵⁵

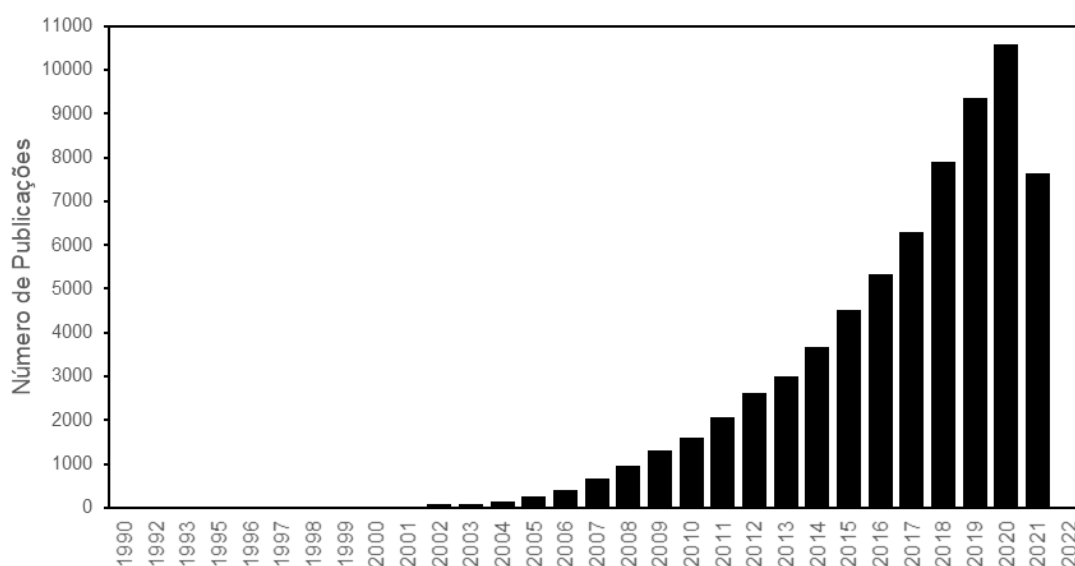


Figura 1.14. Quantidade de artigos publicados desde 1990. Fonte: site Web of Science. Procura feita através da palavra "metal-organic frameworks" (dados do 16/09/2021)

Os MOFs são estruturas cristalinas que resultam da junção de agregados de iões metálicos por ligandos orgânicos, por exemplo, carboxilatos ou imidazolatos, como esquematizado na Figura 1.15. Os agregados inorgânicos são denominados também de unidades de construção secundárias ou SBUs (*secondary building units*). A conexão das SBUs direcionada pela geometria e conectividade dos ligandos permite a obtenção de redes altamente ordenadas e porosas.^{62, 66, 67} A combinação de diferentes unidades metálicas e ligandos gera uma panóplia de materiais com diferentes composições e conectividades. Esta construção é entendida por um conceito utilizado no desenvolvimento de materiais, a síntese reticular. Isto é, a montagem de redes cristalinas pela coordenação forte entre os blocos de construção.^{56, 59, 64, 68}

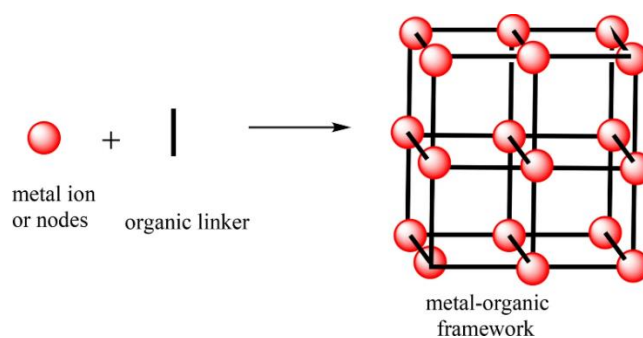


Figura 1.15. Construção básica de MOFs tridimensionais.⁶⁹

A arquitetura final do MOF é definida pela natureza da SBU selecionada e da conectividade dos seus nodos. Os nodos são representados por poliedros de diferentes geometrias, onde os vértices se comportam como pontos de conectividade ou extensão. Uma unidade SBU pode agrupar-se de várias formas apresentando diferentes geometrias e conectividades.^{62, 70} Por exemplo, a SBU de zircónio $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(-\text{COO})_{12}$ é encontrada em MOFs com conectividades de 4, 6, 8 e 12.⁷¹ Na Figura 1.16, apresentam-se alguns exemplares de SBUs comuns.

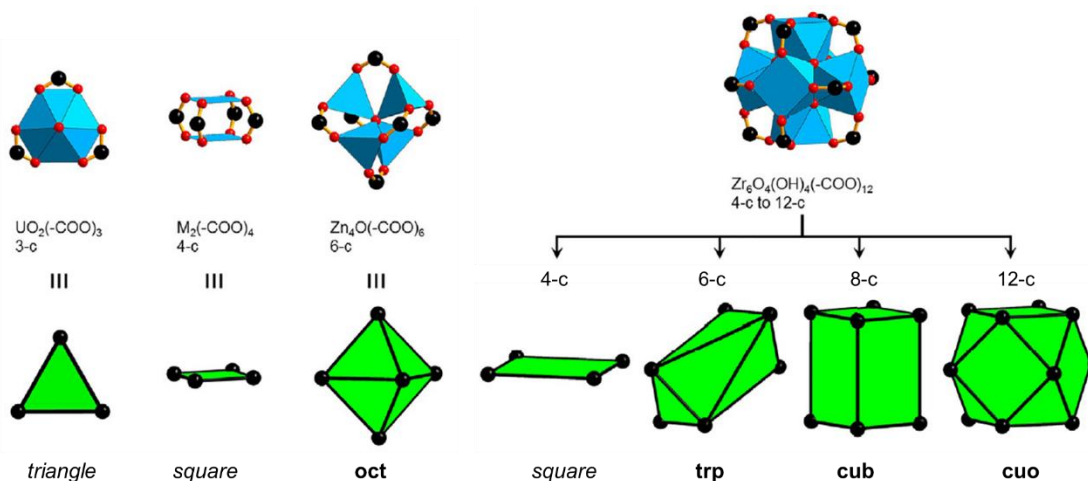


Figura 1.16. Unidades de construção básicas SBUs. (atribuição de cores: preto – carbono, vermelho – oxigénio, azul – metais). Adaptado de ⁷²

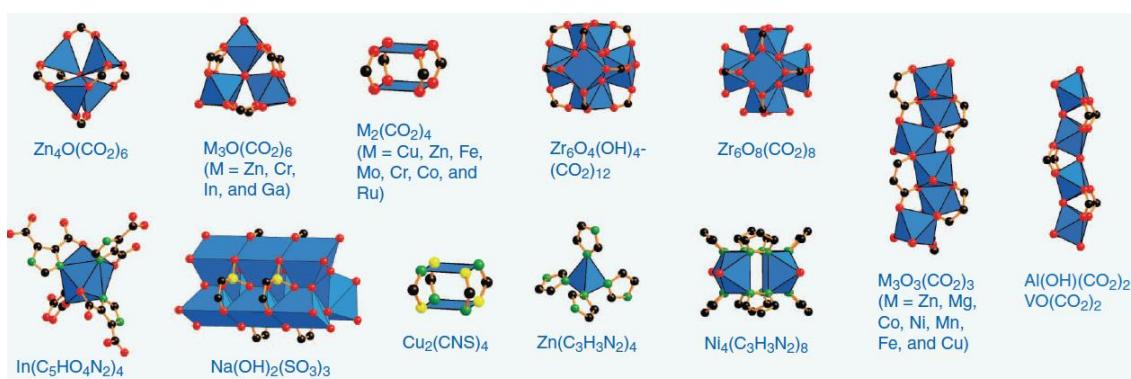


Figura 1.17. Exemplos de SBUs inorgânicas.⁵⁵

Os ligandos orgânicos que constituem os MOFs reagem com a unidade inorgânica metálica com um ou vários locais lábeis, definindo assim o número de nodos interconectados. A natureza politópica destas moléculas é um requisito para a participação destas reações.^{62, 68, 73} De forma a conectar a diferentes SBUs, os ligandos podem ter mais do que um ponto de extensão, cujas possíveis geometrias se encontram esquematizadas na Figura 1.18. O grupo funcional mais comum é o carboxilato.⁵⁹ A carga negativa permite neutralizar os agregados iónicos, a capacidade quelante fornece rigidez e a conexão forte com os centros metálicos contribui para uma elevada estabilidade (térmica, mecânica e química).^{59, 61} Na Figura 1.19, visualiza-se o ligando ditópico H_2BDC (ácido 1,4-benzoldicarboxílico também conhecido como ácido tereftálico) e o ligando tritópico H_3BTC (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico, também conhecido como ácido trimésico). Os ligandos orgânicos variam bastante em comprimentos, geometrias e funcionalidades, como se demonstra na Figura 1.20.

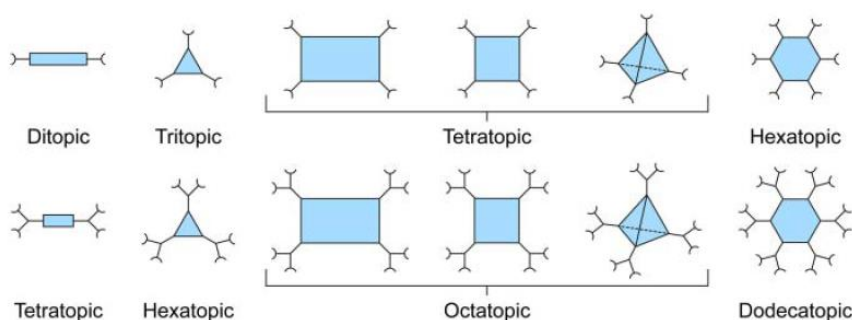
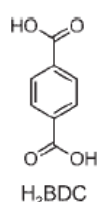
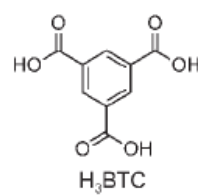


Figura 1.18. Geometria básicas do ligandos orgânicos segundo a sua topicidade, ou seja, o número de pontos de extensão.⁷⁴



Ditópico



Triptópico

Figura 1.19. Exemplo de dois ligandos orgânicos. À direita H_2BDC ditópico (dois pontos de extensão) e à esquerda H_3BTC tritópico (três pontos).

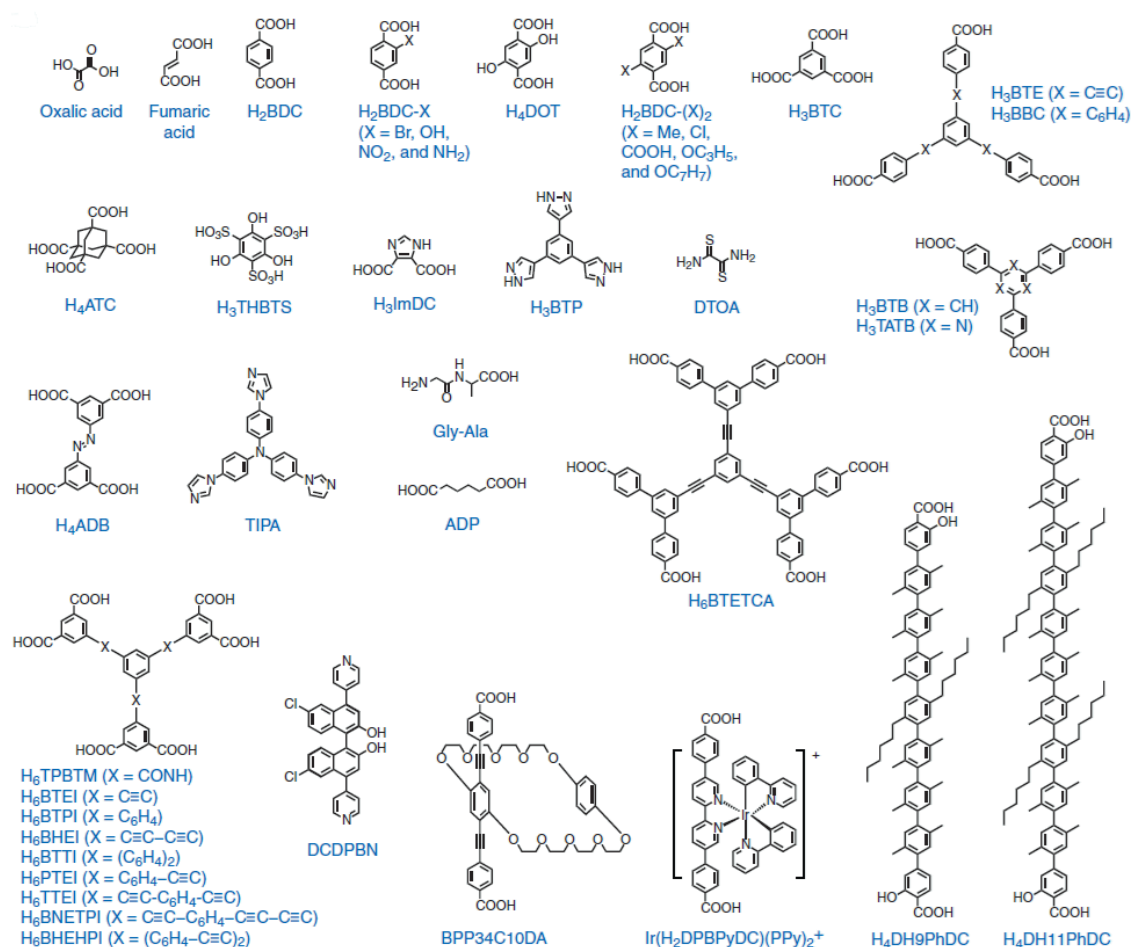


Figura 1.20. Diversidade de ligandos orgânicos presentes em MOFs.⁵⁵

A topologia da rede final é governada pelas SBUs e os ligandos orgânicos, que determinam o tamanho do poro, a morfologia e a distribuição dos poros. O tamanho dos poros depende especialmente do ligando que direciona a expansão da rede cristalina. Assim, a dimensão das cavidades num MOF pode ser adaptada às necessidades.⁶³ Contudo, deve-se ter em atenção que a escolha de um ligando mais extenso pode resultar num poro de maior diâmetro mas de menor estabilidade.⁷⁰ As inúmeras combinações entre unidades orgânicas expandem as possibilidades (quase infinitas) das variadas estruturas de MOFs.^{62, 65} Alguns exemplos são apresentados na Figura 1.21. A correlação entre os reagentes utilizados para a preparação dos MOFs com uma topologia adequada à aplicação pretendida, é sem dúvida um grande desafio para a ciência dos materiais. Sob condições de síntese adequadas, é possível o design intencional de um MOF uma vez que a síntese se baseia em reticulação.^{56, 60} Pela seleção premeditada das SBUs e dos ligandos, é possível atingir a disposição geométrica e composição do produto idealizado. Para garantir a topologia pretendida é imperativo o controlo dos parâmetros reacionais como a quantidade e a natureza dos precursores, solventes e moduladores.^{59, 64}

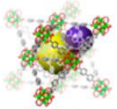
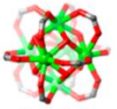
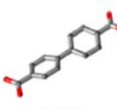
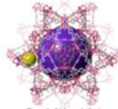
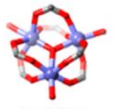
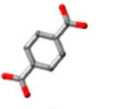
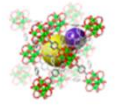
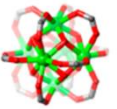
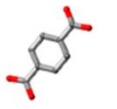
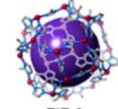
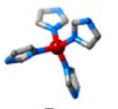
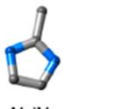
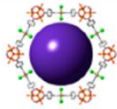
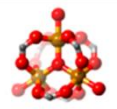
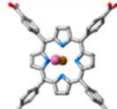
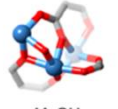
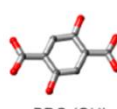
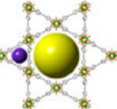
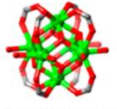
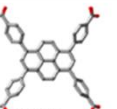
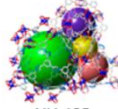
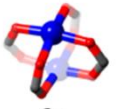
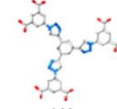
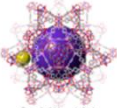
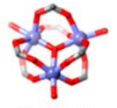
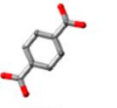
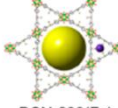
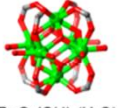
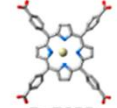
MOF	Metal Node	Organic Linker	MOF	Metal Node	Organic Linker
 UIO-67	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BPDC	 Cr-MIL-101	 $Cr_3O(OH)_3$	 BDC
 UIO-66	 $Zr_6O_4(OH)_4$	 BDC	 ZIF-8	 Zn	 MeIM
 PCN-600(M)	 $Fe_3O(OH)_3$	 M-TCPP	 Mg-MOF-74	 MgOH	 BDC-(OH) ₂
 NU-1000	 $Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4$	 TBAPy	 NU-125	 Cu_2	 LH ₅
 Cr-MIL-101	 $Cr_3O(OH)_3$	 BDC	 PCN-222(Fe)	 $Zr_6O_4(OH)_8(H_2O)_4$	 Fe-TCPP

Figura 1.21. Exemplos de MOFs resultantes de combinações de nodos metálicos e ligandos orgânicos.⁶⁵

A química dos iões metálicos deve ser bem entendida para a construção da SBU específica, sabendo-se que variações subtis no meio podem resultar em estruturas completamente diferentes. As condições reacionais devem garantir o estabelecimento das ligações entre metal-ligando sem comprometer a funcionalidades e conformação do MOF.⁶⁴ As fortes ligações de coordenação entre os metais e os ligandos fornecem às estruturas uma robustez fundamental para a reciclabilidade do material. Independentemente da aplicação, um MOF deve apresentar uma razoável estabilidade térmica e química, sendo esta uma consequência direta da forte ligação de coordenação metal-ligando, e porosidade permanente.⁶⁴ O ambiente químico criado pela SBU e pelo ligando escolhido para a formação de poros, deve ter em conta a promoção da acessibilidade de sítios ativos disponíveis, a seletividade e a mobilidade de produtos e substratos de uma reação. Geralmente, durante a síntese, as SBUs são geradas *in situ*.^{59, 68}

A natureza previsível, do ponto de vista sintético, torna os MOFs bastante inovadores em relação a outras redes de coordenação tradicionais como os zeólitos, onde a síntese era um processo ainda muito imprevisível. Um dos métodos de síntese mais comuns na preparação de MOFs é a síntese solvotérmica/hidrotérmica.^{63, 65} Esta demonstrou ser eficaz na obtenção de cristais de qualidade. O procedimento envolve o aquecimento de uma mistura contendo o ligando e o sal metálico num solvente (ou uma mistura de solventes) durante um determinado tempo (12h – 72h). O aquecimento decorre em

recipientes de teflon, selados e revestidos por aço inoxidável (Figura 1.22). A síntese baseia-se em reações ácido-base, nas quais os iões metálicos e os ligandos desprotonados reagem como ácido e bases de Lewis, respetivamente. As condições reacionais são extremamente importantes uma vez que alterações na concentração, polaridade, pH ou temperatura podem prejudicar a qualidade dos cristais ou o rendimento ou até conduzir à formação de uma fase completamente diferente.^{63, 66, 70} Solventes como o DMF, são por vezes incorporados nestas sínteses a elevadas temperaturas para impulsionar a desprotonação dos ligandos e, por consequência, facilitar a reação.⁷⁰ Apesar de ser o método mais comum, a tendência é procurar um método mais económico, com facilidade de *scale-up* e que produza cristais de maior qualidade. Como resultado, surgiram métodos como a síntese eletroquímica, assistida por micro-ondas, mecanoquímica e sonoquímica.⁶³

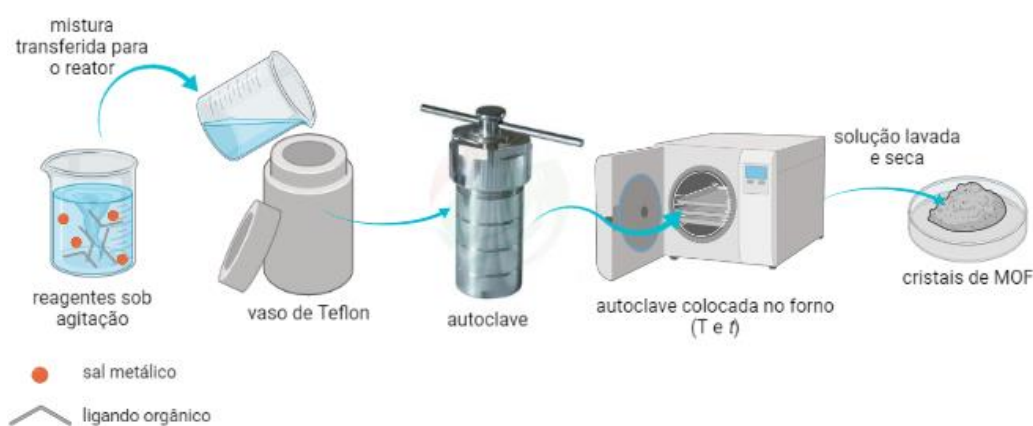


Figura 1.22. Método de síntese solvotérmica.

A ligação entre o metal e os ligandos, quando muito forte, pode conduzir a uma precipitação do MOF, o que impede a agregação das redes. Uma estratégia usada para combater este dilema é a adição de moduladores, os quais competem com os ligandos pelos locais ativos do metal.⁶⁵ Os moduladores são apenas ligandos não estruturais monotópicos como ácido acético, ácido benzoico ou ácido clorídrico.^{65, 75} Outra situação que pode ocorrer durante a síntese dos MOFs é a ocupação dos poros e cavidades pelo solvente e, por vezes, por ligandos que não reagiram. Este problema é contornado pela ativação dos materiais, obtendo-se assim uma área superficial máxima. As elevadas áreas superficiais internas, adaptabilidade do poro consoante a aplicação pretendida e outras características singulares, fazem com que estes materiais tenham interesse nas mais variadas áreas, nomeadamente, catálise, armazenamento de gases como hidrogénio ou metano, separação e absorção de gases, sensores, *drug delivery*, condutividade, armazenamento e conversão de energia, medicina e reforma ambiental.

^{62, 65, 76} Em termos de catálise, os MOFs podem conter locais ativos acessíveis na sua estrutura ou podem encapsular entidades cataliticamente ativas nas suas cavidades. A *Reticular Chemistry Structure Resource* (RCSR) estabeleceu que as topologias das várias estruturas envolvidas na construção de MOFs se identificam por 3 letras minúsculas a negrito. ^{73, 77, 78} Esta constitui uma tentativa para evitar ambiguidades e facilitar o reconhecimento da geometria das redes. Contudo, a nomenclatura dos MOFs é feita através de abreviações associadas ao grupo responsável pela sua descoberta ou a uma característica específica daquela família estrutural. Por exemplo, MIL – *Materials of Institute of Lavoisier*, HKUST – *Hong Kong University of Science and Technology* e UiO – *University of Oslo*. Alguns adotam apenas a designação de MOF-n (Metal Organic Framework), sendo n um número finito. No entanto, esta nomenclatura não é universal surgindo por vezes situações como o MOF-199 que também é conhecido como HKUST-1. ^{68, 79}

No presente trabalho, são estudadas quatro estruturas diferentes de MOFs em: MOF-808, MIL-101, UiO-66 e ZIF-8.

1.3.1.1. MOFs baseados em zircónio

Os MOFs baseados em zircónio destacam-se pela sua excelente estabilidade e grande versatilidade de estruturas e porosidades. MOFs como o MOF-808 formam-se a partir da agregação de unidades básicas de zircónio e carboxilatos: $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(RCOO)_{12}$. Como foi demonstrado na Secção 1.3.1., já foi possível descrever MOFs de bloco inorgânicos de $Zr_6O_4(OH)_4$ com 4, 6, 8 e 12 nodos conectados. Neste trabalho, estudaram-se MOFs baseados nesta mesma SBU mas com diferente conectividade: 6-c para o MOF-808 e 12-c para UiO-66. Dependendo do ligando, das condições de reação e do modelador, a geometria da SBU pode ser trigonal anti-prismática ou hexagonal planar (representadas na Figura 1.23). ^{60, 71, 72}

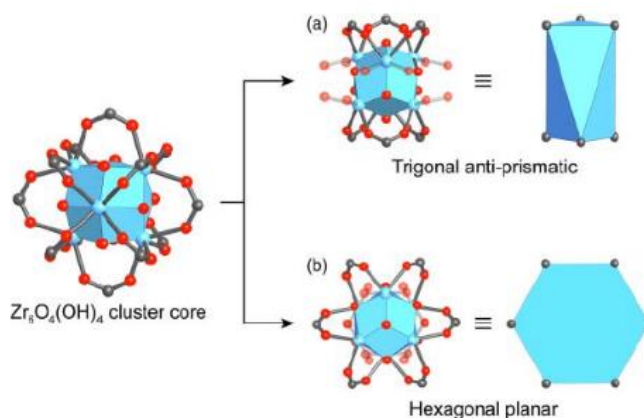


Figura 1.23. SBU de nodo Zr_6O_8 e as duas geometrias possíveis: trigonal anti-prismática e hexagonal planar. ⁷¹

Para o caso do MOF-808, a junção de agregados de iões Zr^{4+} com ligandos H_3BTC , leva à formação de SBUs trigonais anti-prismáticas $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4]^{12+}$ (Figura 1.24). O produto final é uma estrutura $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{HCOO})_6(\text{BTC})_2$ com dois tipos de cavidades diferentes. Cada uma das SBUs é conectada a 6 unidades de H_3BTC e cada ligando encontra-se conectado a 3 SBUs vizinhas.⁷² Esta última aglomeração forma subunidades tetraédricas, consideradas uma *terciary building unit* ou TBU, de onde surgem poros tetraédricos de diâmetro 4.8 Å e janela de 1.2 Å. A união das TBU pelos vértices dá origem a um poro maior de forma de adamantano de 18.4 Å e 14 Å de diâmetro interior e abertura, respetivamente.^{71, 80, 81}

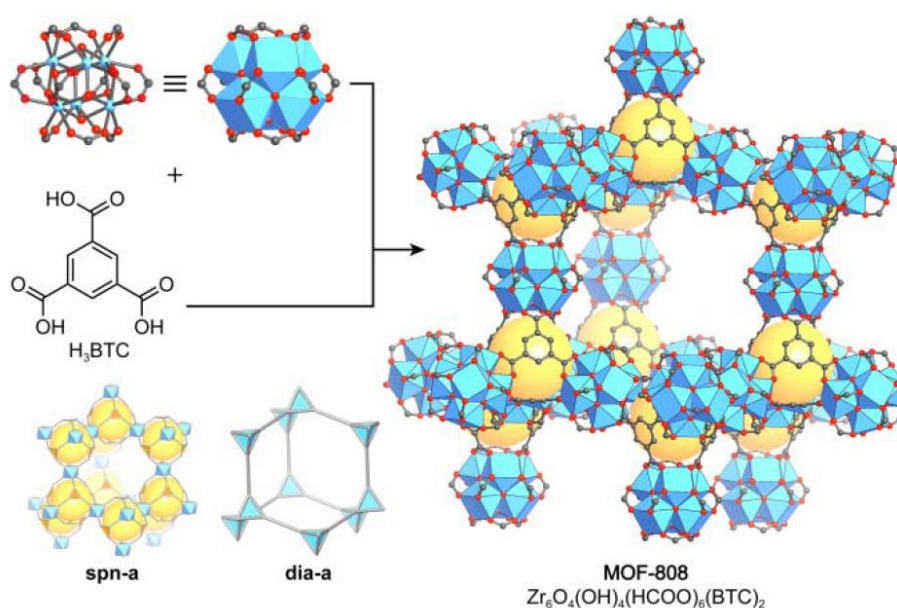


Figura 1.24. Estrutura do MOF.808, descrita com **spn** ou **dia**, construída por SBUs de zircónio anti-prismáticas e o ligando BTC.⁷¹

O UiO-66, $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{BDC})_6$, foi a primeira estrutura descoberta de MOFs baseados em zircónio conectada por 12 nodos. A rede deste MOF, de geometria de face centrada é formada pela agregação de 12 ligandos H_2BDC (lineares) a uma unidade SBU $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, gerando uma cavidade octaédrica rodeada por 8 poros tetraédricos (Figura 1.25). O diâmetro máximo de poro é de 8.5 Å, com uma janela de 6 Å. Esta estrutura é bastante interessante pela densa conexão mas também pela presença comum de defeitos que, na verdade, podem ser benéficas para várias aplicações como a catálise.^{60,}

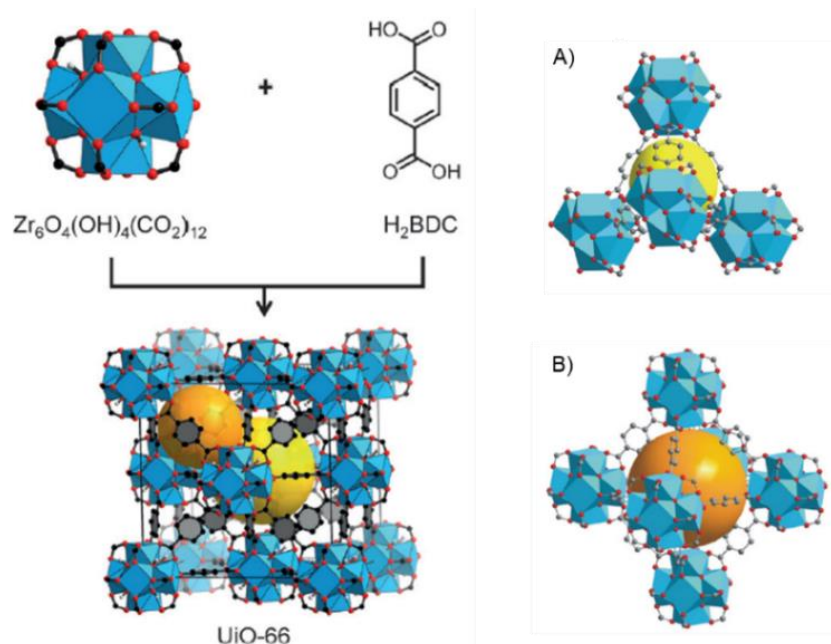


Figura 1.25. Estrutura de UiO-66 formada pelos agregados inorgânicos de zircônio e o ligando tereftálico. Destaque para os dois tipos de poros presentes: esfera laranja – cavidade octaédrica e esfera amarela – cavidade tetraédrica. Atribuição de cores: preto – carbono, vermelho – oxigênio, azul – poliedro de zircônio. Adaptado de ⁸³ e ⁸²

1.3.1.2. MIL-101

A estrutura do MIL-101 surgiu, como a grande parte dos MOFs, no início do século XXI. Férey et al. apresentaram a sua composição como $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 25$).⁸⁴ Tal como o MOF-808, este também apresenta uma conectividade de 6 para as SBUs ligadas pelo mesmo ligando ditópico que UiO-66, H_2BDC . Quatro SBUs, com uma fórmula geral $\text{M}_3\text{OL}_3(-\text{COO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}^{3+}$), agregam-se a quatro ligandos orgânicos, formando uma arranjo com duas cavidades mesoporosas de diferentes tamanhos: 29 Å e 34 Å. A cavidade menor possui uma cavidade pentagonal de dimensão interna de 12 Å e a cavidade maior possui dois tipos de janelas: pentagonais e hexagonais com aberturas de e 16 Å (Figura 1.26).^{85, 86} Esta é uma estrutura especialmente interessante para a incorporação de hóspedes nas suas cavidades uma vez que as janelas são pequenas e os poros grandes, permitindo a permanência dentro dos poros e evitando o seu lixiviamento. A topologia final do MIL-101 é mtn, típica em zeólitos.⁷¹

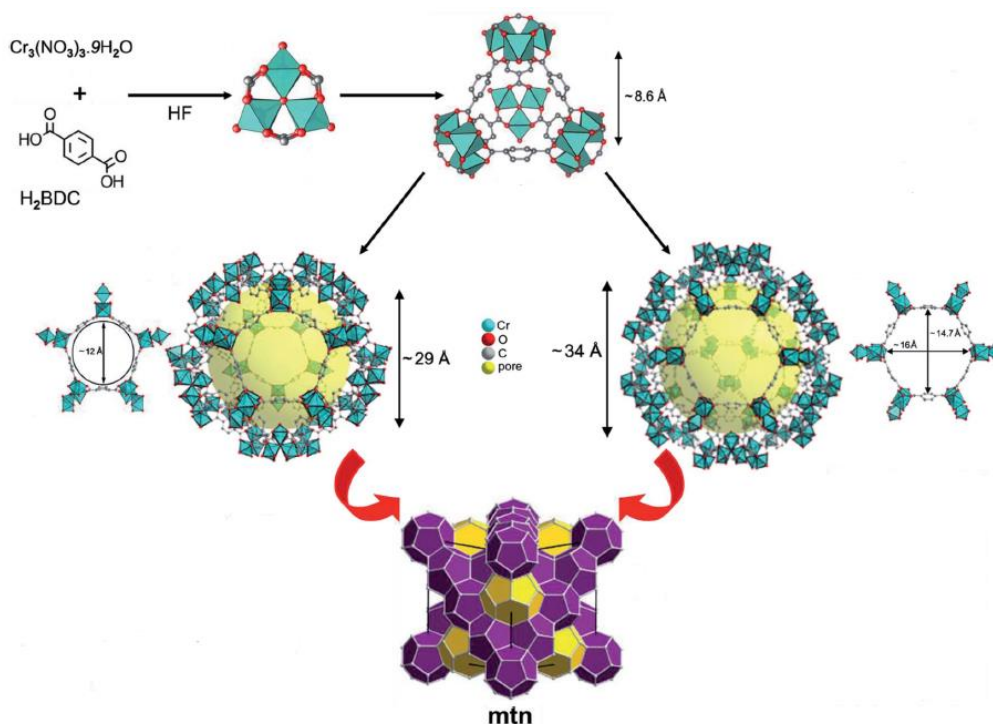


Figura 1.26. Representação esquemática da construção da estrutura do MIL-101, destacando-se as janelas pentagonais e hexagonais. Adaptado de ⁸⁷

1.1.1.1. ZIF-8

Uma outra estrutura de MOF poroso com elevado interesse aplicativo é o ZIF-8.⁸⁸ Este é um MOF que apresenta uma elevada simplicidade estrutural e facilidade de reprodutibilidade no seu método de preparação. O ZIF-8, cuja fórmula geral é $\text{M}(\text{2-mIm})_2$, sendo $\text{M} = \text{Zn}^{2+}$ e $\text{2-mIm} = \text{2-metilimidazol}$, é obtido a partir de unidades tetraédricas de $\text{M}(\text{2-mIm})_4$ (Figura 1.27). As cavidades obtidas possuem um diâmetro interno de $11.6 \text{ \AA}$ com uma janela de $3.4 \text{ \AA}$.^{89, 90}

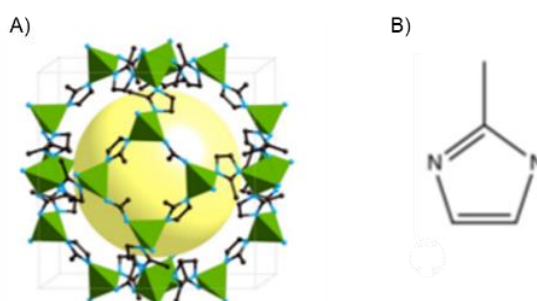


Figura 1.27. A) Estrutura do ZIF-8, destacando-se o espaço livre a amarelo ⁸⁸, B) o ligando 2-metil-imidazol.

1.4. Sílicas Ordenadas Mesoporosas

Os materiais porosos possuem espaços vazios de dimensões controláveis que lhes fornecem características estruturais únicas muito atraentes para o desenvolvimento de novos materiais. A IUPAC classifica sólidos porosos de acordo com o tamanho do poro (d): para $d < 2$ nm denominam-se de microporosos, $2 \leq d \leq 50$ de mesoporosos e $d > 50$ nm macroporosos (Figura 1.28).^{91, 92} Um dos materiais microporosos mais estudados e usados na indústria são os zeólitos. O tamanho de poro diminuto dos zeólitos implica algumas dificuldades de difusão em áreas como a catálise.⁹²

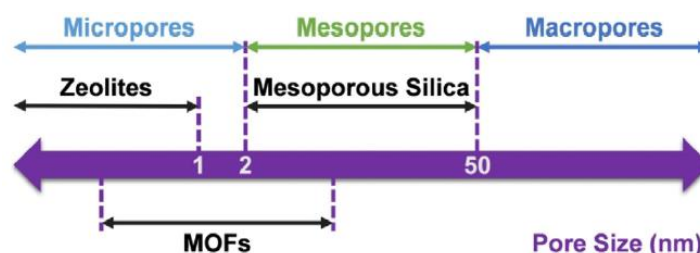


Figura 1.28. Classificação de materiais porosos (zeólitos, sílicas mesoporosas e MOFs) de acordo com dimensão de poro.⁹³

Em 1992, os investigadores do grupo Mobil apresentaram uma família alternativa aos zeólitos, os M41S, uma família de *molecular sieves* mesoporosas (com tradução literal: peneiras moleculares).^{94, 95} Em particular, descreveram a estrutura do grupo MCM-41, um arranjo regular hexagonal de canais paralelos, cuja síntese usava compostos surfactantes para a formação dos poros e canais deste material, um método de *templating*.^{95, 96} As sílicas mesoporosas apresentavam poros entre 1,5 e 10 nm, elevadas áreas superficiais, dimensão de poro e química das superfícies alteráveis. Devido à elevada periodicidade estrutural dos seus poros, estes materiais foram rapidamente aplicados em diferentes áreas, como catálise⁹⁷, tratamento ambiental na remoção de metais pesados⁹⁸ e aplicações biológicas⁹⁹, onde o seu potencial de absorção e separação foi largamente investigado.¹⁰⁰

Ao longo das últimas décadas, os materiais mesoporosos têm progredido imenso, não só em quantidade e diversidade estrutural, como também nos métodos de síntese de forma a melhor controlar-se a composição dos seus elementos.^{99, 101} O tamanho, forma, conectividade e distribuição do poro e as características químicas das paredes desses poros determinam as propriedades químicas e físicas dos materiais.¹⁰² Atualmente, as famílias de sílicas mesoporosas mais conhecidas são a MS41, que inclui MCM-41 (geometria hexagonal), MCM-48 (cúbica) e MCM-50 (lamelar), bem como a família dos SBA- n (por exemplo, SBA-15 e SBA-16) e KIT- n , cujas estruturas mais comuns se encontram representadas na Figura 1.29.^{91, 92} É de notar que, à semelhança dos MOFs,

as estruturas são designadas segundo acrónimos que advém do instituto responsável pela sua descoberta ou alguma particularidade da estrutura. A MCM provém de um grupo de investigação *Mobil Composition of Matter*, assim como SBA de *Santa Barbara Amorphous* e KIT de *Korea Institute of Technology*.⁹¹

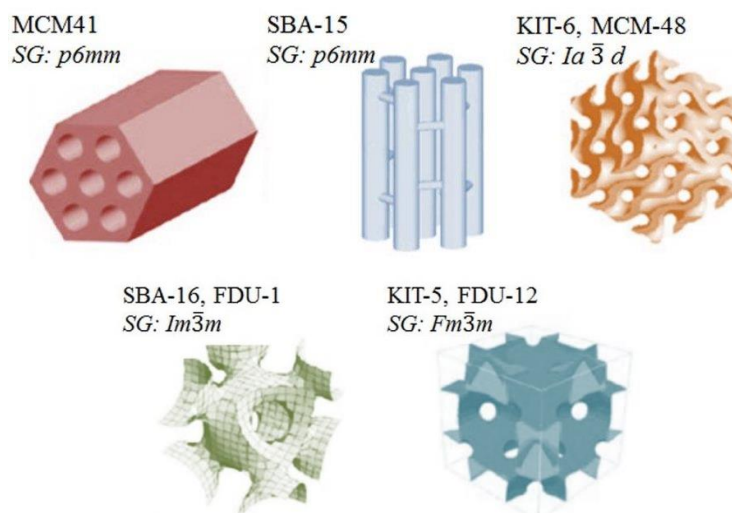


Figura 1.29. Representação esquemática da geometria de diferentes sílicas mesoporosas incluindo o grupo espacial respetivo.⁹⁶

O método de síntese mais comum para as sílicas mesoporosas ordenadas é o *soft-templating*, o qual recorre a agentes direcionais estruturais (SDAs, *structure directing agents*) para *templates*.⁹⁶ Um procedimento comum de preparação geralmente envolve uma fonte de sílica inorgânica, um SDA como um surfatante ou copolímero de bloco, um solvente, que pode ser água (síntese hidrotérmica) ou orgânico (solvotérmica). A auto-agregação da sílica com os SDAs e a condensação das espécies inorgânicas levam ao produto final ordenado. Após dissolução do SDA no solvente a pH adequado (meio básico ou ácido), a fonte de sílica é adicionada. Um período de agitação a temperatura controlada, promove a hidrólise e condensação. Este último processo pode ainda ser favorecido por aumento de temperatura com um passo hidrotérmico/solvotérmico em autoclaves. Os parâmetros de síntese como o *template* e a sua concentração, o tempo de reação, os reagentes e a sua razão molar são determinantes para as características do material.^{94, 96, 101, 103} As interações eletrostáticas, ligações de hidrogénio e van der Waals direcionam a síntese cooperativa entre o *template* orgânico e o precursor inorgânico. Para *templates* com carga comandam as interações eletrostáticas e para os neutros ligações de hidrogénio.^{91, 96,}

104

Em 1998, Zhao et al. contribuíram significativamente com a apresentação da estrutura de SBA-15 e um método de síntese inovador.¹⁰⁴ SBA-15 é uma estrutura organizada

de forma hexagonal com elevada área superficial, um tamanho de poro grande e adaptável (2 – 30 nm) e uma espessura de parede considerável (31 a 64 Å) que lhe garante uma boa estabilidade hidrotérmica. Pela primeira vez, foi demonstrado o uso de co-polímeros tribloco como agentes direcionadores, especificamente óxido de etileno/óxido de propileno/ óxido de etileno (PEO-PPO-PEO, Figura 1.30). Este tipo de surfactante, tipicamente não-iónicos, é bastante promissor pois apresenta elevado grau de ordenação, baixo custo comercial e biodegradabilidade.^{102, 105} Neste trabalho, utilizou-se o Pluronic 123, P123. Para a síntese de SBA-15, as fontes de sílica consideradas adequadas são o TMOS (tetrametilortossilicato), TEOS (tetraetilortossilicato) e TPOS (tetrapropilortossilicato)^{104, 105} (Figura 1.31).

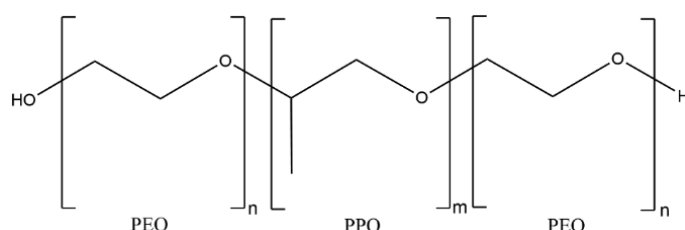


Figura 1.30. Co-polímeros tribloco baseados em cadeias PEO-PPO-PEO. No caso de Pluronic 123 $n = 20$ e $m = 70$. (ChemDraw)

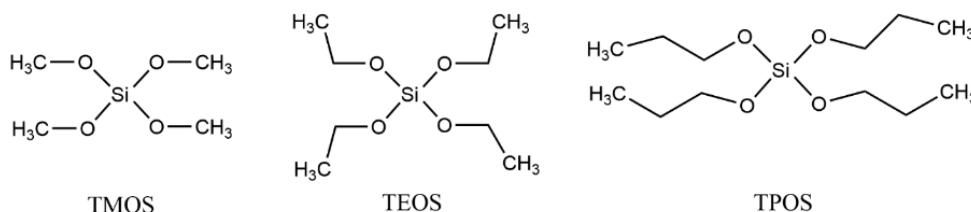


Figura 1.31. Possíveis fontes de sílica: TMOS – tetrametilortossilicato; TEOS – tetraetilortossilicato; e TPOS – tetrapropilortossilicato. (ChemDraw)

Tipicamente, o SDA, no caso da SBA-15 o P123, é dissolvido sob agitação numa solução aquosa e depois é adicionada a fonte de sílica (TEOS, usado neste trabalho). A solução fica em agitação sob temperatura controlada geralmente por um período de 12h. Durante este passo, o controlo de pH é imperativo para garantir a formação de poros uniformes.¹⁰⁶ Zhao et al. estabeleceram que o ponto isoelétrico da sílica é aproximadamente 2. Num intervalo de pH entre 2 e 6, não ocorre a precipitação ou formação da sílica e a pH neutro, a estrutura final é amorfa ou desordenada.^{104, 105} Assim, a síntese decorre em meio ácido (HCl, HBr, HNO₃, entre outros). Após o período de aquecimento, a solução é filtrada, lavado e seca para recuperar o material. A síntese termina com uma etapa crucial, a calcinação, na qual o sólido é submetido a uma temperatura de 500 °C para remover o *template*, que confere a aparição dos poros (Figura 1.32).^{100, 102}

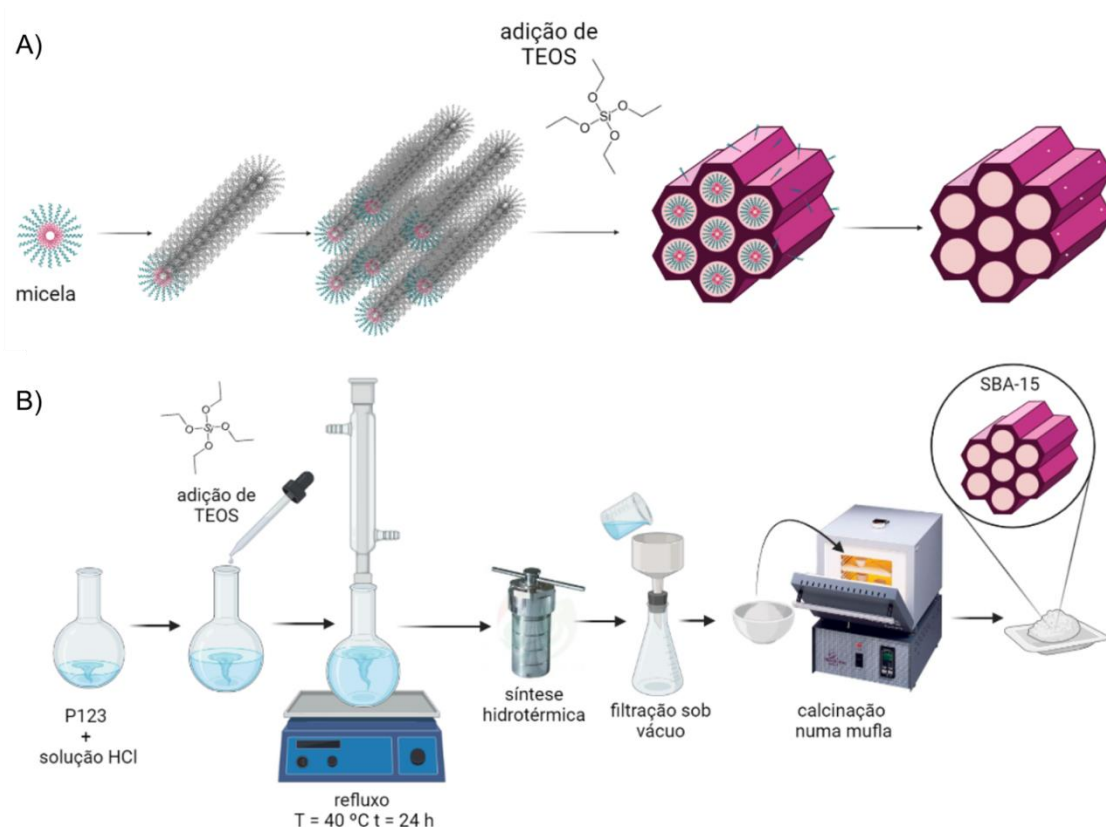


Figura 1.32. Representação esquemática da síntese de SBA-15 A) perspectiva molecular do método de *templating*; B) perspectiva procedimento laboratorial.

As interações presentes no SBA-15 descrevem-se pelo mecanismo (S^0H^+)(X^-I^+) (S^0H^+ - surfactante ligado a hidrogénio), X^- ião cloreto e I^+ sílica protonada), isto, pela reação indireta entre as espécies catiónicas de sílica e o polímero, em condições ácidas fortes. Este tipo de interação distingue-se da que ocorre no MCM-41, onde o meio é básico (Figura 1.33).^{91, 100, 103, 105}

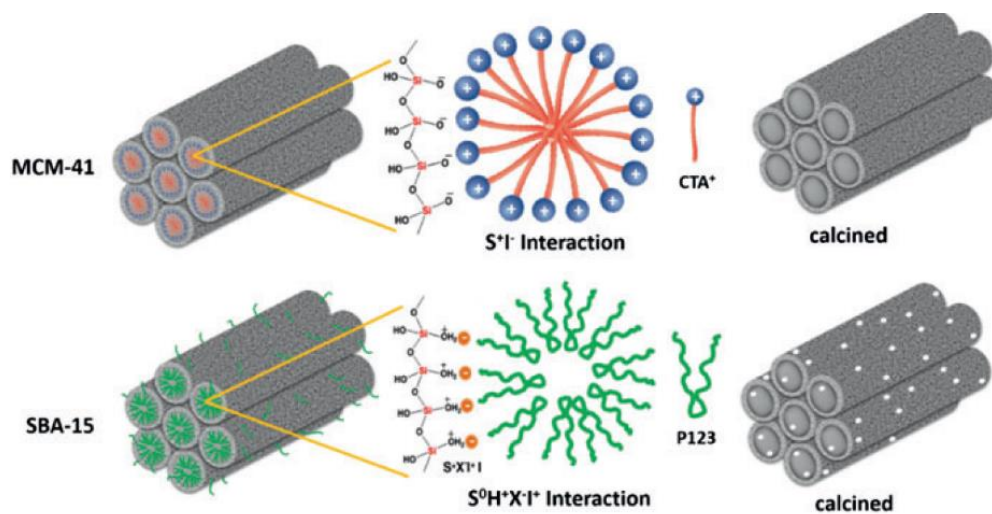


Figura 1.33. Esquema representativo das interações da MCM-41 e SBA-15.⁹¹

Outra particularidade da porosidade do SBA-15, descoberto por Ryoo, é a coexistência de meso e microporos.^{107, 108} Como se verifica nas Figuras 1.33 e 1.32 (pelos pontos brancos), os canais grandes e uniformes são interconectados por poros menores. Este fenómeno foi justificado pela existência (e posterior remoção por calcinação) de cadeias PEO nas paredes da sílica, formando-se canais abertos.^{91, 102} Uma aplicação bastante promissora das sílicas como a SBA-15 é a incorporação de hóspedes nas cavidades acessíveis da sua estrutura.^{99, 109, 110}

1.5. Catálise Heterogénea

Um dos grandes desafios no desenvolvimento dos processos catalíticos oxidativos, como é o caso do processo de dessulfurização oxidativa, é a síntese de catalisadores ativos, seletivos e reutilizáveis. Catalisadores sólidos que têm por base polioxometalatos têm sido uma grande aposta em catálise oxidativa de alcanos, compostos aromáticos, álcoois, entre outros.¹¹¹⁻¹¹³ Em particular, POMs que incorporam molibdénio (juntamente com cobalto e níquel), são atualmente utilizados em processos industriais de HDS.^{1, 10} Os POMs apresentam uma elevada atividade catalítica e estabilidade oxidativa e térmica. Para além disso, como vimos, podem comportar-se como ácidos ou bases de Lewis devido aos seus metais adenda apresentarem orbitais d desocupadas (capazes de receber eletrões). A capacidade dos POMs de reagirem com espécies peroxo (H_2O_2) e de manter a sua estrutura durante o armazenamento e libertação de eletrões é crucial na área da catálise oxidativa.¹⁵ O controlo das suas estruturas bem definidas com várias opções na natureza dos seus contra-íões, heteroátomos e restantes átomos constituintes é muito importante no design de catalisadores ativos e eficientes. Pelos estudos da relação entre a estrutura e as propriedades, pode-se adaptar a geometria e a constituição de um POM de forma a obterem-se determinadas propriedades redox ou de acidez para uma aplicação específica.¹¹⁴ No entanto, a sua baixa área superficial pode prejudicar a atividade catalítica e mobilidade de produtos e reagentes e, de facto, do ponto de vista industrial, os POMs apresentam como grande desvantagem, a solubilidade em solventes polares que impede a sua recuperação e reutilização.¹¹³ Este contratempo pode ser ultrapassado pela preparação de catalisadores heterógenos baseados em POMs, ativos e fáceis de separar do meio reacional. Uma das principais estratégias é a imobilização destas espécies ativas em materiais porosos como carvão ativado, polímero, sílicas mesoporosas e MOFs.¹¹⁵⁻¹¹⁹

Os MOFs possuem uma porosidade elevada permanente e uma enorme diversidade estrutural que pode ser controlável através da síntese, o que os torna ótimos candidatos

na preparação de catalisadores heterogêneos.^{120, 121} Contudo, os MOFs sozinhos geralmente não possuem elevada atividade catalítica, assim, recorre-se à preparação de compósitos ou híbridos constituídos por um MOF e um elemento cataliticamente ativo, que pode ser enzimas, POMs, quantum dots, compostos organometálicos, etc.¹²¹⁻¹²⁴ O objetivo é combinar as vantagens de cada um dos materiais, a porosidade e versatilidade estrutural dos MOFs e as propriedades funcionais do material ativo. O material funcional pode apresentar atividade catalítica, propriedades óticas ou magnéticas e estabilidade física e térmica. Por exemplo, os compósitos de POM@MOF, geralmente o POM possui uma atividade catalítica superior e o MOF providencia robustez, heterogeneidade e reciclabilidade ao catalisador homogêneo. Ainda para mais, pode ocorrer um efeito sinérgico entre o MOF e o material funcional, melhorando-se a performance no material final em comparação com a do material isolado.^{118, 75, 119, 125, 126}

A preparação dos compósitos pode adotar um dos três métodos principais de síntese: *one-pot*, *ship-in-bottle* e *bottle-around-ship* (Figura 1.34).^{122, 125, 127} A síntese *one pot* é a mais simples de todas envolvendo apenas a mistura direta dos precursores de cada componente. Pela sua simplicidade, é um dos métodos com menores custos e com uma facilidade de *scale-up*. O desafio desta técnica é coordenar o crescimento e nucleação dos hóspedes e evitar a agregação das partículas de MOF.^{125, 128}

Ship-in-bottle é o método mais comum de todos e envolve apenas a adição dos precursores do material funcional na presença do MOF, através da redução dos primeiros, formando-se a molécula hóspede.¹²⁸ Existem várias estratégias para atingir a imobilização do componente funcional nomeadamente, deposição de vapor, infiltração em solução (difusão), moagem sólida e irradiação micro-ondas. Um dos grandes desafios da estratégia *ship-in-bottle* assenta na dificuldade de introduzir os precursores no interior dos poros.^{125, 129, 130} Para além disso, no método de *wet impregnation*, pode ocorrer agregação dos precursores e a deposição parcial ou adsorção dos materiais à superfície do suporte. A infiltração em solução (ou difusão) requer uma dimensão de janelas do suporte maior que a dimensão do hóspede, garantindo que a encapsulação é possível.^{123, 130} Uma das dificuldades com este método é garantir que o hóspede não sai das cavidades, isto é, que não ocorra lixiviação. Para garantir atividade, estabilidade e reutilização do catalisador é necessário adequar o tamanho da entrada nos poros.¹³⁰

De forma a controlar as dificuldades das técnicas anteriormente referidas para o método *ship-in-bottle*, foram propostas novas abordagens à impregnação como *double-solvent* ou *wetness impregnation*.¹³⁰ Enquanto que numa *wet impregnation* há um excesso de volume líquido, numa *wetness impregnation* o material impregnado apresenta um

aspecto seco a nível macroscópico, sendo também conhecido este método como *dry impregnation* (DI).¹¹¹ *Incipient wetness impregnation* (IWI), é um dos métodos mais eficientes apesar de ser bastante recente.¹³⁰ O método baseia-se na dissolução dos precursores dos hóspedes numa solução aquosa ou orgânica onde o volume de solução é limitado pelo volume de poro de suporte. Por isso, também é denominada de *pore volume impregnation* (PVI).¹¹¹ Após a adição ao MOF, a solução tende a entrar nas cavidades do MOF pela força capilar. Adaptando a concentração da solução dos precursores, pode-se controlar a quantidade de hóspede encapsulado nos poros.¹³⁰ Por fim, a abordagem *bottle-around-ship* engloba a formação do MOF em torno da espécie hóspede, ou seja, constrói-se a rede do MOF na presença do hóspede. Mais uma vez, é importante evitar a agregação das espécies.^{122, 125}

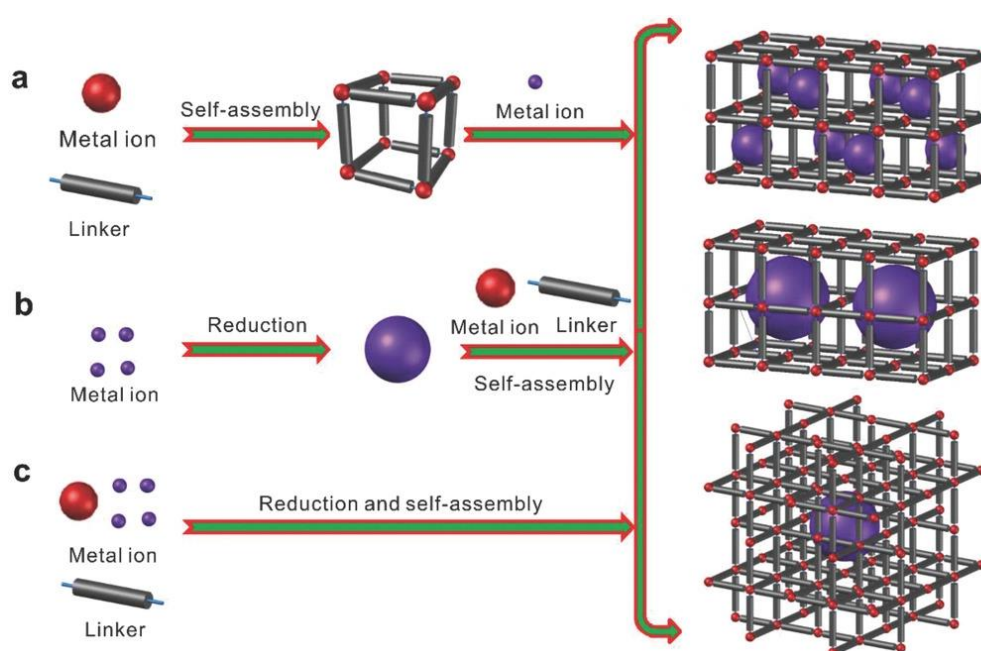


Figura 1.34. Esquema simplificado dos métodos de síntese de compósitos POM@MOF a) *ship-in-bottle*, b) *bottle-around-ship* e c) *one-pot*.¹²²

A dedicação ao desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos com base em compósitos de MOFs, tem-se focado no design de materiais através da encapsulação de POMs como materiais funcionais, e ainda pela impregnação dos MOFs em outros materiais suportes, conferindo-lhe assim propriedades acrescidas para a aplicação pretendida.¹²⁵ Seguidamente, irá abordar-se, de forma breve, a preparação de catalisadores compósitos POMs@MOFs e MOFs@Sílicas e as suas principais aplicações.

1.5.1. Catalisadores Heterogêneos: POMs@MOFs

A inserção de “hóspedes” ativos nos poros dos MOFs tem recebido uma crescente atenção nas últimas duas décadas, em particular a preparação de compósitos POM@MOFs.^{119, 131} Um dos primeiros exemplos foi publicado por Férey em 2005, onde introduziram um POM do tipo-Keggin $K_7PW_{11}ZnO_{39}$ nas grandes cavidades do MIL-101.⁸⁴ O método selecionado foi a impregnação que passou pela preparação e difusão de duas soluções, uma contendo o MOF e outra o polioxometalato. Contudo, este método apresentava uma quantidade baixa de POM dentro dos poros. Ainda para mais, ocorria lixiviamento, a saída do POM das cavidades devido às fracas interações entre POM e superfície do MOF. Desde então foram demonstrados outros métodos de preparação de POM@MOFs. Por exemplo, a encapsulação de $H_3PMo_{12}O_{40}$ em MIL-100(Fe) pela preparação do MOF na presença do polioxometalato, onde foi demonstrada uma redução de lixiviamento.¹³² Um importante fator para evitar a lixiviamento dos POMs, e outros problemas como o bloqueio dos poros dos MOFs e o acesso aos centros ativos, é o controlo do tamanho dos poros em comparação ao tamanho dos POMs e melhorar as interações entre MOFs e POMs.¹³¹

Na literatura encontram-se vários estudos focados no processo sintético de várias combinações POM@MOF aplicados posteriormente em áreas como absorção, descontaminação aeróbica, epoxidação de alcenos, hidroxilação de olefinas e dessulfurização oxidativa.^{131, 133} Balula e colegas foram capazes de preparar uma série de compósitos de MIL-101 usando uma variedade de POMs (PW_4 , PW_9 , PW_{11} , PMo_{12}), que aplicaram em reações de oxidação de hidrocarbonetos e ODS.¹³⁴⁻¹³⁸ O MIL-101 demonstrou-se um bom suporte para nanopartículas e compostos inorgânicos e em alguns destes estudos verificou-se que a encapsulação resultou numa performance catalítica superior à que se revelava para o respetivo catalisador homogêneo.¹³⁹ Julião et al. prepararam o POM $TBA_{4.2}H_{0.8}[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]$ ($PW_{11}Zn$) e o compósito $PW_{11}Zn@MIL-101$ onde foi comprovada a eficiência e estabilidade do catalisador heterogêneo na dessulfurização de gasóleo modelo contendo compostos de enxofre refratários (DBT, 1-BT e 4,6-MDBT).¹⁴⁰ Num estudo semelhante, prepararam o compósito $PMo_{12}@MIL-101$ pela primeira vez. O POM comercial, $H_3PMo_{12}O_{40}$, foi modificado por troca de catião e o MOF funcionalizado com amina, $NH_2-MIL-101$, de forma a aumentar a atividade catalítica.¹⁴¹ Este revelou ser um catalisador ativo para tratar um gasóleo modelo contendo DBT, 1-BT, 4-MDBT e 4,6-MDBT, conseguindo ser reutilizado por vários ciclos catalíticos. Ao ser testado em gasóleo real, apresentou uma eficiência de dessulfurização de 60 %.

Os polioxometalatos podem ainda ser imobilizados em sílicas mesoporosas, como SBA-15. A preparação destes compósitos POMs@Sílicas baseia-se, geralmente, no método de *wet impregnation* ou *self-assembly*.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Estes compósitos têm mostrado ser bons catalisadores heterogéneos para os sistemas catalíticos de dessulfurização oxidativa, com uma estabilidade térmica acrescida.^{142, 143} Contudo, estes POMs@sílicas têm por base interações fracas entre o POM e o suporte de sílica, e por vezes resultam em lixiviamento do POM durante a reação catalítica.¹¹⁹ Ribeiro et al. (2019) prepararam um compósito com base numa sílica funcionalizada com grupo trimetilamina PW₁₁@TMA-SBA-15.¹⁴⁵ Este catalisador foi capaz de dessulfurizar um gasóleo modelo de forma a atingir-se níveis ultrabaixos de enxofre ao fim de apenas 60 minutos, conseguindo-se manter ativo durante 6 ciclos consecutivos. Contudo, estes resultados foram alcançados devido à estabilização entre o POM e a sílica, por intermédio do grupo funcional na superfície da sílica. Num estudo semelhante, foi avaliada a performance de compósito (PW₁₁Ti)₂OH@TM-SBA-15, onde se verificou uma diminuição da atividade em relação ao catalisador homogéneo.¹⁴⁶ Para além disso, Ribeiro et al. (2017) prepararam também compósitos baseados na sílica mesoporosa SBA-15, com POMs que possuíam propriedades óticas de fluorescência [Eu(PW₁₁O₃₉)₂]₁₁-@aptesSBA-15.¹⁴⁷

1.5.2. Catalisadores Heterogéneos: MOFs@Sílicas

Muito recentemente, surgiu interesse na preparação de materiais que combinam MOFs e sílicas, melhorando, assim, as propriedades dos MOFs pela incorporação em sílicas.⁹³ Estes compósitos destacam-se pela relação hierárquica entre as estruturas meso e microporosas.¹⁴⁸ Os MOFs possuem microporos que lhes permitem ser bastante seletivos a determinadas moléculas mas que apresentam algumas dificuldades de difusão. A dimensão do poro dos MOFs poderia ser aumentada para resolver esse problema. Contudo, um aumento do poro deste nível implica um aumento da instabilidade estrutural. A encapsulação em sílicas insere uma componente mesoporosa que melhora a acessibilidade aos locais ativos e acelera a difusão de substratos e produtos.¹⁴⁹⁻¹⁵² As sílicas, como SBA-15 e MCM-41 possuem canais ordenados de tamanho adaptável. Estes últimos, ao serem associados aos MOFs fornecem robustez, estabilidade hidrotérmica e melhoria das propriedades mecânicas através de interações hidrofóbicas ou ligações covalentes.^{149, 150, 153, 154} Em teoria, obtém-se um compósito final com poros micro, seletivos em tamanho e forma para espécies hóspedes, e poros meso, que contribuem para o acesso aos locais ativos e elevada difusão de substratos e produtos.^{126, 150} Estudos anteriores comprovam que compósitos preparados com MOFs e sílicas podem demonstrar maior seletividade para certas moléculas e maior

capacidade de absorção.^{126, 154} A aplicação mais comum é a absorção de determinadas moléculas como corantes, dióxido de carbono ou hidrogénio.

Chong Chen et al. prepararam dois compósitos diferentes HKUST-1@SBA-15 e MIL-101@MCM-41 por síntese hidrotérmica e estudaram o seu comportamento em absorção de CO₂.^{126, 148} O procedimento envolveu a preparação e sonicação de uma solução aquosa contendo a sílica, como esquematizado na Figura 1.35. Depois a solução contendo os precursores do MOF foi adicionada à de sílica, colocada em autoclaves, aquecida durante determinado tempo, e por fim, lavada e seca. Neste processo, os cristais do MOF formam-se dentro da sílica, ou seja, a estrutura da SBA-15 funcionou como um SDA (*structure directing agent*) controlando o crescimento do MOF. Nos dois estudos, o compósito apresentava uma área superficial superior e registaram uma taxa de absorção de CO₂ maior do que o MOF sozinho.¹⁴⁸

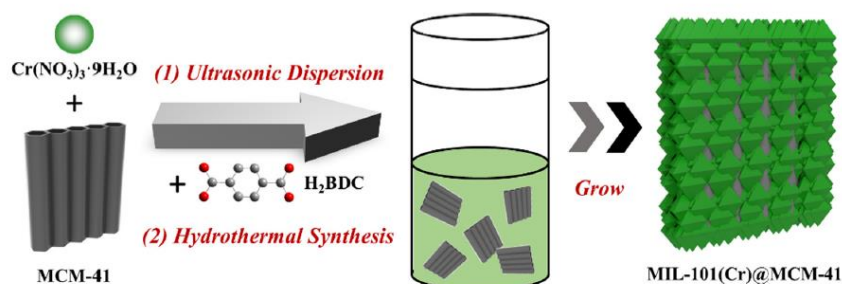


Figura 1.35. Esquema do processo sintético de MIL-101@MCM-41.¹²⁶

O compósito MOF-5@SBA-15 foi sintetizado pela primeira vez a partir de um método de duplo solvente, representado na Figura 1.36. Este método recorreu a um solvente hidrofílico (DMF) contendo os precursores do MOF e um hidrofóbico (octano) onde se encontrava dispersa no SBA-15 (preparada previamente). O compósito foi capaz de melhorar a robustez do MOF-5, que se caracteriza por uma instabilidade hidrotérmica, durante 8 horas num ambiente húmido. Em termos de resultados catalíticos, este compósito atingiu uma conversão de brometo de benzil de 100 % após 3 horas, melhorando consideravelmente o resultado do MOF.¹⁵⁰

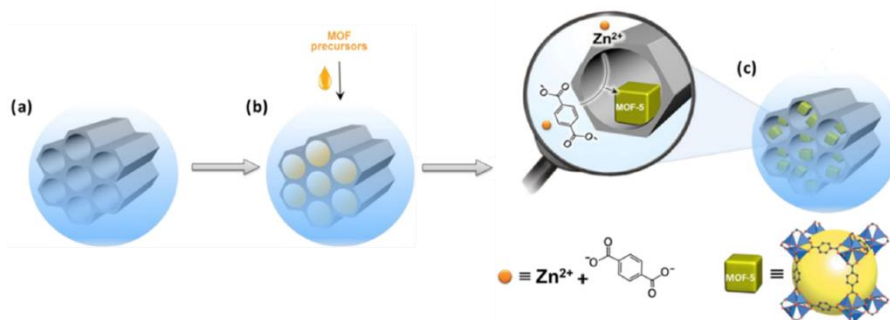


Figura 1.36. a) Dispersão de SBA-15 em octano; b) adição da solução de precursores do MOF em DMF; c) formação do MOF.¹⁵⁰

Rojas et al. prepararam um compósito de MOF-808@MCM-41 através de um método inovador, denominado de *wetness impregnation*.¹⁵³ Nesta preparação ambos os percursos (sal metálico e ligando) foram incorporado na sílica MCM-41 previamente preparada. Este método requereu um passo intermediário onde o ligando orgânico sofreu um tratamento de HCl gasoso, cujo objetivo era a acidificação do precursor. Depois do passo de impregnação dos precursores do MOF, o sólido foi seco sob vácuo e depois seguiu o procedimento de preparação típico do MOF-808 na presença de DMF e de ácido fórmico (modulador). O estudo demonstrou que o MOF-808 era ativo e seletivo para a carbamilação de anilinas e relevantes diaminas industriais e que a síntese do compósito permitia a sua reutilização sem ocorrer lixiviamento dos locais ativos.

Na Tabela 1.3, estão resumidos alguns trabalhos reportados que preparam dos compósitos de MOFs e sílicas relevantes para o presente trabalho.

Tabela 1.3. Resumo do registo de estudos sobre MOF@sílica encontrados na literatura.

Compósito MOF@Silica	Método de Síntese	Aplicação	Referência
HKUST-1@SBA-15	<i>In situ</i> hidrotérmico	Absorção de CO ₂	148
HKUST-1@SBA-15	<i>In situ</i> solvotérmico	Absorção de contaminantes em água	155
MIL-68(Al)@SBA-15	Refluxo e <i>grinding</i> sólido	Absorção de contaminantes em água	151
MOF-5@SBA-15	Estratégia de duplo solvente para MOF se formar dentro dos poros de SBA-15	Conversão de brometo de benzilo na reação de alquilação de Friedel-Crafts	150
MOF-5@SBA-15	<i>In situ</i> solvotérmico	Absorção de azoto e benzeno	154
MOF-74@SBA-15	<i>In situ</i> síntese do MOFs nos mesoporos de SBA-15	Absorção de CO ₂	156
ZIF-8@SBA-15	Coordenação <i>step-by-step</i>	Absorção de contaminantes em água	157
MIL-101@MCM-41	<i>In situ</i> hidrotérmico	Absorção de CO ₂	126
MIL-101@mSiO ₂	Sol-gel	Catalisador na oxidação de indeno	152
Ln(BDC) _{1.5} (H ₂ O) ₂ @SiO ₂ (Ln = Eu ³⁺ , Gd ³⁺ , Tb ³⁺)	Solvotérmico (MOFs formam-se nas esferas de sílica)	<i>Sensing</i> de fluorescência	158
MOF-808@MCM-41	<i>Wetness impregnation</i>	Carbamilação	153
POM@MOF-199@MCM-41	Direta e substituição	Dessulfurização Oxidativa	159

1.5.3. Catalisadores Heterogêneos POMs@MOFs@ Sílicas

Na literatura ainda são muito raros os estudos que relatem a preparação de compósitos que envolvam POMs, MOFs e sílicas simultaneamente, sendo a sua aplicação em estudos de ODS igualmente escassa..¹⁵⁹⁻¹⁶¹ Os únicos trabalhos reportados, Li et al. estudaram a dessulfurização oxidativa de um gasóleo modelo contendo apenas DBT, num sistema de [BMIM]BF₄ como solvente de extração, O₂ como oxidante e POM@MOF-199@MCM-41 como catalisador.¹⁵⁹ O compósito atingiu a conversão total de DBT ao fim de 150 min a 60 °C, resultados bastante superiores aos obtidos com os catalisadores POM@MCM-41 (42,2 %) e POM@MOF-199 (61,4 %).¹⁵⁹ A preparação do compósito seguiu um método hidrotérmico. O sal metálico do MOF e o POM foram adicionados a uma solução aquosa de MCM-41 e após agitação durante determinado tempo, foram adicionados os restantes precursores e após aquecimento no forno em autoclaves, foi obtido um pó verde claro.

Dada a falta de trabalhos reportados, no âmbito deste projeto foram desenvolvidos novos materiais com o intuito de introduzir maior robustez aos materiais compósitos POM@MOF cataliticamente ativos.

1.6. Plano Geral

Este trabalho de dissertação desenvolvido no âmbito do Mestrado em Química teve como propósito principal o desenvolvimento de catalisadores heterogêneos inovadores, baseados em POMs e MOFs para aplicação em processos de dessulfurização oxidativa (ODS). De modo que pode ser entendido por quatro partes principais:

- i) Preparação e caracterização do compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$, seguida de avaliação do desempenho catalítico do POM homogêneo e comparação com o respetivo compósito (Capítulo 2);
- ii) Preparação e caracterização de vários sais do heteropolianião PW_{11}Zn com diferentes catiões: $\text{K}_5[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$, $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$. Estudo do seu desempenho catalítico. Otimização do sistema de ODS: eficiência e sustentabilidade (Capítulo 3);
- iii) Preparação e caracterização dos compósitos híbridos $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$ e suportes: MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15. Avaliação do desempenho catalítico dos compósitos sob condições otimizadas para os centros ativos catalíticos (Capítulo 4).
- iv) Preparação e caracterização do compósito híbrido $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15}$ através de dois métodos distintos: *one-pot* (ST) e *incipient wetness impregnation* (IWI). Avaliação do desempenho catalítico dos dois compósitos para a dessulfurização do OM. Comparação da eficiência do compósito híbrido com o compósito $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808}$. Estudos de reciclagem e estabilidade. (Capítulo 5)
- v) Aplicação do compósito $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-IWI}$ em ODS, com um óleo modelo mais complexo, mais representativo de um fuel óleo pesado (Capítulo 6).

1.7. Referências Bibliográficas

1. V. Chandra Srivastava, *RSC Advances*, 2012, **2**, 759-783.
2. M. N. Hossain, H. C. Park and H. S. Choi, *Catalysts*, 2019, **9**, 229.
3. A. D. Uhler, S. A. Stout, G. S. Douglas, E. M. Healey and S. D. Emsbo-Mattingly, in *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics (Second Edition)*, eds. S. A. Stout and Z. Wang, Academic Press, Boston, 2016, pp. 641-683.
4. Y. Li, P. He, Z. Li, H. Xu, J. Jarvis, S. Meng and H. Song, *Fuel*, 2021, **289**, 1-6.
5. X. Sun, X. Liang, G. Shu, H. Yu and H. L. J. E. Liu, *Energy*, 2019, **185**, 961-970.
6. science-resources.co.uk - Fractional distillation of crude oil, <http://science-resources.co.uk/>.
7. Y. Xie, F. Posada and R. Minjares, *Diesel sulfur content impacts on Euro VI soot-free vehicles: Considerations for emerging markets* International Council on Clean Transportation, 2020.
8. M. Huth and A. Heilos, in *Modern Gas Turbine Systems*, ed. P. Jansohn, Woodhead Publishing, 2013, ch. 14, pp. 635-684.
9. S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel and C. Lamonier, *Catalysts*, 2018, **8**, 1-26.
10. F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi and I. M. AlNashef, *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, **30**, 337-378.
11. L. F. Ramírez-Verduzco, F. Murrieta-Guevara, J. L. García-Gutiérrez, R. S. Martín-Castañón, M. d. C. Martínez-Guerrero, M. d. C. Montiel-Pacheco and R. Mata-Díaz, *Petroleum Science and Technology*, 2004, **22**, 129-139.
12. M. H. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. Hashim and A. Hayyan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **76**, 1534-1549.
13. A. Rajendran, T.-y. Cui, H.-x. Fan, Z.-f. Yang, J. Feng and W.-y. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**, 2246-2285.
14. M. A. Sobati, A. M. Dehkordi and M. Shahrokhi, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 1386-1394.
15. J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas and J. L. G. Fierro, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, **85**, 879-890.
16. M. A. Sobati, A. M. Dehkordi and M. Shahrokhi, *Chemical Engineering & Technology*, 2010, **33**, 1515-1524.
17. J. Wang, R. Zhao, B. Han, N. Tang and K. Li, *RSC Advances*, 2016, **6**, 35071-35075.
18. R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science (New York, N.Y.)*, 2003, **302**, 792-793.

19. H. Zhao, S. Xia and P. Ma, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, **80**, 1089-1096.
20. J. Wang, Q. Guo, C. Zhang and K. Li, *RSC Advances*, 2014, **4**, 59885-59889.
21. Z. Zhu, H. Lü, M. Zhang and H. Yang, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, **23**, 785-805.
22. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, A. D. Lopes, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **309**, 1-7.
23. W. Jiang, K. Zhu, H. Li, L. Zhu, M. Hua, J. Xiao, C. Wang, Z. Yang, G. Chen, W. Zhu, H. Li and S. J. C. E. J. Dai, *Chemical Engineering Journal*, 2020, **394**, 1-8.
24. J. Yin, J. Wang, Z. Li, D. Li, G. Yang, Y. Cui, A. Wang and C. Li, *Green Chemistry*, 2015, **17**, 4552-4559.
25. E. L. Smith, A. P. Abbott and K. S. Ryder, *Chemical Reviews*, 2014, **114**, 11060-11082.
26. C. Li, D. Li, S. Zou, Z. Li, J. Yin, A. Wang, Y. Cui, Z. Yao and Q. Zhao, *Green Chemistry*, 2013, **15**, 2793-2799.
27. Y.-F. Song and R. Tsunashima, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 7384-7402.
28. M. T. Pope and A. Müller, 1991, **30**, 34-48.
29. S.-S. Wang and G.-Y. Yang, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 4893-4962.
30. N. I. Gumerova and A. Rompel, *Nature Reviews Chemistry*, 2018, **2**, 1-20.
31. M. T. Pope and A. Müller, in *Polyoxometalate Chemistry From Topology via Self-Assembly to Applications*, eds. M. T. Pope and A. Müller, Springer Netherlands, Dordrecht, 2001, pp. 1-6.
32. M. Carraro, G. Fiorani, A. Sartorel and M. Bonchio, in *Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis*, 2014, ch. 21, pp. 586-630.
33. A. Bijelic and A. Rompel, *ChemTexts*, 2018, **4**, 10.
34. I. A. Weinstock, R. E. Schreiber and R. Neumann, *Chemical Reviews*, 2018, **118**, 2680-2717.
35. S. Reinoso, L. Felices and J. M. Gutierrez-Zorrilla, in *Cerium: Molecular Structure, Technological Applications and Health Effects*, 2013, ch. 1, pp. 1-41.
36. Bassem S. Bassil and U. Kortz, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, **636**, 2222-2231.
37. C. M. Granadeiro, B. de Castro, S. S. Balula and L. Cunha-Silva, *Polyhedron*, 2013, **52**, 10-24.
38. M. T. Pope, *Heteropoly and isopoly oxometalates*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
39. L. Zhai and H. Li, *Molecules*, 2019, **24**, 3425.

40. R. D. Peacock and T. J. R. Weakley, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1971, 1836-1839.
41. T. Ozeki and T. Yamase, *Acta Crystallographica Section B*, 1994, **50**, 128-134.
42. M. Cable, D. Levine, J. Kirby, H. Gray and A. Ponce, *Advances in Inorganic Chemistry*, 2011, **63**, 1-45.
43. C. M. Granadeiro, S. O. Ribeiro, A. M. Kaczmarek, L. Cunha-Silva, P. L. Almeida, S. Gago, R. Van Deun, B. de Castro and S. S. Balula, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **234**, 248-256.
44. J. Gao, Y. Zhang, G. Jia, Z. Jiang, S. Wang, H. Lu, B. Song and C. Li, *Chemical Communications*, 2008, 332-334.
45. J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang and Y.-F. Song, *Chemistry - A European Journal*, 2012, **18**, 4775-4781.
46. A.-E. Stamate, O. D. Pavel, R. Zavoianu and I.-C. Marcu, *Catalysts*, 2020, **10**, 1-40.
47. J. M. Clemente-Juan, E. Coronado and A. Gaita-Ariño, *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**, 7464-7478.
48. N. T. Kalyani, H. Swart and S. J. Dhoble, in *Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)*, eds. N. T. Kalyani, H. Swart and S. J. Dhoble, Woodhead Publishing, 2017, pp. 1-37.
49. J. Xu, S. Zhao, Z. Han, X. Wang and Y.-F. Song, *Chemistry - A European Journal* 2011, **17**, 10365-10371.
50. K. Binnemans, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 4283-4374.
51. H. Uh and S. Petoud, *Comptes Rendus Chimie*, 2010, **13**, 668-680.
52. A. D'Aléo, A. Picot, A. Beeby, J. A. Gareth Williams, B. Le Guennic, C. Andraud and O. Maury, *Inorganic Chemistry*, 2008, **47**, 10258-10268.
53. C. M. Granadeiro, R. A. S. Ferreira, P. C. R. Soares-Santos, L. D. Carlos and H. I. S. Nogueira, *Chemische Berichte*, 2009, **2009**, 5088-5095.
54. S. E. Bodman and S. J. Butler, *Chemical Science*, 2021, **12**, 2716-2734.
55. H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Science (New York, N.Y.)*, 2013, **341**, 1-12.
56. O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi and J. Kim, *Nature*, 2003, **423**, 705-714.
57. L. Öhrström, *Crystals*, 2015, **5**, 154-162.
58. 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, *Pure and Applied Chemistry*, 2013, **85**, 1715-1724.

59. M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe and O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, 2001, **34**, 319-330.
60. A. Schoedel and O. M. Yaghi, in *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks*, 2016, pp. 41-72.
61. F. Seidi, M. Jouyandeh, M. Taghizadeh, A. Taghizadeh, H. Vahabi, S. Habibzadeh, K. Formela and M. R. Saeb, *Materials (Basel)*, 2020, **13**, 1-16.
62. S. Eram and Z. Fahmina, in *Metal-Organic Frameworks*, 2016, ch. 1.
63. N. Stock and S. Biswas, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 933-969.
64. F. P. Kinik, A. Uzun and S. Keskin, *ChemSusChem* 2017, **10**, 2842-2863.
65. A. J. Howarth, A. W. Peters, N. A. Vermeulen, T. C. Wang, J. T. Hupp and O. K. Farha, *Chemistry of Materials*, 2017, **29**, 26-39.
66. J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2004, **73**, 3-14.
67. H.-C. Zhou, J. R. Long and O. M. Yaghi, *Chemical Reviews*, 2012, **112**, 673-674.
68. A. Gutiérrez-Serpa, I. Pacheco-Fernández, J. Pasán and V. Pino, *Separations* 2019, **6**, 1-29.
69. C. Singh, S. Mukhopadhyay and I. Hod, *Nano Convergence*, 2021, **8**, 1-10.
70. D. Zhao, D. J. Timmons, D. Yuan and H.-C. Zhou, *Accounts of Chemical Research*, 2011, **44**, 123-133.
71. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, in *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019, ch. 4, pp. 83-119.
72. A. Schoedel, in *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, 2020, ch. 2, pp. 11-44.
73. M. O'Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden and O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research*, 2008, **41**, 1782-1789.
74. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, in *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019, ch. 3, pp. 57-81.
75. Q. Yang, Q. Xu and H.-L. Jiang, *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**, 4774-4808.
76. S. T. Meek, J. A. Greathouse and M. D. Allendorf, *Advanced Materials*, 2011, **23**, 249-267.
77. S. Kaskel, in *The Chemistry of Metal–Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*, 2016, vol. 1, ch. 1, pp. 1-3.
78. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, in *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019, ch. 18, pp. 429-452.
79. L. Feng, K.-Y. Wang, J. Willman and H.-C. Zhou, *ACS Central Science*, 2020, **6**, 359-367.

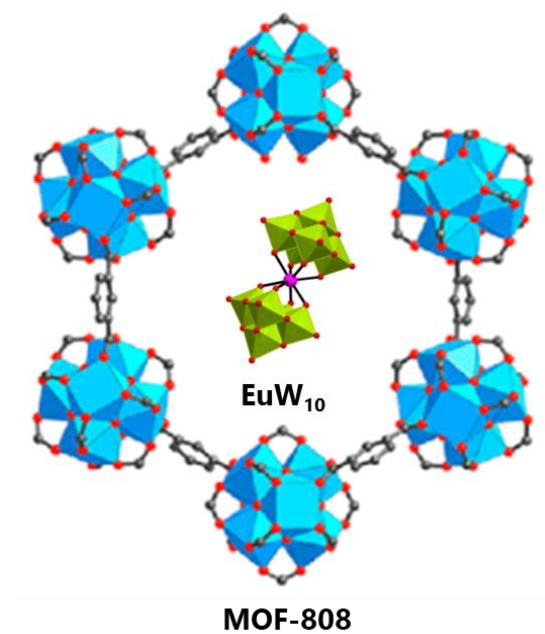
80. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, in *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019, ch. 5, pp. 121-144.
81. H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 4369-4381.
82. C. A. Trickett, K. J. Gagnon, S. Lee, F. Gándara, H.-B. Bürgi and O. M. Yaghi, *Angewandte Chemie* 2015, **54**, 11162-11167.
83. S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer and P. Van Der Voort, *Dalton Transactions*, 2013, **42**, 4730-4737.
84. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science (New York, N.Y.)*, 2005, **309**, 2040-2042.
85. S. Bhattacharjee, C. Chen and W.-S. Ahn, *RSC Advances*, 2014, **4**, 52500-52525.
86. Y. Meng, G.-H. Wang, S. Bernt, N. Stock and A.-H. Lu, *Chemical Communications*, 2011, **47**, 10479-10481.
87. M. Y. Zorainy, M. Gar Alalm, S. Kaliaguine and D. C. Boffito, *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**, 22159-22217.
88. A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs and F.-X. Coudert, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, **4**, 1861-1865.
89. Y.-R. Lee, M.-S. Jang, H.-Y. Cho, H.-J. Kwon, S. Kim and W.-S. Ahn, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**, 276-280.
90. O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki and C. S. Diercks, in *Introduction to Reticular Chemistry*, 2019, ch. 20, pp. 463-479.
91. A. J. Schwanke, R. Balzer and S. Pergher, in *Handbook of Ecomaterials*, eds. L. M. T. Martínez, O. V. Kharissova and B. I. Kharisov, Springer International Publishing, 2017, pp. 1-22.
92. C. Aquino and T. Maschmeyer, in *Ordered Porous Solids - Recent Advances and Prospects*, 2009, ch. 1, pp. 3-30.
93. N. Yuan, X. Zhang and L. Wang, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, **421**, 1-19.
94. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *Journal of the American Chemical Society*, 1992, **114**, 10834-10843.
95. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710-712.
96. S. Savic, K. Vojisavljević, M. Počuča-Nešić, K. Živojević, M. Mladenovic and N. Knezevic, *Metallurgical and Materials Engineering*, 2018, **24**, 225-241.

97. X. Ning, Y. Lu, H. Fu, H. Wan, Z. Xu and S. Zheng, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 19335-19344.
98. S. Wongsakulphasatch, W. Kiatkittipong, J. Saiswat, B. Oonkhanond, A. Striolo and S. Assabumrungrat, *Inorganic Chemistry Communications*, 2014, **46**, 301-304.
99. F. Tang, L. Li and D. Chen, *Advanced Materials*, 2012, **24**, 1504-1534.
100. Y. Wan and Zhao, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 2821-2860.
101. C. Y., in *Design, Synthesis, Multifunctionalization and Biomedical Applications of Multifunctional Mesoporous Silica-Based Drug Delivery Nanosystems.*, ed. Springer, Springer, Berlin, Heidelberg, 2016, pp. 1-30.
102. S. Ruthstein, V. Frydman, S. Kababya, M. Landau and D. Goldfarb, *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, **107**, 1739-1748.
103. F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Angewandte Chemie*, 2006, **45**, 3216-3251.
104. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (New York, N.Y.)*, 1998, **279**, 548-552.
105. R. Huirache-Acuña, R. Nava, C. L. Peza-Ledesma, J. Lara-Romero, G. Alonso-Núñez, B. Pawelec and E. M. Rivera-Muñoz, *Materials (Basel)*, 2013, **6**, 4139-4167.
106. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (New York, N.Y.)*, 1998, **279**, 548-552.
107. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 1961-1968.
108. L. T. Gibson, *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**, 5163-5172.
109. T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi and J. Aracil, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, **93**, 331-343.
110. C.-M. Yang, B. Zibrowius and F. Schüth, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, **6**, 2461-2467.
111. P. Munnik, P. E. de Jongh and K. P. de Jong, *Chemical Reviews*, 2015, **115**, 6687-6718.
112. N. Mizuno, K. Kamata and K. Yamaguchi, *Topics in Catalysis*, 2010, **53**, 876-893.
113. M. Taghizadeh, E. Mehrvarz and A. Taghipour, *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, **36**, 831-858.
114. Z. Wei, Z. Ren, N. Yang, R. Wang, T. Ueda, H. Nabika, X. Liu, J. Ding, A. Shatalov, S. Reinoso, B. Artetxe, L. Felices, J. Gutiérrez-Zorrill, T. Nomiya and S. Matsunaga, *Polyoxometalates: Properties, Structure and Synthesis*, 2016.

115. M. Zhang, Y. Wei, R. Li, W. Zhu, H. Li, Q. Zhang, M. Wang, X. Chen and H. Li, *Fuel*, 2017, **209**, 545-551.
116. Y. Gao, R. Gao, G. Zhang, Y. Zheng and J. Zhao, *Fuel*, 2018, **224**, 261-270.
117. M. Craven, D. Xiao, C. Kunstmann-Olsen, E. F. Kozhevnikova, F. Blanc, A. Steiner and I. V. Kozhevnikov, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **231**, 82-91.
118. M. Samaniyan, M. Mirzaei, R. Khajavian, H. Eshtiagh-Hosseini and C. Streb, *ACS Catalysis*, 2019, **9**, 10174-10191.
119. Y. Zhou, G. Chen, Z. Long and J. Wang, *RSC Advances*, 2014, **4**, 42092-42113.
120. J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen and J. T. Hupp, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 1450-1459.
121. J. Juan-Alcañiz, J. Gascon and F. Kapteijn, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22**, 10102-10118.
122. G. Li, S. Zhao, Y. Zhang and Z. Tang, *Advanced Materials*, 2018, **30**, 1-43.
123. E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcañiz, J. Gascon and F. Kapteijn, *Applied Catalysis A: General*, 2011, **391**, 261-267.
124. M. B. Majewski, A. J. Howarth, P. Li, M. R. Wasielewski, J. T. Hupp and O. K. Farha, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4082-4091.
125. L. Chen and Q. Xu, *Matter*, 2019, **1**, 57-89.
126. C. Chen, N. Feng, Q. Guo, Z. Li, X. Li, J. Ding, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **513**, 891-902.
127. W. Xiang, Y. Zhang, H. Lin and C.-j. Liu, *Molecules*, 2017, **22**, 1-24.
128. L. Chen, X. Chen, H. Liu, C. Bai and Y. Li, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**, 15259-15264.
129. Y. Luan, Y. Qi, H. Gao, N. Zheng and G. Wang, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 20588-20596.
130. Q.-L. Zhu and Q. Xu, *Chem*, 2016, **1**, 220-245.
131. J. Sun, S. Abednatanzi, P. Van Der Voort, Y.-Y. Liu and K. Leus, *Catalysts*, 2020, **10**, 1-31.
132. R. Canioni, C. Roch-Marchal, F. Sécheresse, P. Horcajada, C. Serre, M. Hardi-Dan, G. Férey, J.-M. Grenèche, F. Lefebvre, J.-S. Chang, Y.-K. Hwang, O. Lebedev, S. Turner and G. Van Tendeloo, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 1226-1233.
133. P. Mialane, C. Mellot-Draznieks, P. Gairola, M. Duguet, Y. Benseghir, O. Oms and A. Dolbecq, *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**, 6152-6220.
134. Y. Gao, F. Mirante, B. de Castro, J. Zhao, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Molecules*, 2020, **25**, 5494.

135. C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, S. Ribeiro, I. C. M. S. Santos, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Catalysis Science & Technology*, 2014, **4**, 1416-1425.
136. S. S. Balula, C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, I. C. M. S. Santos and L. Cunha-Silva, *Catalysis Today*, 2013, **210**, 142-148.
137. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, R. Valença, J. C. Ribeiro, B. de Castro, I. S. Gonçalves, L. Cunha Silva and S. S. Balula, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 2016, **2016**, 5114-5122.
138. S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. Almeida Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**, 2404-2414.
139. P. M. P. de Sousa, R. Grazina, A. D. S. Barbosa, B. de Castro, J. J. G. Moura, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Electrochimica Acta*, 2013, **87**, 853-859.
140. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Fuel Processing Technology*, 2015, **131**, 78-86.
141. C. M. Granadeiro, P. M. C. Ferreira, D. Julião, L. A. Ribeiro, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves, B. De Castro, M. Pillinger, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Energies* 2018, **11**, 1-11.
142. S. Yan, Y. Li, P. Li, T. Jia, S. Wang and X. Wang, *RSC Advances*, 2018, **8**, 3499-3511.
143. M. Crucianelli, B. M. Bizzarri and R. Saladino, *Catalysts*, 2019, **9**, 1-30.
144. F. Bentaleb, O. Makrygenni, D. Brouri, C. Coelho Diogo, A. Mehdi, A. Proust, F. Launay and R. Villanneau, *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**, 7607-7616.
145. S. O. Ribeiro, C. M. Granadeiro, M. C. Corvo, J. Pires, J. M. Campos-Martin, B. de Castro and S. S. Balula, *Frontiers in Chemistry*, 2019, **7**, 1-13.
146. F. Mirante, S. O. Ribeiro, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Topics in Catalysis*, 2017, **60**, 1140-1150.
147. S. O. Ribeiro, L. S. Nogueira, S. Gago, P. L. Almeida, M. C. Corvo, B. d. Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Applied Catalysis A: General*, 2017, **542**, 359-367.
148. C. Chen, B. Li, L. Zhou, Z. Xia, N. Feng, J. Ding, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**, 23060-23071.
149. M. Ma, L. Lu, H. Li, Y. Xiong and F. Dong, *Polymers*, 2019, **11**, 1-22.
150. J. Kou and L.-B. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 12051-12059.
151. F. Mahmoudi and M. M. Amini, *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **35**, 1-13.

152. J. Ying, A. Herbst, Y.-X. Xiao, H. Wei, G. Tian, Z. Li, X.-Y. Yang, B.-L. Su and C. Janiak, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 899-902.
153. S. Rojas-Buzo, P. García-García and A. Corma, *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9**, 146-156.
154. C.-M. Wu, M. Rathi, S. P. Ahrenkiel, R. T. Koodali and Z. Wang, *Chemical Communications*, 2013, **49**, 1223-1225.
155. A. Kondo, S. Takanashi and K. Maeda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **384**, 110-115.
156. A. Chakraborty and T. K. Maji, *APL Materials*, 2014, **2**, 1-7.
157. J. Peng, Y. Li, X. Sun, C. Huang, J. Jin, J. Wang and J. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, **11**, 4328-4337.
158. S. E. Miller, M. H. Teplensky, P. Z. Moghadam and D. Fairen-Jimenez, *Interface focus: a theme supplement of Journal of the Royal Society* 2016, **6**, 1-14.
159. S.-W. Li, R.-M. Gao, R.-L. Zhang and J.-s. Zhao, *Fuel*, 2016, **184**, 18-27.
160. S.-W. Li, Z. Yang, R.-M. Gao, G. Zhang and J.-s. Zhao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**, 574-583.
161. S.-W. Li, J.-R. Li, Q.-P. Jin, Z. Yang, R.-L. Zhang, R.-M. Gao and J.-s. Zhao, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, **337**, 208-216.



2. Caracterização e Desempenho Catalítico de EuW_{10} e respectivos compósitos

Neste capítulo, foram caracterizados dois compósitos baseados no POM do tipo Lindqvist európio, $K_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$, (abreviado como EuW_{10}), previamente sintetizado pelo grupo de investigação. O POM foi encapsulado nas cavidades do MOF-808 pelo método *bottle-around-ship*, no qual os precursores do MOF e o POM foram dissolvidos em ácido acético e DMF e seguiram um procedimento típico de síntese solvotérmica.¹ O compósito foi caracterizado por várias técnicas incluindo espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X de pós (PXRD), espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e estudos de luminescência.

2.1. Caracterização do Compósito $EuW_{10}@MOF-808$

2.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros vibracionais obtidos, num intervalo de 400 e 4000 cm^{-1} , para o polioxometalato EuW_{10} , o MOF-808 e o compósito $EuW_{10}@MOF-808$ estão representados na Figura 2.1. Os espectros vibracionais do compósito e do suporte MOF-808 apresentam um conjunto de bandas características do MOF-808. As bandas por volta de 1600 e 1500 cm^{-1} estão relacionadas com o modo vibracional de estiramento do grupo carboxilato (COO^-).² As bandas fortes a 1444 cm^{-1} atribuem-se as ligações duplas $C=C$ do anel aromático do ligando orgânico.³ Na região de 750-655 cm^{-1} encontram-se bandas correspondentes a vibrações assimétricas das ligações $Zr-O$ e na zona 545-555 cm^{-1} bandas de vibração de estiramento de $Zr-(OC)$.^{2, 3} O ombro a 1705 cm^{-1} é atribuído a grupos $-COOH$ não coordenado do ligando ácido 1,3,5-benzotricarboxílico (BTC) que ficou por reagir na estrutura.⁴

A existência (ou não) de bandas características do POM no espectro do compósito permite avaliar a sua presença no compósito $EuW_{10}@MOF-808$. O espectro do polioxometalato $K_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$ (EuW_{10}) apresenta um conjunto de bandas que lhe são características: $\nu_{as}(W-O-W)$ correspondente à elongação assimétrica entre tungsténio e o oxigénio partilhado pelos octaedros WO_6 por vértices (O_b) ou arestas (O_c) e $\nu_{as}(W=O_d)$ correspondente à elongação assimétrica entre o tungsténio e o oxigénio terminal. Na Tabela 2.1, foram atribuídas as bandas do POM EuW_{10} . Contudo, no espectro de infravermelho do compósito não são visíveis as bandas características do POM. Desta forma, não é possível confirmar a presença do EuW_{10} no compósito $EuW_{10}@MOF-808$.

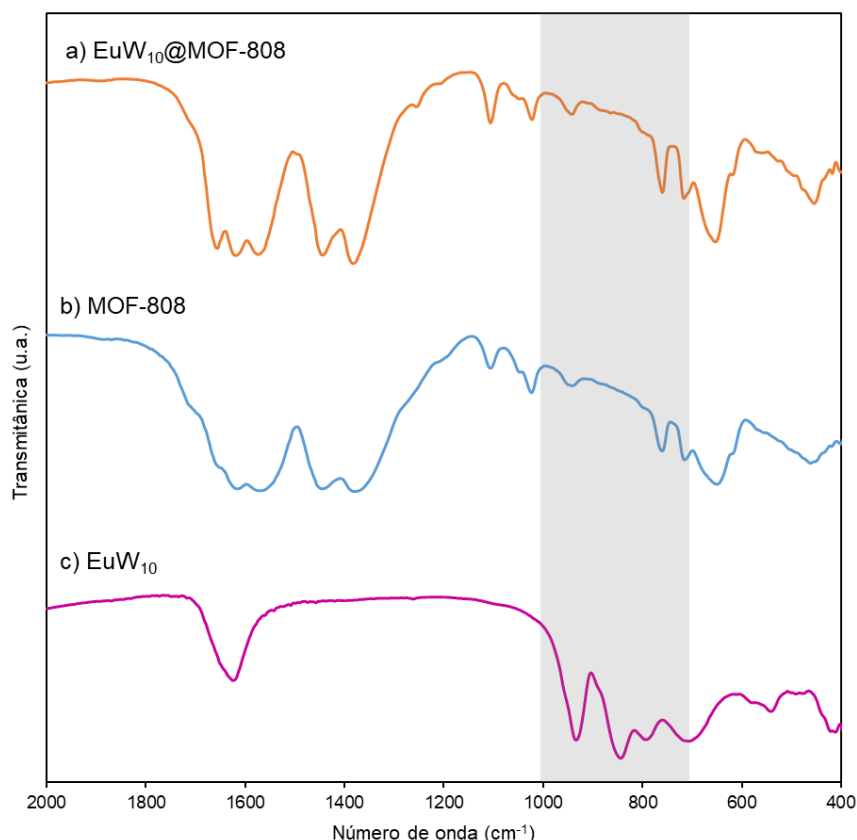


Figura 2.1. Espectros de FTIR para a) o compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$, b) o MOF-808 e c) o POM EuW_{10} para efeitos de comparação.

Tabela 2.1. Bandas de absorção no FTIR-ATR do POM do tipo Lindqvist $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.⁵

Bandas	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_c\text{-W}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{W-O}_b\text{-W}) / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{as}}(\text{W=O}_d) / \text{cm}^{-1}$
Experimental	706	843	933
	793		
Literatura*	712	845	933
	789		

2.1.2. Estudos de Fotoluminescência

A presença do lantanídeo európio no compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ pode ser comprovada através de estudos de fotoluminescência. Os espectros de excitação e emissão do polioxometalato $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o do compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ estão apresentados na Figura 2.2 e Figura 2.3. O espectro de excitação de EuW_{10} apresenta uma banda larga a 289 nm que pode ser associada a bandas de transferência de carga ligando-metal (LMCT) $\text{O} \rightarrow \text{W}$.⁶ Os processos de transferência de carga do ligando para o metal (LMCT) resultam da interação entre os iões Eu^{3+} e a estrutura do POM e são consideradas transições típicas dos POMs.^{5, 7} A emissão ocorre do estado excitado $^5\text{D}_0$ para o estado fundamental $^7\text{F}_j$ (Figura 2.2). No espectro de emissão surge a típica série de linhas estreitas, no intervalo entre 587 e 700 nm, correspondentes às transições intra-4f, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$.⁵

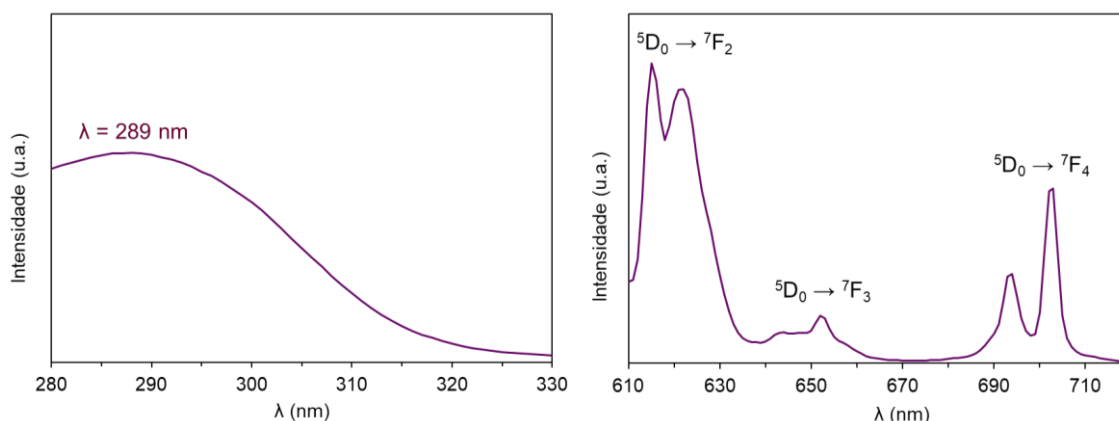


Figura 2.2. Espectros de a) excitação monitorizado a 700 nm e de b) emissão com excitação a 289 nm de $K_9[Eu(W_5O_{18})_2] \cdot 5H_2O$.

O espectro de excitação do compósito $EuW_{10}@MOF-808$ monitorizado pela transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ a 700 nm, apresenta uma banda com intensidade máxima a $\lambda = 299$ nm (Figura 2.3). No espectro de emissão surgem bandas fracas correspondentes às transições f-f do ião európio, devidamente identificadas na Figura 2.3. A observação de emissão, com excitação na zona do UV (299 nm) indica que ocorrem processos de LMCT, isto é, transições do tipo $O \rightarrow Eu$ e $O \rightarrow W$. Estes resultados permitem concluir que, apesar da ligeira perda de intensidade (provavelmente devida à baixa quantidade de EuW_{10} incorporado) o material compósito apresenta a propriedade de luminescência que permite confirmar a existência de európio no compósito.

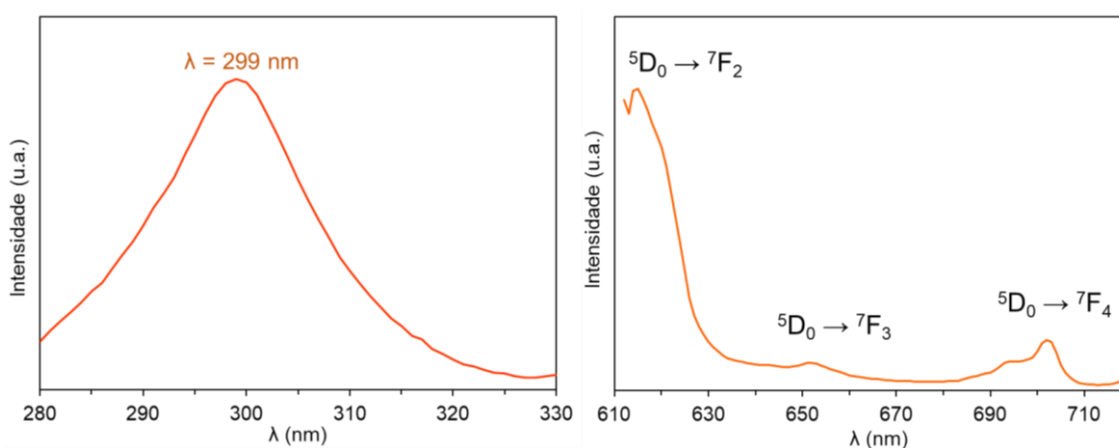


Figura 2.3. Espectros de a) excitação monitorizado a 700 nm e de b) emissão com excitação a 299 nm do compósito $EuW_{10}@MOF-808$.

2.1.3. Difração de Raios-X de Pós (PXRD)

A difração de raios-X de pós é uma técnica que permite estudar a estrutura cristalina do suporte MOF-808 e compará-la com a do composto $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$. Os difratogramas referentes aos materiais MOF-808 e $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ estão apresentados na Figura 2.4. A análise dos difratogramas correspondente ao suporte permite observar o registo dos picos de difração típicos do MOF-808 a valores e intensidades relativos esperados pela literatura.⁸ Os três principais picos surgem com ângulos de $4,42^\circ$, $8,32^\circ$ e $8,69^\circ$. O primeiro pico, de maior intensidade, está associado à reflexão de plano (111) e os dois picos de menor intensidade a (311) e (222). A correspondência entre os difratogramas experimentais e aqueles encontrados na literatura sugere o sucesso da preparação do suporte.^{2,9} Os picos observados não só permitem identificar a estrutura tridimensional preparada como indicam a elevada cristalinidade da amostra.

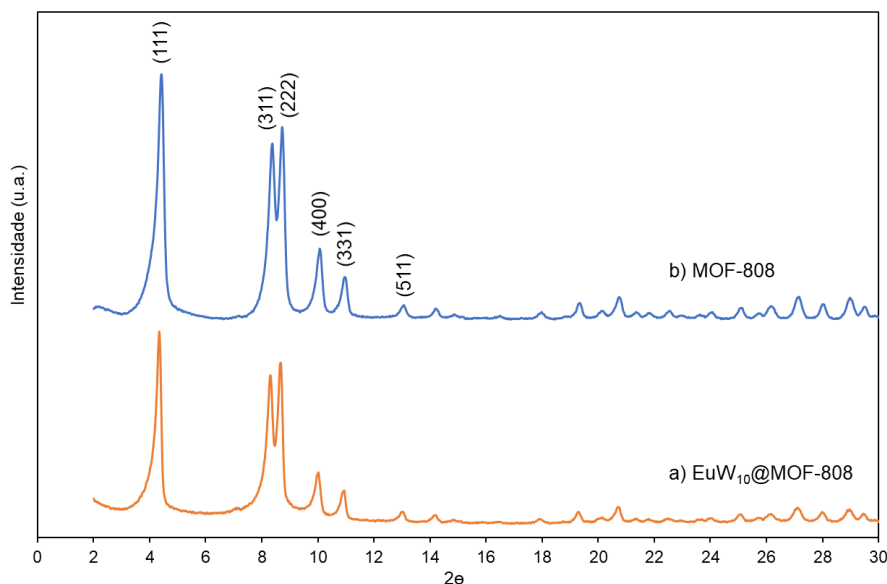


Figura 2.4. Padrões de difração de raios-X de pós a) do composto $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ (linha laranja) e b) do suporte MOF-808 (linha superior azul).

A comparação dos difratogramas do composto e do suporte revelam padrões semelhantes, o que permite deduzir uma construção bem-sucedida da estrutura do MOF-808 na presença do hóspede EuW_{10} . A presença dos três picos a $4,34^\circ$, $8,30^\circ$ e $8,66^\circ$ indica que a incorporação do POM nas cavidades da estrutura tridimensional do MOF-808 não danificou a estrutura cristalina do MOF. Contudo, a diminuição da intensidade relativa dos picos em relação à do material primário, permite deduzir a existência de defeitos estruturais, o que poderá dar indicação da presença do EuW_{10} nos poros do MOF-808. Em estudos anteriores, a ligeira diminuição de intensidade dos picos de difração foi atribuída à diminuição do pH do meio reacional devido a presença

de POMs, que provoca a protonação dos ligandos e, assim, prejudicando a coordenação entre os íons de zircónio e o ligando.¹⁰ A ausência de picos adicionais reforça a hipótese da presença do POM nos poros do MOF-808.¹

2.1.4. ICP-OES

A técnica de ICP-OES permitiu analisar a concentração de tungsténio e zircónio presente no compósito. Assumindo, que o POM que não ficou encapsulado no MOF-808 foi removido pelas lavagens, a partir da quantidade de tungsténio presente na amostra é possível calcular a quantidade de EuW_{10} encapsulado no compósito. De acordo com os resultados de ICP obtidos por cada Kg do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ estariam presentes 21,2 g de tungsténio, o que daria 11,5 μmol de POM por grama de compósito.

2.1.5. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM-EDS)

O estudo da morfologia e composição elementar do MOF-808 e do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ foi efetuado através de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Na Figura 2.5 apresentam-se as micrografias obtidos por SEM para o suporte MOF-808. As imagens de alta resolução captados por SEM para o MOF-808 apresentam microcristais octaédricos com diâmetros entre 100 e 500 nm, previstos pela literatura.¹⁰⁻¹² Na amostra de MOF-808 observou-se duas regiões com elevado grau de dispersão de tamanho: a região 1 com partículas de maior diâmetro de cerca de 450 nm e a região 2 com partículas menores entre 100 e 200 nm. A Figura 2.6 apresenta duas micrografias nas duas regiões diferentes e a respetiva análise de EDS de cada uma das zonas. A análise de EDS demonstrou que as duas regiões apresentam relativamente a mesma composição, onde se destaca a presença de zircónio. O pico de cloro provém do processo de preparação do material.

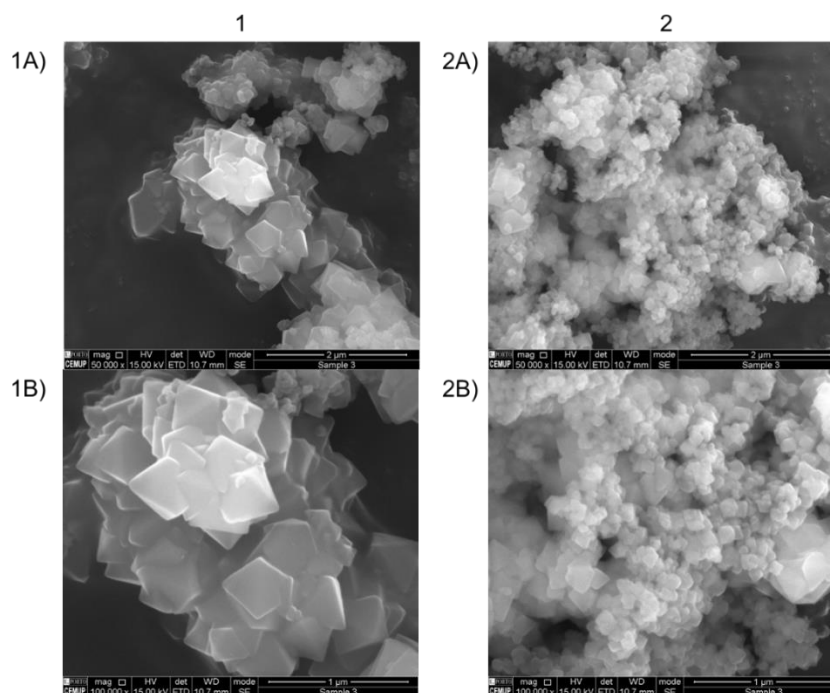


Figura 2.5. Micrografias de SEM do suporte MOF-808 em duas zonas diferentes, 1 e 2, a diferentes ampliações: 1A e 2A) $\times 50\,000$ e 1B) e 2B) $\times 100\,000$.

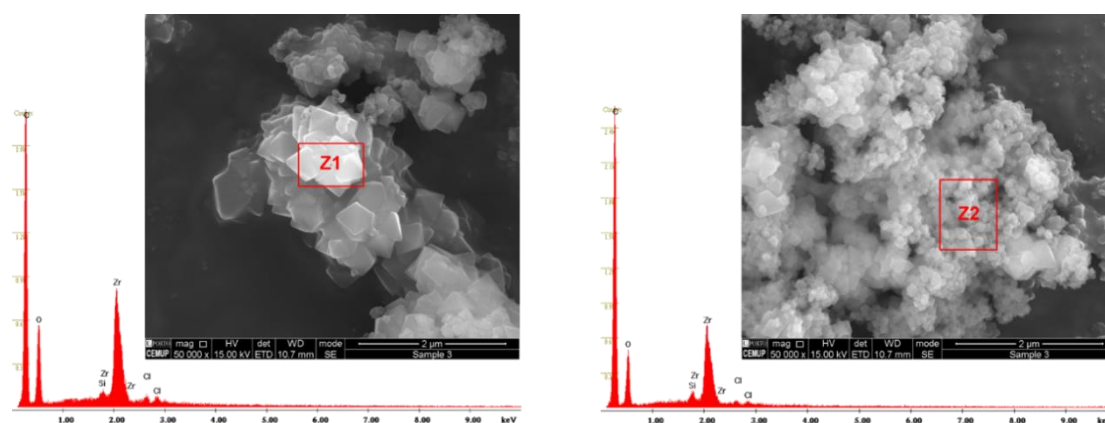


Figura 2.6. Micrografias obtidas por SEM para MOF-808 em duas regiões (1 e 2) e espectros de EDS para determinada região, Z1 e Z2.

A Figura 2.7 corresponde às micrografias do compósito $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ e o respetivo espectro EDS. Após a incorporação do POM EuW_{10} , observou-se a preservação da morfologia octaédrica com dimensões das partículas entre 200 e 300 nm. A análise do espectro de EDS pode ser um pouco ambígua uma vez que os picos de tungsténio e zircónio se sobrepõem. Geralmente, considera-se que o segundo pico possui uma maior intensidade dado a contribuição do tungsténio presente. Não é possível detetar a presença de európio, uma vez que deverá estar abaixo do seu nível de deteção. Assim, considera-se que a imobilização do POM no suporte MOF-808 decorreu com sucesso.

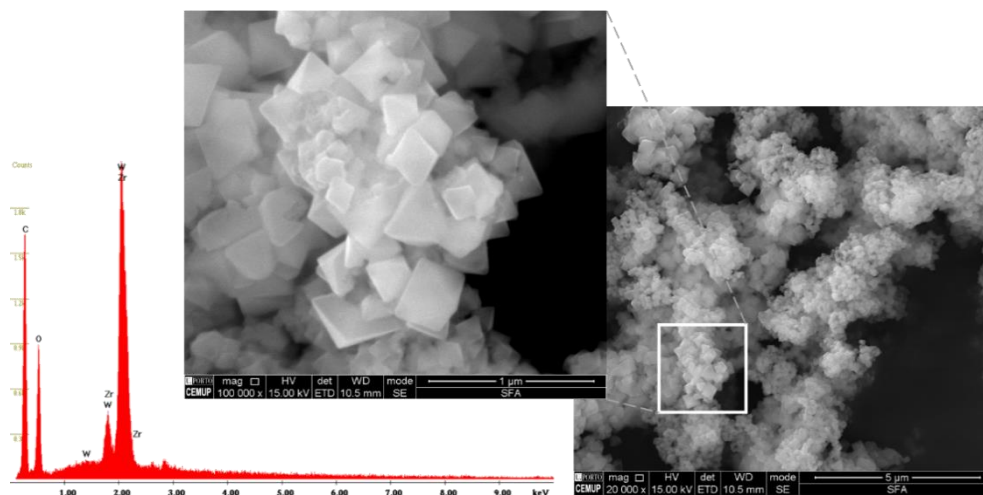


Figura 2.7. Micrografias obtidos por SEM para EuW₁₀@MOF-808 com ampliação de 20 000 vezes à direita e 100 000 vezes à esquerda, e respetivo espetro EDS.

2.2. Dessulfurização Oxidativa catalisada com Materiais de Európio

Neste capítulo, foi estudado o desempenho catalítico em processos de dessulfurização oxidativo (ODS) dos materiais preparados no Capítulo 2. Inicialmente, avaliou-se o comportamento do POM EuW₁₀ como catalisador homogêneo, procedendo-se à otimização do sistema de ODS. Depois, o material compósito EuW₁₀@MOF-808 foi testado como catalisador heterogêneo utilizando-se as condições previamente otimizadas. A eficiência catalítica deste material foi ainda comparada com outros dois compósitos, EuW₁₀@ZIF-8 e EuW₁₀@UiO-66-NH₂ (preparados previamente pelo grupo de investigação), nas mesmas condições reacionais.

Os estudos de ODS foram realizados em sistemas bifásicos contendo duas fases líquidas imiscíveis, com a mesma proporção: o óleo modelo (OM) e o solvente de extração, que neste caso foram utilizados o líquido iônico [BMIM]PF₆ e o acetonitrilo. O óleo modelo (OM) continha uma mistura de três compostos refratários de enxofre: DBT (dibenzotiofeno), 4-MDBT (4-metildibenzotiofeno) e 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno), numa concentração total de enxofre de 1500 ppm, dissolvida em decano (Secção Experimental, Capítulo 7). As estruturas de cada uma das espécies encontram-se representadas na Figura 2.8.

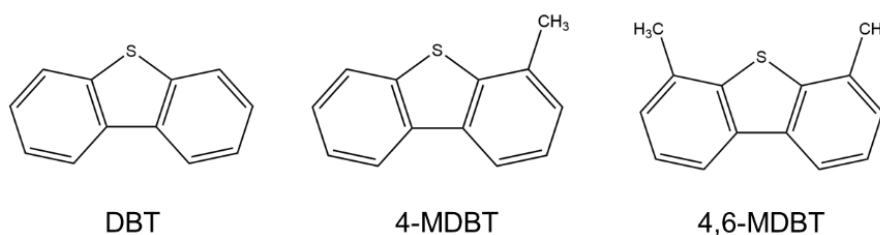


Figura 2.8. Estruturas moleculares de DBT, 4-MDBT e 4,6-MDBT.

O processo de dessulfurização ocorre em duas fases distintas: extração e oxidação, como se descreve no esquema da Figura 2.9. Inicialmente, o sistema bifásico, contendo o OM, o solvente de extração e o catalisador, é submetido a uma temperatura de 70 °C e agitação contínua. Durante os primeiros dez minutos, é promovida a deslocação dos compostos de enxofre do óleo modelo para o solvente de extração devido à sua maior polaridade. Após o tempo de extração inicial, é adicionado o oxidante, H₂O₂, que dá início ao passo catalítico de oxidação. À medida que os compostos de enxofre sofrem oxidação são convertidos em sulfóxidos e/ou sulfonas, aumentando ainda mais a sua afinidade com a fase mais polar, o solvente de extração. A quantificação dos compostos de enxofre presentes no OM ao longo do processo de ODS é realizada através de cromatografia gasosa.

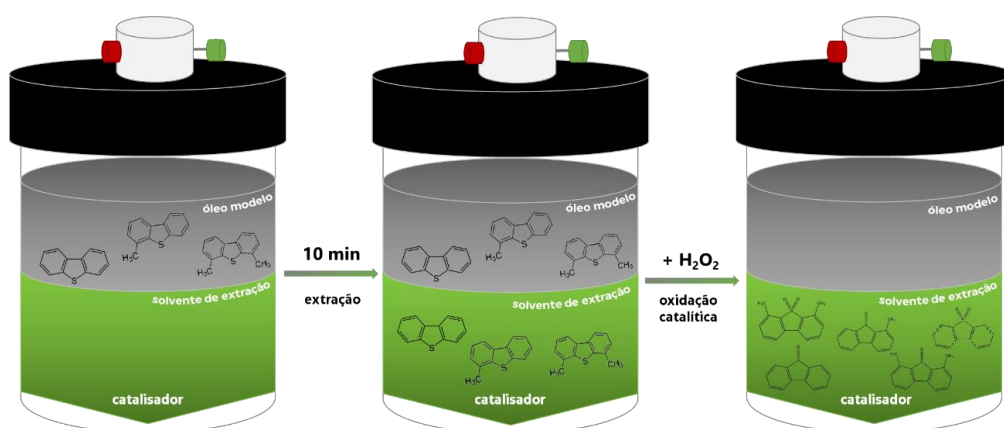


Figura 2.9. Esquema representativo das duas etapas do processo de ODS.

2.2.1. Desempenho Catalítico do Catalisador Homogéneo EuW₁₀

Nesta Secção, foi avaliado o desempenho catalítico do polioxometalato EuW₁₀, que se comporta como um catalisador homogéneo, uma vez que é facilmente dissolvido no solvente de extração. O mecanismo descrito na literatura para a oxidação dos compostos refratários de enxofre baseia-se num ataque nucleofílico do oxidante H_2O_2 às ligações terminais $\text{W}=\text{O}$ do POM.¹³ A formação de sulfóxidos é possível através das espécies intermediárias peroxo ou hidroperoxo, que se formam a partir da interação do POM com o oxidante, responsáveis por oxidar os compostos de enxofre, como elucidado na Figura 2.10.

Iniciou-se por estudar a influência de vários parâmetros no desempenho catalítico do EuW₁₀, como a natureza do solvente de extração, a quantidade de catalisador e a quantidade de oxidante. A otimização do sistema de ODS tinha como objetivo atingir os melhores resultados catalíticos em condições sustentáveis, para posteriormente poderem ser aplicadas com os catalisadores heterogéneos de Eu.

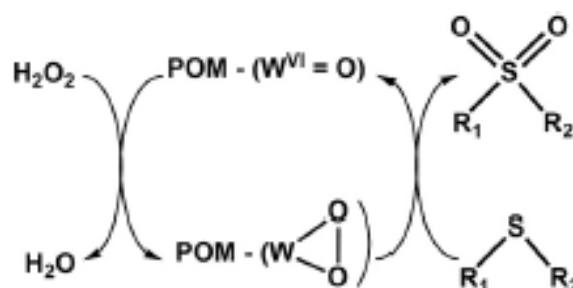


Figura 2.10. Mecanismo proposto para oxidação de compostos de enxofre por procesos de ODS.¹³

2.2.1.1. Efeito da Natureza do Solvente de Extração

Para estudar a influência da natureza do solvente de extração, realizaram-se estudos de ODS nas mesmas condições, utilizando-se dois solventes de extração diferentes: o líquido iónico 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato ([BMIM]PF₆) e o acetonitrilo (MeCN). Em cada ensaio, utilizaram-se 3 µmol do catalisador, igual volume de solvente de extração e OM (750 µL) e 75 µL de H₂O₂, a uma temperatura de 70 °C. Os resultados são apresentados na Figura 2.11 e, pela sua análise, verifica-se que a natureza do solvente de extração não revelou ter uma influência muito significativa na eficiência do processo de ODS. Contudo, a comparação da dessulfurização total dos dois solventes mostra que o processo em acetonitrilo é apenas ligeiramente mais eficiente. Apesar do líquido iónico apresentar uma percentagem de extração inicial superior, ao fim de 30 minutos do passo catalítico de oxidação, a dessulfurização total atinge valores ligeiramente superiores em acetonitrilo (95 %), em comparação com o obtido com o líquido iónico (91,8 %). Ao fim de duas horas de reação catalítica, a dessulfurização foi quase total, para o líquido iónico (99,3 %) e para o acetonitrilo (99,7 %).

A análise dos resultados da evolução da concentração de cada espécie (Figura 2.12.) revela uma tendência crescente de extração inicial na ordem: 4,6-MDBT < 4-MDBT < DBT. Esta tendência verifica-se na maioria dos sistemas apresentados e pode ser justificado pelo impedimento estereoquímico induzido pelos grupos metilo (Figura 2.8)¹⁴ Para além disso, verifica-se que o catalisador é excelente na conversão de DBT, atingindo aproximadamente 99 % de remoção deste composto ao fim de 30 minutos. O sistema demonstra maior dificuldade de extração para 4-MDBT e 4,6-MDBT, mas a dessulfurização total de 4-MDBT é atingida nos dois solventes ao fim de 1 hora. No líquido iónico, o valor máximo registado para 4,6-MDBT foi atingido a 180 minutos após o início da fase catalítica, com um valor de 98,3 %. Os estudos de ODS seguintes neste capítulo prosseguiram usando-se o líquido iónico como solvente de extração uma vez que este apresenta várias vantagens em relação ao solvente orgânico MeCN. Em particular, por motivos ambientais, como menor volatilidade, inflamabilidade e toxicidade, mas também por apresentarem, de uma forma geral, resultados favoráveis em ODS.

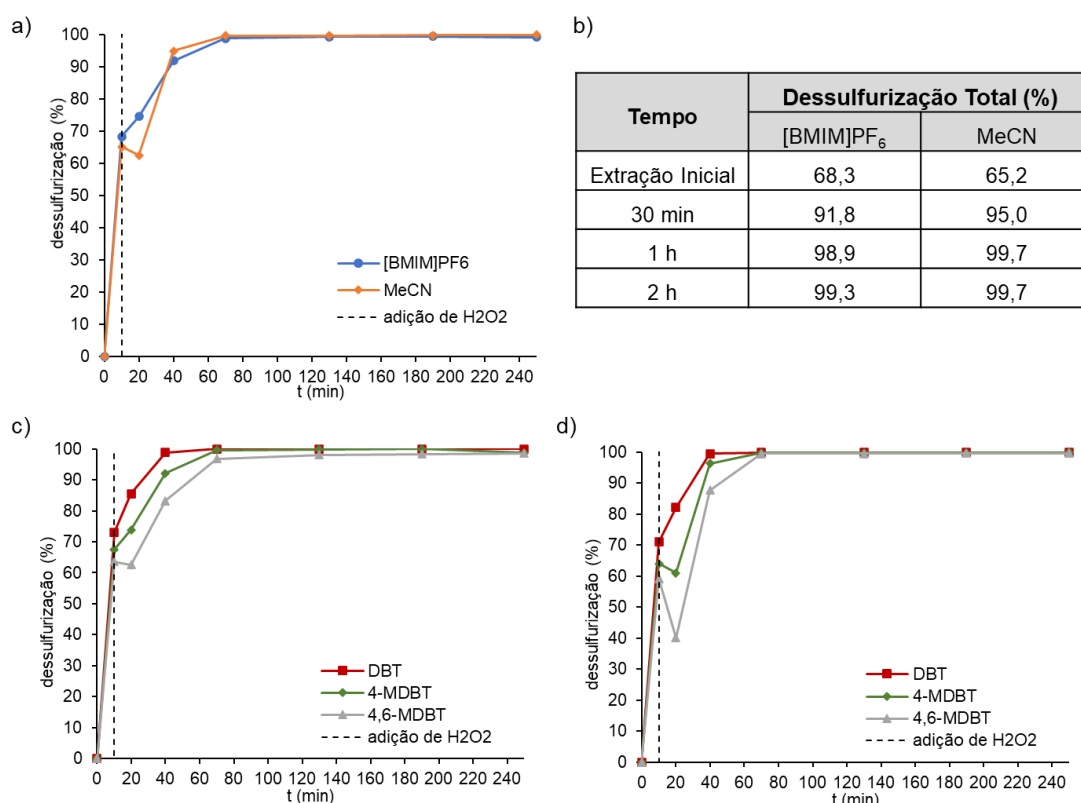


Figura 2.11. Perfis de dessulfurização do OM, em condições de catálise homogênea usando-se o EuW₁₀, a) adotando-se como solvente de extração o [BMIM]PF₆ (azul) e MeCN (laranja). Inclui-se ainda b) o registo de valores de dessulfurização total, c) a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) [BMIM]PF₆ e c) MeCN.

2.2.1.2. Efeito da Quantidade de Catalisador

No estudo do efeito da quantidade de catalisador EuW₁₀, variou-se a quantidade entre 3 e 0,3 μmol e manteve-se as condições do estudo anterior (70 °C, 750 μL de OM, 750 μL de [BMIM]PF₆ e 75 μL de H₂O₂). Os resultados (Figura 2.12) demonstraram que este sistema era eficiente usando-se apenas 0,3 μmol de catalisador, um valor bastante reduzido para estudos típicos com catalisadores POMs. Ambas as quantidades de catalisador, 3 e 0,3 μmol , demonstraram ser capazes de remover completamente os três compostos de enxofre ao fim de duas horas. Para além disso, as duas quantidades de catalisador apresentaram um perfil cinético semelhante. No entanto, a menor quantidade de catalisador implicou uma oxidação ligeiramente mais lenta dos compostos refratários, sendo que ao fim de 30 minutos tinha sido atingida uma dessulfurização total de 83,3 % para 0,3 μmol e 91,8 % para 3 μmol . Apesar de não ter sido o melhor resultado obtido, a menor quantidade de catalisador apresentou um comportamento bastante semelhante. Este é um resultado importante para a sustentabilidade do processo de ODS, uma vez que se trata de uma quantidade tão reduzida de catalisador.

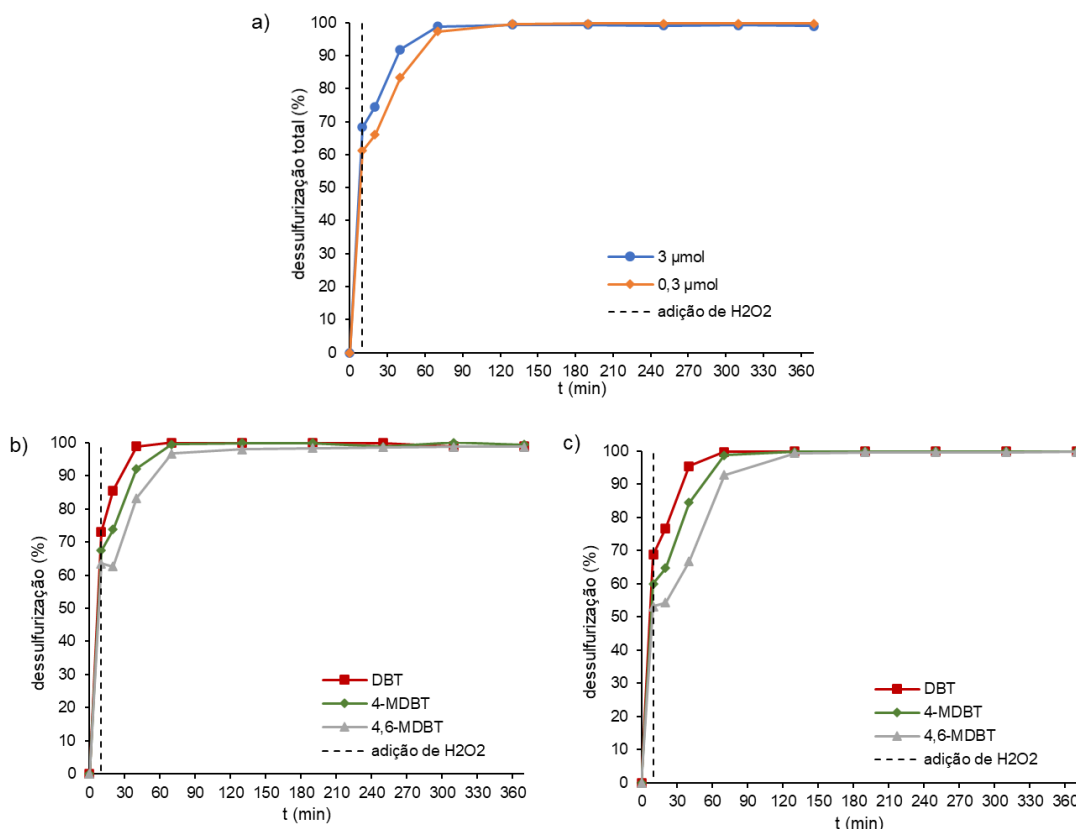


Figura 2.12. a) Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise homogênea usando o EuW₁₀, comparando-se a quantidade de catalisador: 3 µmol (azul) e 0,3 µmol (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM b) utilizando-se 3 µmol e c) 0,3 µmol de catalisador.

2.2.1.3. Efeito da Quantidade de H₂O₂

A avaliação do efeito da quantidade de H₂O₂ no desempenho catalítico do polioxometalato foi efetuada para duas quantidades diferentes de catalisador, 3 e 0,3 µmol. Para maior quantidade de catalisador estudou-se o efeito de 75 µL e 100 µL de oxidante (Figura 2.13.) e para a menor, 75 µL e 150 µL do oxidante (Figura 2.14.). Os resultados demonstraram que a quantidade de oxidante possui uma grande influência do desempenho catalítico dos sistemas de ODS. Em ambos os casos, 3 e 0,3 µmol de catalisador, o melhor resultado correspondeu a um volume de 75 µL de H₂O₂, que resultou numa dessulfurização total (99.3 % e 99.6 %, respetivamente) ao fim de um período de 2 horas. A análise dos resultados com 3 µmol de catalisador e 100 µL de oxidante da Figura 2.14.b), permite confirmar a elevada eficiência do catalisador para oxidação do DBT uma vez que a conversão é quase total (99.3 %) em apenas uma hora de reação catalítica. A atividade catalítica do catalisador para 4-MDBT e 4,6-MDBT é significativamente inferior àquela que se verifica para o DBT. Esta diminuição de atividade catalítica implica uma dessulfurização total de apenas 96.1 % ao fim de 6 horas quando se aplica 100 µL de oxidante, o que contrasta com uma dessulfurização total de 99.0 % usando 75 µL.

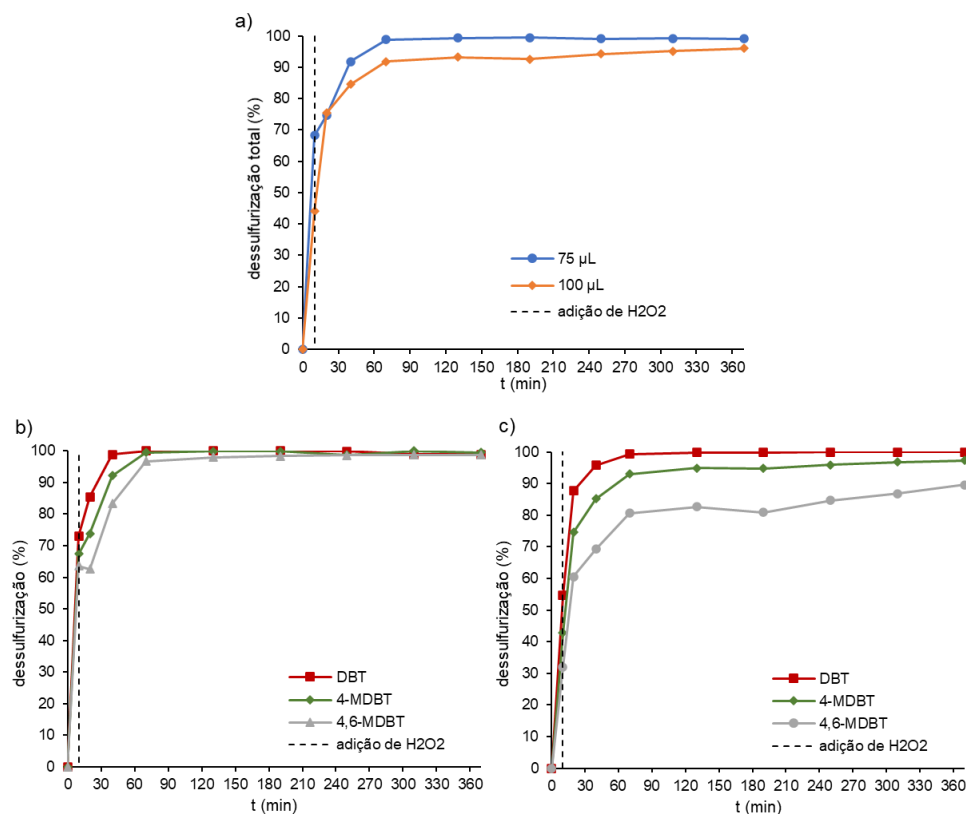


Figura 2.13. a) Perfis dessulfurização dos ensaios de catálise homogênea usando 3 μmol de EuW_{10} , comparando-se a quantidade de oxidante: 75 μL (azul) e 150 μL (laranja), e correspondente evolução da dessulfurização de cada um dos compostos de enxofre usando-se b) 75 μL e c) 150 μL de oxidante.

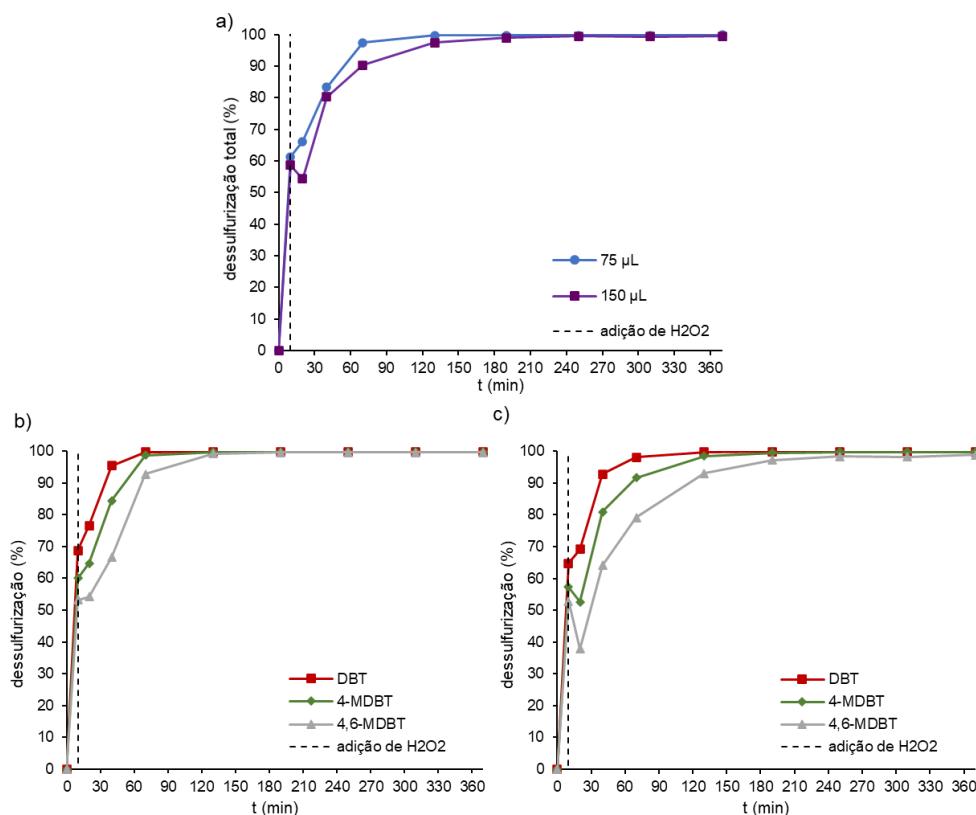


Figura 2.14. a) Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise homogênea usando-se 0,3 μmol de EuW_{10} , comparando-se a quantidade de oxidante: 75 μL (azul) e 150 μL (laranja), e evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM, usando b) 75 μL e c) 150 μL de oxidante.

Os estudos realizados com 0,3 μmol de EuW_{10} , revelam a mesma tendência de eficiência para o DBT. No entanto, não impede que a dessulfurização total atinja valores de 99,0 % após 3 horas de reação quando foram aplicados 150 μL de oxidante. Para além disso, também neste caso, o aumento do volume de oxidante diminuiu a eficiência de dessulfurização do processo, tendo-se atingido ao fim de duas horas 97,4 % e 99,6 % de dessulfurização na presença de 150 μL e 75 μL de H_2O_2 . Os resultados apresentados demonstram que, ao contrário do que poderia ser expectado, o aumento de oxidante não implica um aumento da eficiência da oxidação dos compostos de enxofre e sua dessulfurização. Como o H_2O_2 é uma solução aquosa, o excesso de água no sistema ODS pode alterar o equilíbrio da extração dos compostos de enxofre e diminuir a sua dessulfurização. Assim, pode-se inferir que é necessário um controlo da quantidade de H_2O_2 no sistema, de modo a garantir que o volume deste oxidante não prejudica a extração dos compostos e a atividade catalítica.

2.2.1.4. Reutilização de EuW_{10}

Do ponto de vista industrial, a possibilidade de reutilizar o mesmo catalisador é muito interessante e, por isso, o potencial de reutilização do catalisador homogéneo EuW_{10} foi testado em ciclos consecutivos de ODS. Os ensaios de reutilização decorreram da seguinte forma: foi preparado um sistema sob determinadas condições (neste caso, 750 μL OM, 750 μL PF_6 , 75 μL H_2O_2 e 70°C) e após o primeiro ciclo de ODS, o óleo modelo dessulfurizado foi removido. Para dar início a um novo ciclo de ODS, foi adicionado o mesmo volume (750 μL) de novo OM e a reação prosseguiu de forma equivalente, sob as mesmas condições que o primeiro ciclo. Neste trabalho, os estudos de reutilização de EuW_{10} foram realizados durante 5 ciclos consecutivos usando-se 3 μmol de catalisador durante 1 hora de reação (Figura 2.15) e 0,3 μmol de catalisador durante 2 horas (Figura 2.16).

Os resultados da Figura 2.16, correspondentes à reutilização de 3 μmol de catalisador em ciclos de 1 hora, demonstram que a atividade catalítica do EuW_{10} manteve a sua estabilidade durante os 5 ciclos. No entanto, quando testado com uma quantidade de 0,3 μmol , observou-se uma ligeira diminuição do desempenho catalítico do material. A diminuição surge inicialmente entre o segundo ciclo (99,6 %) e o terceiro ciclo (95,2 %). Ao fim de cinco ciclos, a performance catalítica do EuW_{10} , nestas condições, diminuiu para 87,7 %. Pela análise dos resultados para cada composto de enxofre presente no OM, verifica-se que a redução de eficiência de dessulfurização surge nos três compostos de forma gradual, com uma maior dificuldade de remoção para as moléculas com maior impedimento estereoquímico (4-MDBT e 4,6-MDBT).

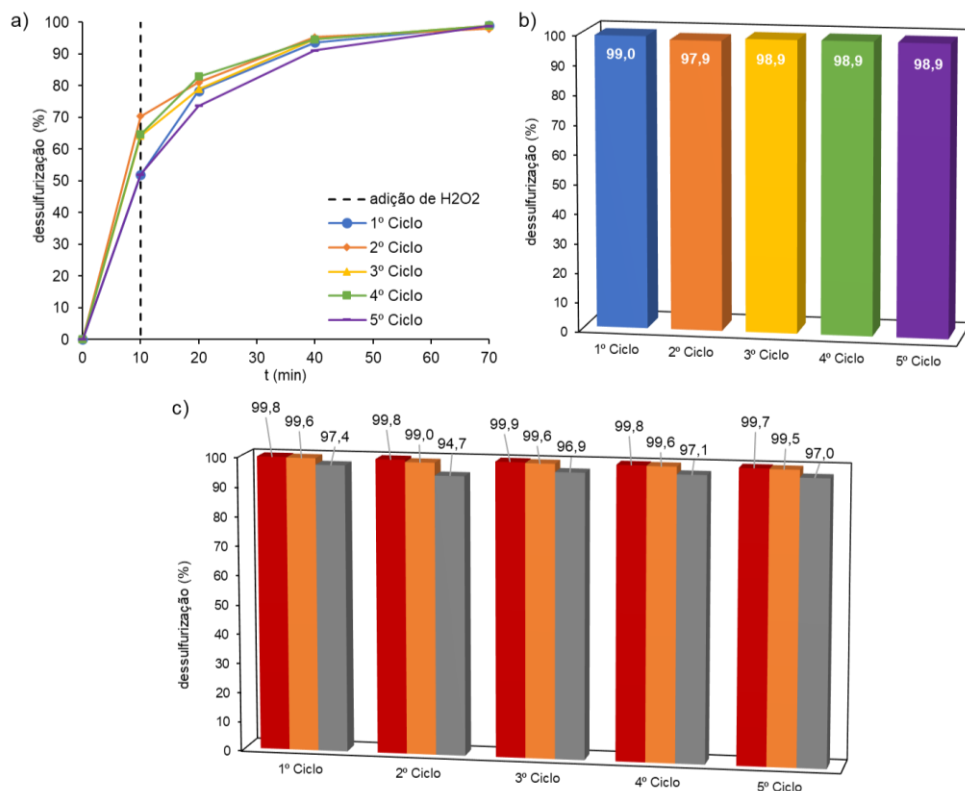


Figura 2.15. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do catalisador homogêneo EuW₁₀ (3 μmol) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização totais ao longo de 1 hora de reação, b) valores de dessulfurização total e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento).

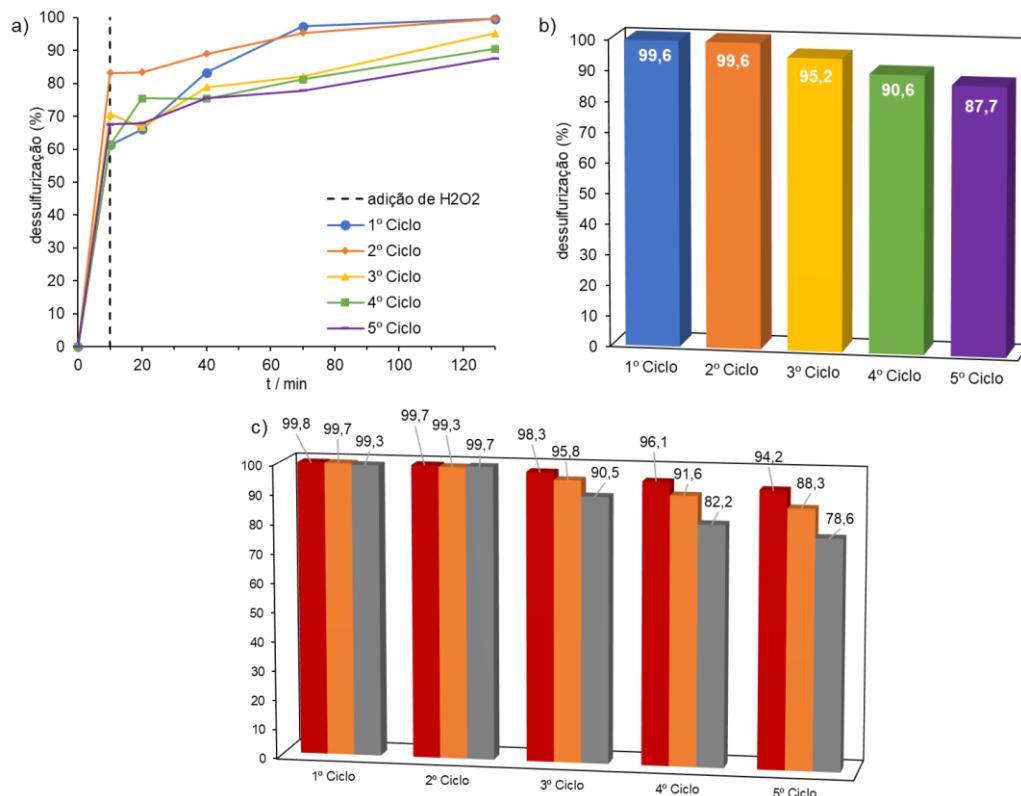


Figura 2.16. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS do catalisador homogêneo EuW₁₀ (0,3 μmol) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização totais ao longo de 2 horas de reação, b) valores de dessulfurização total e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento).

2.2.2. Desempenho Catalítico de Materiais Baseados em EuW₁₀

De forma, a obter-se um material cataliticamente ativo, com a possibilidade de isolar do sistema ODS e o recuperar e reutilizar, o POM EuW₁₀ foi encapsulado no MOF-808, formando-se o compósito EuW₁₀@MOF-808. Neste capítulo, procede-se à avaliação e otimização do desempenho catalítico deste compósito, sintetizado e caracterizado neste trabalho. Para além disso, o desempenho catalítico deste compósito foi ainda comparado com outros dois compósitos contendo o mesmo centro ativo EuW₁₀: EuW₁₀@ZIF-8 e EuW₁₀@UiO-66-NH₂. Estes dois últimos foram sintetizados e caracterizados previamente pelo grupo de investigação.

2.2.2.1. Desempenho Catalítico do Compósito EuW₁₀@MOF-808

Os ensaios catalíticos realizados com o compósito EuW₁₀@MOF-808, utilizaram condições reacionais semelhantes às avaliadas para o catalisador homogéneo EuW₁₀ (Secção 2.3.1.). De modo análogo ao catalisador homogéneo, foi também avaliado o efeito da natureza do solvente de extração, da quantidade de centro ativo e da quantidade de oxidante. As quantidades de catalisador heterogéneo a serem utilizadas, foram calculadas a partir dos resultados obtidos por ICP-OES, os quais revelaram que este compósito continha 11,5 µmol de POM por grama de compósito. Uma vez que o *loading* de POM era bastante reduzido, isso implicou o uso de uma massa de compósito bastante elevada. De forma a facilitar a difusão dos componentes no sistema de ODS, os estudos de ODS com o EuW₁₀@MOF-808 foram realizados maioritariamente com o uso de 0,3 µmol de centro ativo EuW₁₀.

2.2.2.1.1. Efeito da Natureza do Solvente de Extração

De forma a avaliar o efeito da natureza do solvente de extração (SE), foram mantidas as condições experimentais (0,3 µmol centro ativo, 750 µL OM, 750 µL SE, 75 µL H₂O₂, 70°C), variando-se apenas o solvente de extração. Os solventes testados foram os mesmo que nos estudos análogos do catalisador homogéneo: [BMIM]PF₆ e MeCN. Ao contrário do que se verificou com o POM, nenhum dos solventes de extração apresentou resultados significativamente superiores, tendo atingido apenas 85,4 % e 77,5 % de dessulfurização total, respetivamente, ao fim de 4 h (Figura 2.17). Pela análise dos resultados obtidos para cada espécie, é possível, uma vez mais, verificar a elevada seletividade do material para a remoção de DBT, cuja conversão atinge valores quase totais (98,9 % para [BMIM]PF₆ e 99,7 % para MeCN) após uma hora de reação.

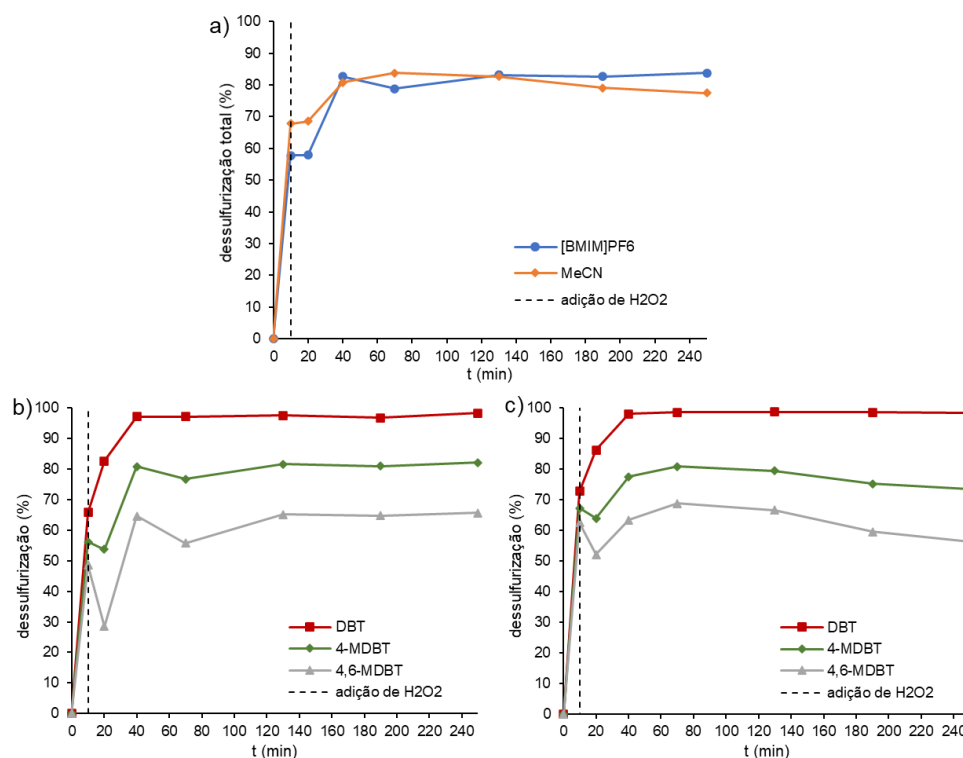


Figura 2.17. Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise heterogênea usando-se o EuW₁₀@MOF-808, a) comparando o solvente de extração: [BMIM]PF₆ (azul) e MeCN (laranja), e a dessulfurização de cada um dos componentes de enxofre no OM em b) utilizando-se o [BMIM]PF₆ e c) MeCN.

2.2.2.1.2. Efeito da Quantidade de Catalisador

O estudo do efeito da quantidade do catalisador na eficiência catalítica em processos de ODS decorreu sob os seguintes parâmetros reacionais: 750 μ L OM, 750 μ L [BMIM]PF₆, 150 μ L H₂O₂ e 70°C. Analisando os resultados apresentados na Figura 2.18, é possível verificar uma influência significativa da variação da quantidade do centro ativo entre 3 e 0,3 μ mol. Nas condições mencionadas, utilizando-se a menor quantidade de centro ativo é possível atingir-se uma dessulfurização quase completa (96,8 %) ao fim de um período de duas horas. No entanto, a quantidade superior de catalisador impede a dessulfurização total do OM, sendo apenas possível uma remoção considerável (92,2 %) do DBT após 6 horas. Esta dificuldade em remover os compostos refratários de enxofre do OM deve-se ao facto de ser necessária uma massa muito elevada de compósito para corresponder à quantidade de centro ativo de 3 μ mol. A quantidade excessiva de material no sistema de ODS pode saturar o meio reacional e impedir a difusão de substratos, dificultando a dessulfurização. Para além disso, é importante notar que para uma quantidade de centro ativo de 0,3 μ mol nestas condições, após 6 horas de reação, não foi possível atingir remoção completa de 4,6-MDBT (91,6 %). Apesar de ter sido possível dessulfurizar quase completamente o DBT (99,8 %) e 4-MDBT (99,1 %), o impedimento estereoquímico da molécula 4,6-MDBT e os parâmetros adotados impediram a dessulfurização total.

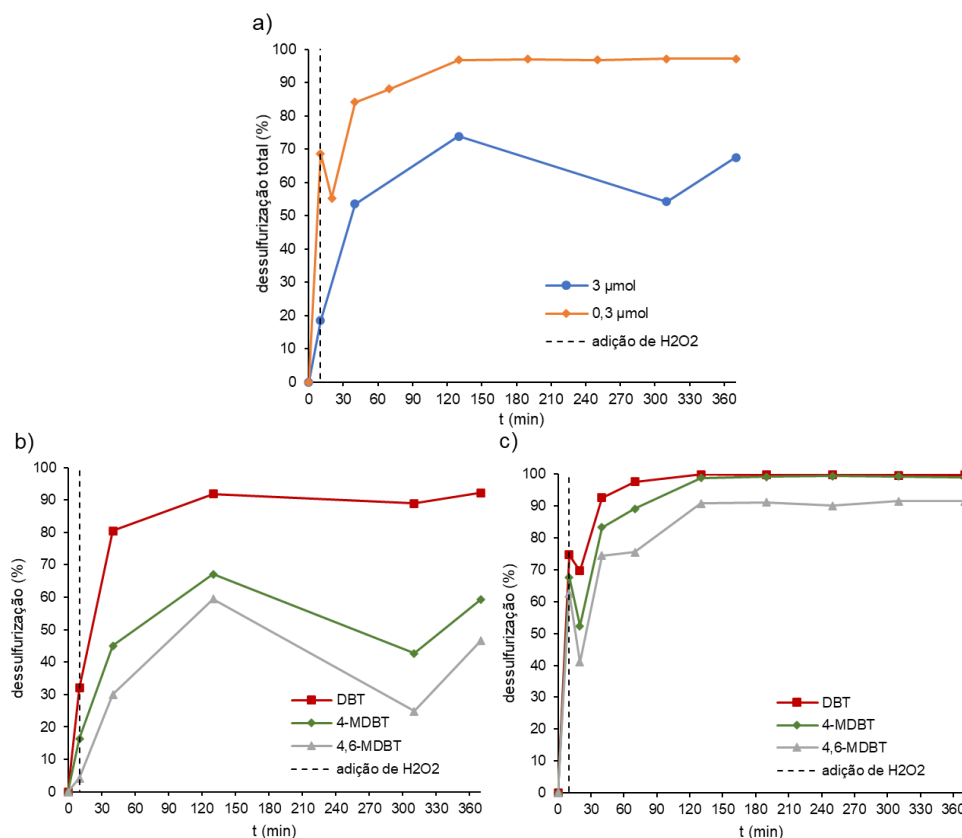


Figura 2.18. Perfis dessulfurização dos ensaios de catálise heterogênea usando o EuW₁₀@MOF-808, a) comparando a quantidade de centro ativo: 3 μmol (azul) e 0,3 μmol (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) 3 μmol e c) 0,3 μmol de centro ativo.

2.2.2.1.3. Efeito da Quantidade de H₂O₂

Na avaliação da influência da quantidade de oxidante no desempenho catalítico do EuW₁₀@MOF-808, selecionou-se três quantidades de H₂O₂: 75 μL, 100 μL e 150 μL, mantendo-se as condições reacionais experimentais (0,3 μmol centro ativo, 750 μL OM, 750 μL [BMIM]PF₆, 70°C). A variação da quantidade de H₂O₂ (Figura 2.19) demonstrou ter uma grande influência no desempenho catalítico no sistema, o qual aumenta com o aumento de volume de oxidante (85,4, 89,5 e 97,0 %, respetivamente). O melhor resultado obtido, resulta da utilização de 150 μL de H₂O₂, onde se regista uma remoção completa de DBT e 4-MDBT ao fim de duas horas (99,9 % e 98,9 %). De forma similar ao catalisador homogêneo, a quantidade de oxidante revelou ser um fator importante na eficiência do sistema ODS. Contudo, no caso do catalisador heterogêneo, a quantidade superior de oxidante utilizado permitiu ainda alcançar resultados mais elevados de dessulfurização.

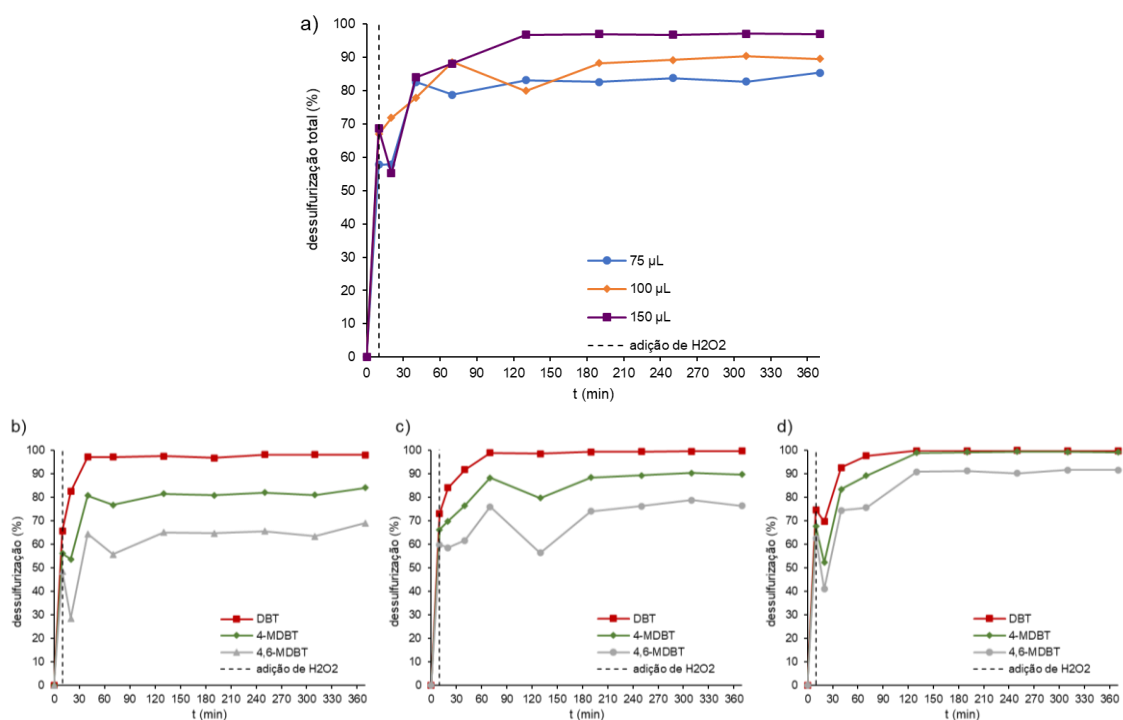


Figura 2.19. Perfis de dessulfurização dos ensaios de catálise heterogênea usando-se EuW₁₀@MOF-808, a) comparando-se a quantidade de H₂O₂: 75 µL (azul), 100 µL (laranja) e 150 µL (roxo), e a correspondente evolução da dessulfurização de cada composto de enxofre no OM com b) 75 µL, c) 100 µL e d) 150 µL de oxidante.

2.2.2.2. Desempenho Catalítico dos Compósitos $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$

Para além do compósito preparado neste trabalho $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$, também foi testado o desempenho catalítico de dois outros compósitos com base em EuW_{10} , cedidos pelo grupo de investigação: $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$. Os compósitos foram preparados por um método de impregnação, no qual duas soluções etanólicas do EuW_{10} e do suporte (ZIF-8 ou UiO-66-NH₂) foram agitadas durante 96 horas. Os materiais, após lavagem e isolamento, foram utilizados como catalisadores heterogéneos para o processo de ODS. Para o estudo do desempenho catalítico dos catalisadores heterogéneos $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$, aplicaram-se as seguintes condições experimentais 750 μL de OM, 750 μL de [BMIM]PF₆, 150 μL H₂O₂ (exceto quando mencionado), 3 μmol de centro ativo catalítico e 70°C. As quantidades de catalisador a serem utilizadas, de forma a obter-se 3 μmol de centro ativo EuW_{10} , foram calculadas a partir dos valores de *loading* deste POM presente nos compósitos (calculado por ICP-OES). Pelos valores registados na Tabela 2.2, é possível verificar que a quantidade de centro ativo encapsulado nos compósitos $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ é bastante superior quando comparado com o $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$.

Tabela 2.2. Quantidade de EuW_{10} presente em cada um dos compósitos: $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$, $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$.

<i>Loading</i> de POM	$\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$	$\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$	$\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$
mmol de POM / g material	0,0115	0,156	0,121

Para o estudo do desempenho catalítico dos catalisadores heterogéneos $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ e $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$, aplicaram-se as seguintes condições experimentais 750 μL de OM, 750 μL de [BMIM]PF₆, 150 μL H₂O₂ (exceto quando mencionado) e 70°C. Inicialmente, efetuaram-se estudos utilizando 3 μmol de centro ativo (Figura 2.20) e verificou-se que ambos os compósitos apresentavam excelentes resultados de dessulfurização em comparação ao compósito de MOF-808. Uma vez que os compósitos apresentavam uma maior quantidade de centro ativo EuW_{10} , a massa necessária foi muito menor, o que não causou um excesso de material sólido no sistema de ODS (ao contrário do que se verificou com o $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$). Para além disso, verifica-se ainda que o compósito $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ revelou a melhor performance catalítica, atingindo uma dessulfurização completa de 99,5 % após duas horas de reação. O catalisador $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ necessitou de 3 horas para atingir 99,1 % e 5 horas para 99,3 % de dessulfurização total.

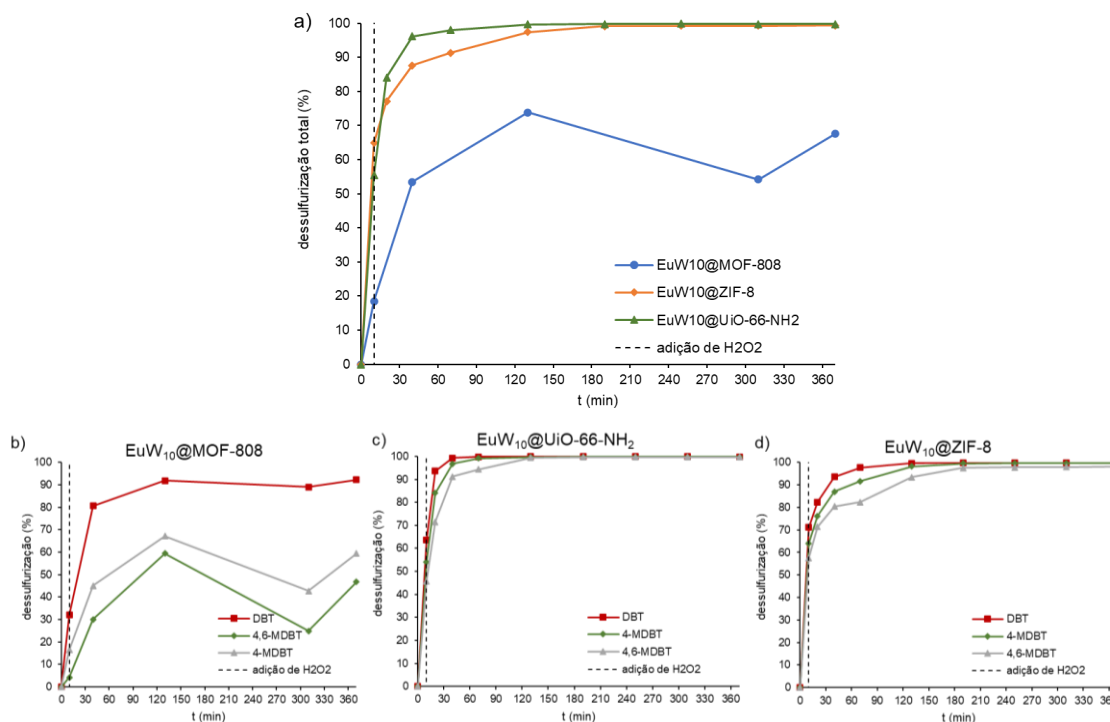


Figura 2.20. Perfis dessulfurização do OM, utilizando-se 3 μmol de centro ativo dos catalisadores heterogêneos usando a) $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$ (azul), $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ (verde) e $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ (laranja), e a correspondente evolução da dessulfurização para cada um dos componentes de enxofre no OM, para cada catalisador (b, c, d).

Após os estudos iniciais, optou-se por diminuir a quantidade de catalisador para 0,3 μmol de centro ativo para os compósitos (mantendo os restantes parâmetros 150 μL H_2O_2 , 750 μL de OM, 750 μL de $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 70 $^\circ\text{C}$). Os resultados estão apresentados na Figura 2.21, incluindo os resultados para o catalisador homogêneo EuW_{10} para efeitos de comparação. A análise dos gráficos permite concluir que o material $\text{EuW}_{10}\text{@ZIF-8}$ não apresentou um desempenho catalítico favorável nestas condições, com uma dessulfurização total de 79,1 % ao fim de 6 horas de reação. Já o compósito $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-66-NH}_2$ demonstrou um comportamento bastante semelhante ao do catalisador homogêneo, sendo que ao fim de 4 horas de reação registou uma dessulfurização total de 99,5 % com apenas 0,3 μmol de centro ativo. Assim, pode-se concluir que este material possui elevada atividade catalítica para o sistema de ODS em questão.

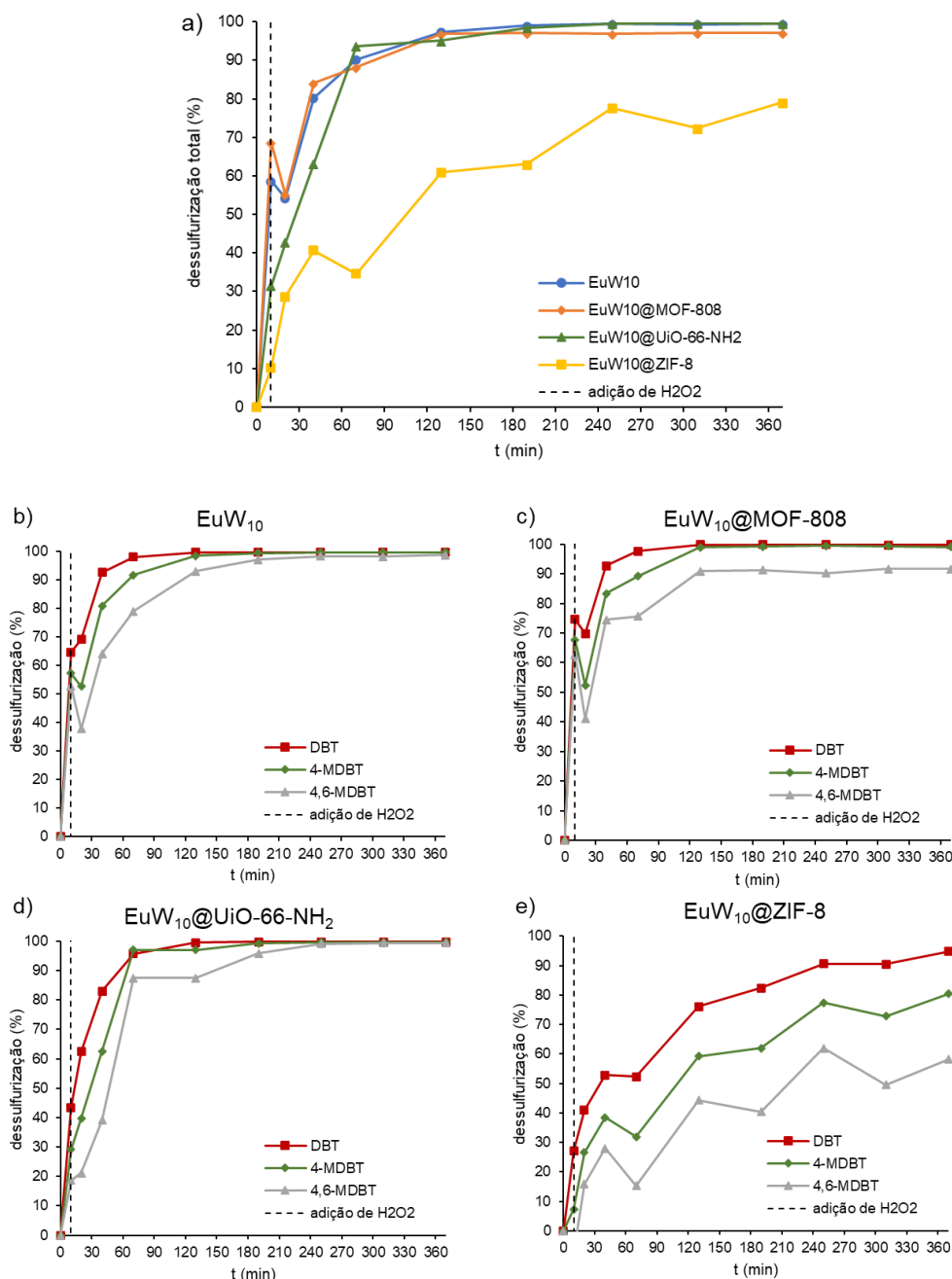


Figura 2.21. Perfis dessulfurização do OM, usando-se catalisadores heterogêneos com 0,3 μmol de centro ativo em reação a) comparando o POM EuW_{10} (azul) e os compostos $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ (laranja), $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ (verde) e $\text{EuW}_{10}@\text{ZIF-8}$ (amarelo), e a correspondente evolução da dessulfurização para cada um dos componentes de enxofre no OM, para cada catalisador.

Deste modo, decidiu-se testar o efeito da quantidade de oxidante sobre o desempenho catalítico do sistema de ODS. Reduzindo-se a quantidade de H_2O_2 para 75 μL , verificou-se pelos resultados na Figura 2.22, que o material $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ apresentava um desempenho catalítico semelhante ao catalisador homogêneo ao fim de duas horas (99,0% de dessulfurização conseguido com o composto e 99,3 % para o EuW_{10}). O resultado obtido pelo composto $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ foi, por sua vez, mais favorável do que o resultado do desempenho catalítico do $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ (83,2 %).

Uma vez que o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ revelou um desempenho catalítico tão interessante, procedeu-se à otimização da quantidade de centro ativo catalítico utilizando-se este catalisador heterogêneo. Na Figura 2.23 (a), é apresentado o efeito da quantidade de centro ativo no desempenho catalítico, obtido a partir de estudos sob as mesmas condições, usando-se 150 μL H_2O_2 (750 μL OM, 750 μL $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 70°C). Quando se diminui a quantidade de centro ativo de 3 para 0,3 μmol , a eficiência na dessulfurização diminuiu de quase completa (99,7 %) ao fim de duas horas para 95,1 %. Na presença de 0,3 μmol de centro ativo foram necessárias quatro horas de reação para alcançar dessulfurização completa do OM. De modo a determinar o efeito da quantidade de oxidante no desempenho catalítico do material, realizaram-se ensaios catalíticos usando 75 μL e 150 μL de H_2O_2 , mantendo as condições reacionais supramencionadas e a quantidade de centro ativo (0,3 μmol). Verificou-se que a atividade catalítica do compósito não beneficia com o aumento de oxidante de 75 μL para 150 μL , registrando-se uma dessulfurização total de 98,6 % e 95,1 % ao fim de duas horas e 99,3 % e 98,4 % ao fim de três horas, respectivamente.

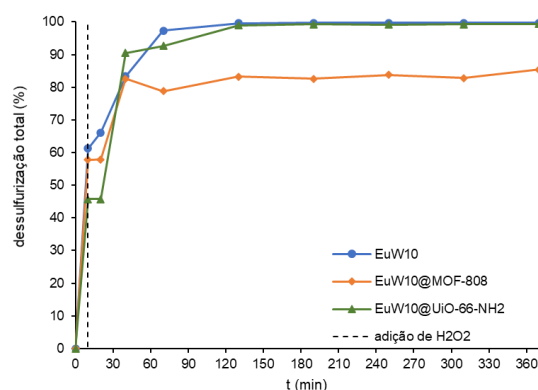


Figura 2.22. Perfis de dessulfurização do OM usando-se 0,3 μmol de centro ativo a) do catalisador homogêneo EuW_{10} (azul) e os compósitos $\text{EuW}_{10}@\text{MOF}-808$ (laranja) e $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ (verde), usando-se 75 μL de H_2O_2 ;

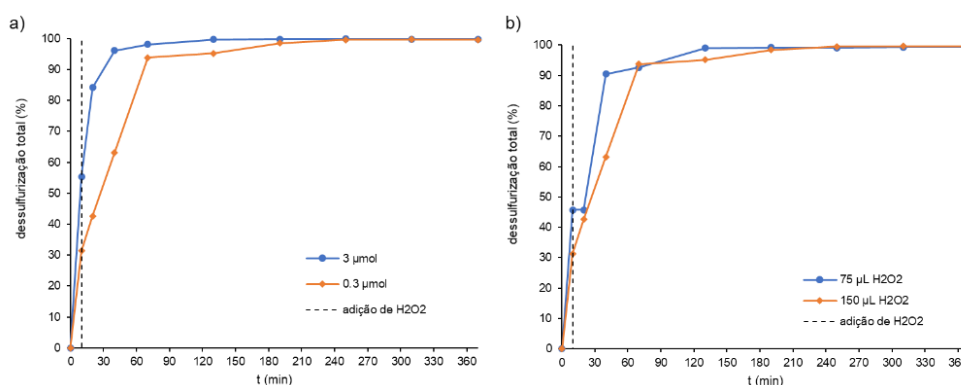


Figura 2.23. Perfis de dessulfurização do OM, com o catalisador heterogêneo $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ a) utilizando-se a quantidade de centro ativo de 3 μmol (azul) e 0,3 μmol (laranja); e b) a quantidade de H_2O_2 : 75 μL (azul) e 150 μL (laranja), para a mesma quantidade de catalisador (0,3 μmol).

2.2.2.3. Reutilização de $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$

Com o intuito de avaliar a capacidade de reutilização do catalisador com maior desempenho catalítico entre os catalisadores heterogêneos de EuW_{10} estudados, o material $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ foi testado em ciclos consecutivos de ODS. Nestes ensaios repetiu-se o procedimento de forma semelhante ao efetuado anteriormente com o catalisador homogêneo (Seção 2.2.1.4.). Tendo em conta os resultados obtidos na otimização do desempenho catalítico deste catalisador heterogêneo, as reações de reutilização decorreram sob as seguintes condições: 3 μmol de centro ativo, 750 μL de óleo modelo, 750 μL de líquido iónico, 75 μL de H_2O_2 , a 70°C (Figura 2.24).

Os resultados dos ciclos catalíticos após 6 horas de reação estão apresentados na Figura 2.25. Verifica-se uma tendência progressiva de diminuição de atividade catalítica do material ao longo dos três primeiros ciclos, com 99,4 % de dessulfurização no 1º ciclo, para 61,2 % de dessulfurização no 3º ciclo. Pela análise da remoção de cada componente de enxofre do OM (Figura 2.25 b), observa-se uma redução de capacidade de dessulfurização sobre os três compostos de forma equivalente, tendo em conta que o efeito é geralmente mais notório para as moléculas mais volumosas. A diminuição de atividade pode estar associada à lixiviação do centro ativo da estrutura do MOF para o meio reacional.

Para além disso, pela representação gráfica do perfil de dessulfurização para cada um dos ciclos de ODS durante 6 horas (Figura 2.25 c), percebe-se que também o passo da extração inicial (primeiros 10 min do processo) apresenta uma diminuição, desde 45,8 % no primeiro ciclo para 16,0 % no terceiro. Assim, perante estes resultados, pode-se assumir que a acumulação de produtos de oxidação (sulfonas e sulfóxidos) na fase do solvente de extração ($[\text{BMIM}]\text{PF}_6$) tenha contribuído para a saturação desta fase, diminuindo notoriamente a difusão dos produtos de enxofre do OM para o solvente de extração, bem como dificultando o acesso aos centros ativos do catalisador. De forma a contornar esta dificuldade, procedeu-se a estudos de reciclagem do material (em 2.2.2.5) onde se esperaria que a lavagem do material entre cada ciclo de ODS superasse os problemas de saturação do solvente de extração.



Figura 2.24. Imagem do reator após o terceiro ciclo de reutilização, usando-se o catalisador $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ (com 3 μmol de centro ativo) nas condições experimentais: 750 μL de $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 75 μL de H_2O_2 a 70 $^\circ\text{C}$.

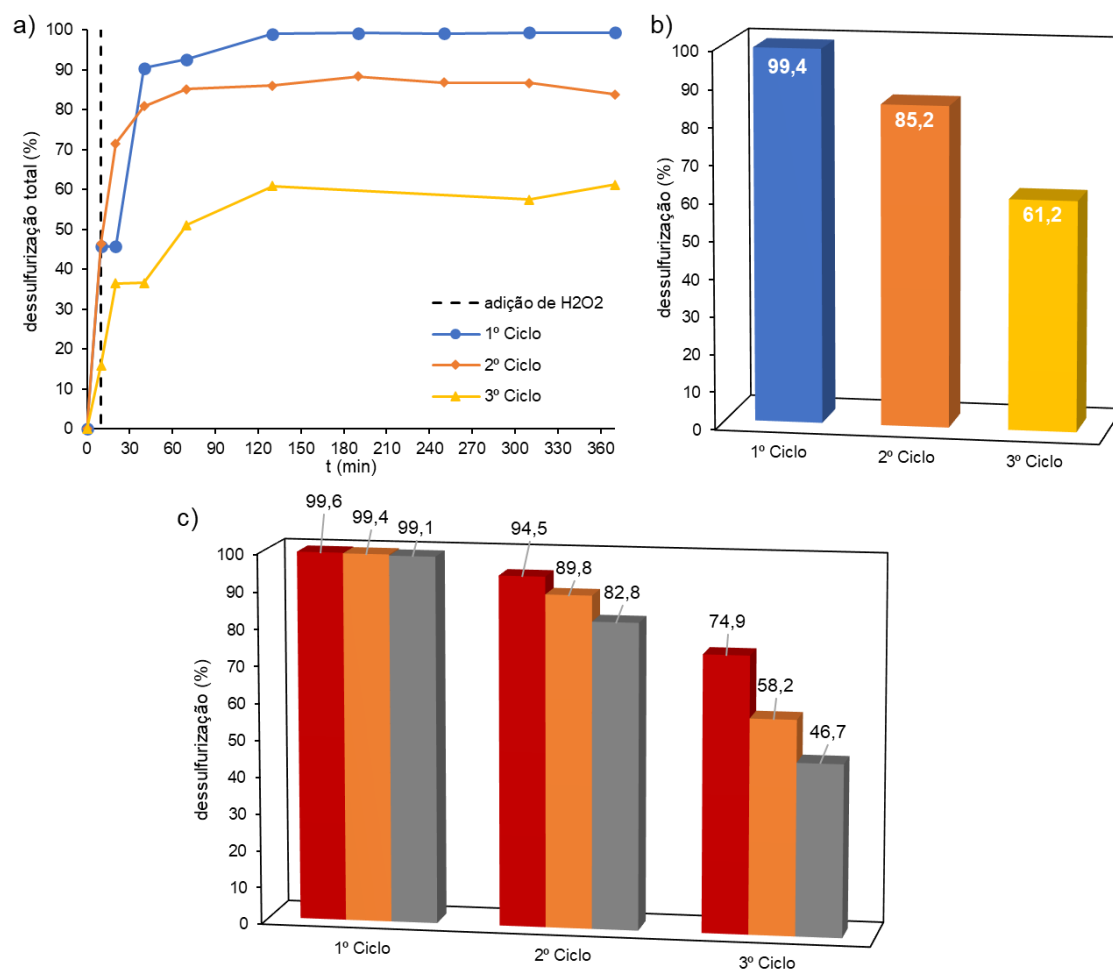


Figura 2.25. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS com o catalisador heterógeno $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ (contendo 3 μmol de centro ativo) durante 3 ciclos consecutivos de ODS: a) evolução de valores de dessulfurização totais ao longo de 6 h de reação, b) valores de dessulfurização totais após 6 horas para cada ciclo e de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento) no OM.

2.2.2.4. Estabilidade do Catalisador Eu@UiO-66-NH₂

Com o intuito de elucidar a diminuição de atividade catalítica na reutilização e as possíveis modificações na estrutura do catalisador, o material foi recuperado após o primeiro e o terceiro ciclo de reutilização e caracterizado por SEM-EDS. As micrografias e os espectros de EDS obtidos para os materiais recuperados estão representados na Figura 2.26. Os resultados para o material após um ciclo demonstram partículas de morfologia e dimensão próxima da descrita na literatura.¹⁵ Comparando com as imagens de SEM do material encontradas na literatura com as que se obteve após um ciclo de reutilização, verifica-se que a morfologia e a dimensão média foram mantidas, o que por sua vez, sugere a boa estabilidade do catalisador após um ciclo de reutilização. Após três ciclos de reutilização, o material revelou uma perda da regularidade das partículas do material e formação de agregados de dimensões maiores. O espectro de EDS antes da catálise identifica a presença de európio indicando a presença do POM na amostra. No entanto, o mesmo elemento não é detetado no material após 3 ciclos de reutilização, o que corrobora a hipótese de ocorrência de lixiviação do polioxometalato. Para além disso, foram detetados vários elementos que correspondem a impurezas, nomeadamente, fósforo e flúor provenientes do líquido iónico [BMIM]PF₆, utilizado como solvente de extração. Ouro e paládio, do revestimento aplicado para a análise, são detetados nos dois materiais. O elemento indicativo da presença do MOF, zircónio, também não é detetado nos dois materiais mas pode estar presente, apenas abaixo do limite de deteção.

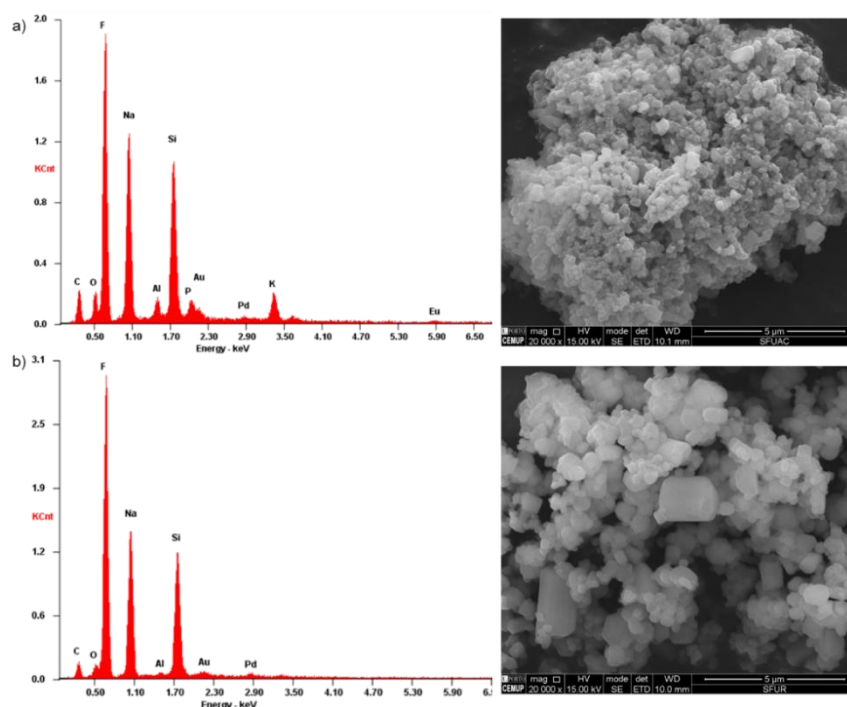


Figura 2.26. Micrografia obtida por SEM e espectro EDS para a amostra do material sólido EuW₁₀@UiO-66-NH₂ recuperado do sistema de ODS após a) o primeiro e b) o terceiro ciclo de reutilização.

2.2.2.5. Reciclagem de $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$

A reciclagem do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ decorreu da seguinte forma: após o primeiro ciclo de ODS, o óleo modelo dessulfurizado foi removido, o catalisador heterogéneo foi recuperado (através de isolamento por centrifugação e lavagem com MeCN) e seco por aquecimento (60°C) a pressão reduzida (175 mbar). O material seco foi então submetido numa nova reação, adaptando as condições reacionais à massa de material recuperado. Os parâmetros experimentais foram idênticos aos utilizados na reutilização: 3 μmol de centro ativo, 750 μL de OM, 750 μL de $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 75 μL H_2O_2 e 70°C . O procedimento experimental foi descrito em maior detalhe na Secção Experimental e encontra-se esquematizado na Figura 7.3. Os estudos de reciclagem decorreram durante três ciclos e revelam elevada atividade catalítica (Figura 2.27). Obtiveram-se valores de dessulfurização superiores a 98 % após 4 h, para os três ciclos de ODS. Assim, verifica-se que foi possível reciclar o catalisador, mantendo-se o seu desempenho catalítico por 3 ciclos de ODS.

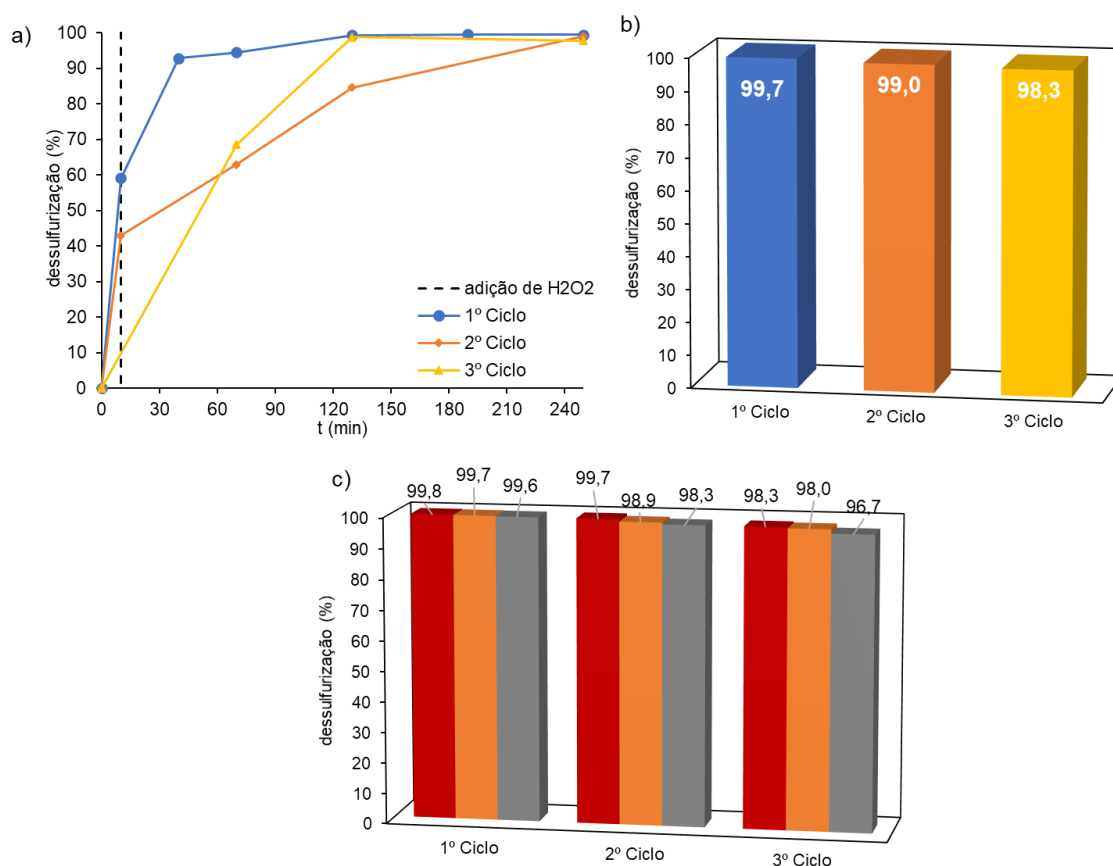


Figura 2.27. Resultados dos ensaios de reciclagem em ODS do catalisador $\text{EuW}_{10}@\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ (3 μmol) durante 3 ciclos consecutivos, sendo a) evolução valores de dessulfurização de cada ciclo ao longo de 4 horas de reação, b) valores de dessulfurização total e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) ao fim de 4 horas de reação.

2.3. Apreciações finais

O polioxometalato EuW_{10} provou ser um catalisador homogêneo com elevado potencial quando aplicado em ensaios catalíticos de ODS, mesmo usando quantidades tão reduzidas quanto $0,3 \mu\text{mol}$. Além disso, demonstrou ser um catalisador com capacidade de reutilização durante cinco ciclos consecutivos.

Com base nos resultados de caracterização, considera-se que a preparação do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ foi realizada com êxito. No entanto, a estratégia de síntese não correspondeu a uma elevada eficácia para incorporação de uma quantidade apreciável deste POM na estrutura do MOF-808. Em comparação com os compostos $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ e $\text{EuW}_{10}@\text{ZIF-8}$, o compósito de MOF-808 possui uma quantidade muito inferior de *loading* de EuW_{10} . Isto implicou uma dificuldade adicional, associada à elevada quantidade de massa do compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ presente no sistema ODS, de forma a comparar-se o desempenho catalítico dos três compostos, mantendo-se a mesma quantidade de centro ativo catalítico. Sob as mesmas condições experimentais, o desempenho catalítico teve a seguinte ordem: $\text{EuW}_{10} > \text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2 > \text{EuW}_{10}@\text{MOF-808} > \text{EuW}_{10}@\text{ZIF-8}$. Na verdade, o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{MOF-808}$ demonstrava uma excelente atividade mesmo utilizando-se $0,3 \mu\text{mol}$ de centro ativo e uma elevada quantidade de oxidante ($150 \mu\text{L}$). Já o compósito $\text{EuW}_{10}@\text{UiO-66-NH}_2$ revelou uma elevada atividade catalítica usando-se metade de oxidante ($75 \mu\text{L}$) e uma boa capacidade de ser reciclado.

As dimensões dos poros das estruturas dos vários MOFs parecem de facto ter alguma correlação com os resultados obtidos para o seu desempenho catalítico. De acordo com a literatura o tamanho do EuW_{10} é aproximadamente $9 \text{ \AA}$.⁶ Comparando-se este valor com as medidas de diâmetro interno e da janela dos poros de cada uma das estruturas dos MOFs, pode-se supor uma correlação entre estas dimensões e a atividade catalítica. O tamanho de diâmetro do poro ($11,6 \text{ \AA}$)¹⁶ do ZIF-8 permite confortavelmente a presença do POM no seu interior, mas a dimensão tão reduzida da janela do poro ($3,4 \text{ \AA}$)^{17, 18} pode impedir a acessibilidade dos substratos e do oxidante ao centro ativo. As dimensões superiores dos poros ($18 \text{ \AA}$) da estrutura do MOF-808 também permitem a encapsulação do EuW_{10} . No entanto, o tamanho da janela do poro ($14 \text{ \AA}$)^{11, 12} é consideravelmente superior ao tamanho do POM. Assim, pode ocorrer uma maior difusão de reagentes até ao centro ativo presente no interior do poro, mas pode igualmente ocorrer lixiviação deste centro ativo, devido ao tamanho superior da janela do poro. Já o UiO-66 possui uma medida de diâmetro de poro ($12 \text{ \AA}$) adequada ao POM e um diâmetro de janela ($6 \text{ \AA}$) ligeiramente inferior, o que aponta para uma boa capacidade de evitar a lixiviação do POM e ainda garantir a acessibilidade à espécie

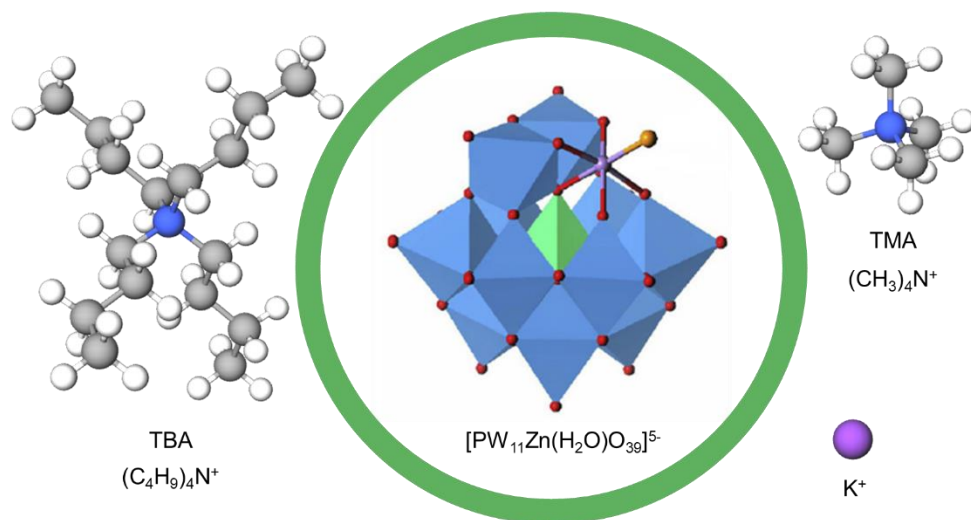
ativa.¹⁹ Para além disso, a presença do grupo funcional $-NH_2$ pode contribuir para a estabilização do POM na estrutura deste MOF. Cao et al. estudaram o efeito do tamanho da janela do MOF no desempenho catalítico de POM@MOFs em sistemas de ODS. O UiO-66 e o ZIF-8 foram dois dos suportes selecionados e observaram a mesma tendência de aumento atividade catalítica com o aumento da dimensão da janela dos poros, que por sua vez facilitava a difusão dos substratos.²⁰

2.4. Referências Bibliográficas

1. S. C. Fernandes, A. Viana, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5**, 4032–4040.
2. B. H. Park, Y. Jung and S. Kim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, **31**, 1931-1938.
3. C. Ardila-Suárez, A. M. Díaz-Lasprilla, L. A. Díaz-Vaca, P. B. Balbuena, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 3014-3030.
4. K. Xuan, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao and F. Xiao, *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40**, 553-566.
5. Z. Wang, R. Zhang, Y. Ma, A. Peng, H. Fu and J. Yao, *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**, 271-277.
6. W. Salomon, A. Dolbecq, C. Roch-Marchal, G. Paille, R. Dessapt, P. Mialane and H. Serier-Brault, *Frontiers in Chemistry*, 2018, **6**, 1-8.
7. M. Sugeta and T. Yamase, *Crystal Structure and Luminescence Site of Na₉[EuW₁₀O₃₆]·32H₂O*, 1993, **66**, 444-449.
8. H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 4369-4381.
9. J. E. Efome, D. Rana, T. Matsuura and C. Q. Lan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 18619-18629.
10. L. Ullah, G. Zhao, Z. Xu, H. He, M. Usman and S. Zhang, *Science China Chemistry*, 2018, **61**, 402-411.
11. J. Jiang, F. Gándara, Y.-B. Zhang, K. Na, O. M. Yaghi and W. G. Klemperer, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 12844-12847.
12. Z.-J. Lin, H.-Q. Zheng, J. Chen, W.-E. Zhuang, Y.-X. Lin, J.-W. Su, Y.-B. Huang and R. Cao, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 13009-13019.
13. F. Mirante, L. Dias, M. Silva, S. O. Ribeiro, M. C. Corvo, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Catalysis Communications*, 2018, **104**, 1-8.
14. J. Qiu, G. Wang, D. Zeng, Y. Tang, M. Wang and Y. Li, *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**, 1538-1542.
15. R. G. Faria, D. Julião, S. S. Balula and L. Cunha-Silva, *Compounds*, 2021, **1**, 3-14.
16. C. L. Hobday, C. H. Woodall, M. J. Lennox, M. Frost, K. Kamenev, T. Düren, C. A. Morrison and S. A. Moggach, *Nature Communications*, 2018, **9**, 1-9.

17. K. S. Park, Z. Ni, A. P. Côté, J. Y. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, **103**, 10186-10191.
18. J. Sun, S. Abednatanzi, P. Van Der Voort, Y.-Y. Liu and K. Leus, *Catalysts*, 2020, **10**, 1-31.
19. S. Chavan, J. G. Vitillo, D. Gianolio, O. Zavorotynska, B. Civalieri, S. Jakobsen, M. H. Nilsen, L. Valenzano, C. Lamberti, K. P. Lillerud and S. Bordiga, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, **14**, 1614-1626.
20. X.-S. Wang, L. Li, J. Liang, Y.-B. Huang and R. Cao, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 971-979.

3. Sais de PW_{11}Zn



3.1. Síntese e Caracterização dos vários derivados de $PW_{11}Zn$

Os polioxometalatos substituídos com metais de transição (metais de transição que substituem um átomo adenda) demonstram eficiência catalítica em reações de oxidação com peróxido de hidrogénio ou oxigénio molecular, especialmente heteropoliácidos monossustituídos do tipo Keggin $[XW_{11}M(L)O_{39}]^{n-}$ ($X = P, Si, B, M =$ metal que substituiu o átomo adenda, $L =$ ligando como H_2O, NH_2 , etc.), coordenados com um metal da primeira série de transição, M^{m+} .¹⁻³ Por exemplo, o polioxometalato substituído por zinco, $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$ (daqui em frente abreviado como $PW_{11}Zn$) revelou ser um catalisador homogéneo muito promissor em ODS.⁴ Em alguns estudos, o contra-catião é alterado de forma a adaptar a solubilidade dos sais de POM. A partir de catiões de metais alcalinos, como Na^+ , K^+ ou NH_4^+ , aumenta-se a solubilidade dos POMs em solventes aquosos. Para solventes não aquosos, recorre-se, por exemplo, a catiões alquilamónio, como tetrabutilamónio (TBA) e tetrametilamónio (TMA), cujas estruturas são clarificadas na Figura 3.1.⁵

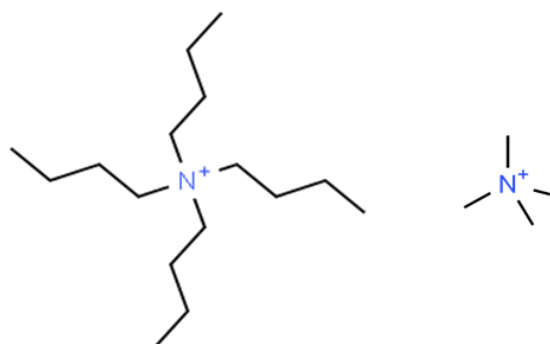
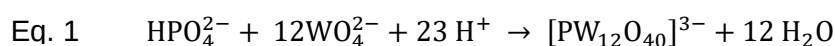


Figura 3.1. À esquerda ião de tetrabutilamónio (TBA) e à direita tetrametilamónio (TMA).

Neste trabalho, preparou-se o polioxometalato de um sal de potássio ($K_5[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 10 H_2O$ ($KPW_{11}Zn$) e a partir deste foram preparados dois sais com catião orgânico para o mesmo $PW_{11}Zn$: $[TBA]PW_{11}Zn$ ($((N(C_4H_9)_4)H)[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}] \cdot 3H_2O$) e $[TMA]PW_{11}Zn$ ($((N(CH_3)_4)_2H_3[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]) \cdot nH_2O$).

O polioxometalato monossustituído $KPW_{11}Zn$ foi obtido por acidificação controlada.^{4, 5} Primeiramente, dissolve-se o oxoanião (WO_4^{2-}) e uma espécie contendo o heteroátomo principal (HPO_4^{2-}) numa solução aquosa a pH alcalino. A perda de água leva à condensação e formação da ligação $M-O-M$, originando uma estrutura com 12 átomos adenda de tungsténio à volta do átomo de fósforo central, como se demonstra na Equação 1.



O pH da solução aquosa contendo o anião de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ é diminuído para valores entre 4.7-5.0 de forma a gerar o anião monolacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$. Após a adição e dissolução completa do catião metálico Zn^{2+} , obteve-se o monossubstituído $PW_{11}Zn$ e é de novo acertado o pH para valores no mesmo intervalo. Por fim, para que ocorresse a precipitação do material $KPW_{11}Zn$, adicionou-se o agente precipitante KCl em excesso. Durante a síntese, o controlo do pH ácido é de extrema importância para garantir a estabilidade da estrutura monolacunar. A pH inferior a 2, o anião monossubstituído pode retornar à estrutura de Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ e a pH superior a 9, ocorre a decomposição do POM nas espécies iniciais WO_4^{2-} e HPO_4^{2-} .^{2, 6} A caracterização dos POMs de $PW_{11}Zn$ recorreu às seguintes técnicas: RMN de líquidos de ^{31}P , espectroscopia vibracional FTIR, análise elementar de C, N e H, e termogravimetria.

3.1.1. FTIR - Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Os espectros de absorção de infravermelhos de POMs do tipo Keggin de tungsténio apresentam bandas características na região entre 600 e 1200 cm^{-1} , associadas às vibrações de estiramento assimétrico $\nu_{as}(X-O_a)$, $\nu_{as}(W=O_d)$, $\nu_{as}(W-O_b-W)$ e $\nu_{as}(W-O_b-W)$.^{2, 7} Na Figura 3.2, estão expostos os espectros de FTIR dos vários sais preparados com o POM $PW_{11}Zn$ onde se verifica a presença das bandas que lhes são características. A atribuição das bandas e a comparação com os valores da literatura estão apresentados na Tabela 3.1. A inexistência de registos da síntese e caracterização do composto $[TMA]PW_{11}Zn$ impede a comparação com estudos reportados na literatura.

Pela análise na Figura 3.2., verifica-se a semelhança entre os espectros do sal de potássio e dos dois sais quaternários de amónio do $PW_{11}Zn$, o que confirma que a estrutura do anião $PW_{11}Zn$ não foi alterada após adição dos contra-catiões. A presença dos iões quaternários de amónio foi confirmada pela presença das bandas características a 2960, 2935, 2873, 1485 e 1381 cm^{-1} .⁴ Para além disso também se verificou a presença de águas de coordenação e cristalização pelas bandas a 1700 cm^{-1} e à volta de 3500 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de deformação angular e estiramento assimétrico da ligação O-H, respetivamente.^{4, 8}

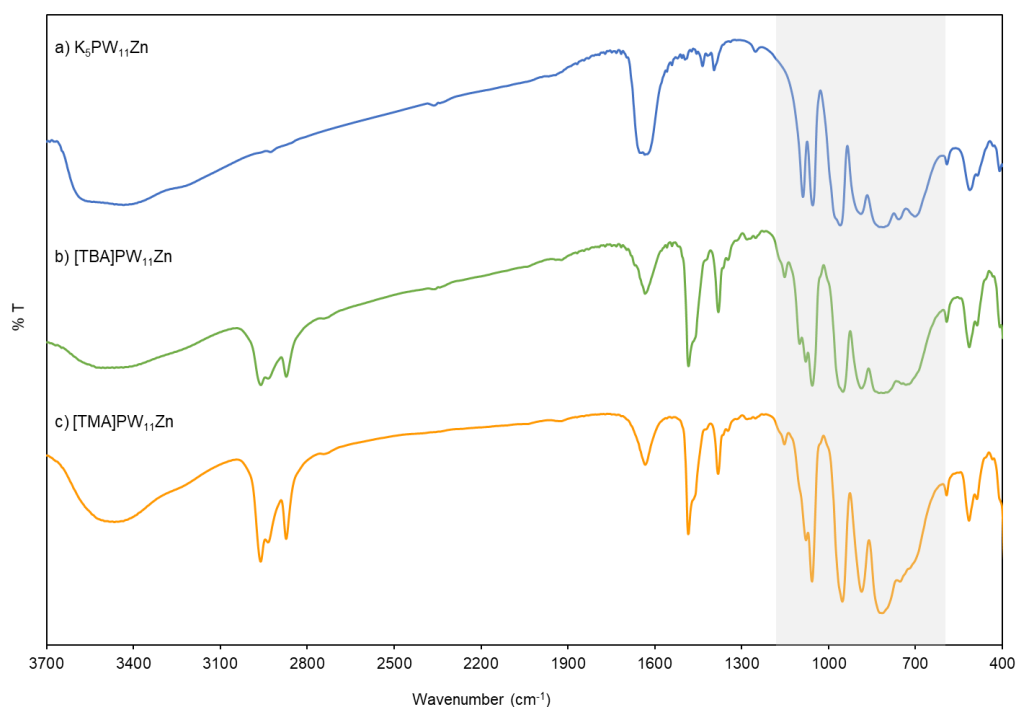


Figura 3.2. Espectros de FTIR dos diferentes sais do $PW_{11}Zn$ na forma de sais de a) potássio, b) TBA e c) TMA.

Tabela 3.1. Registo das bandas de absorção características ao anião $PW_{11}Zn$ (ν_{exp} – valores experimentais, ν_{lit} – valores da literatura).⁴

ν (modos de estiramento)	KPW ₁₁ Zn		[TBA]PW ₁₁ Zn		[TMA]PW ₁₁ Zn
	ν_{exp} (cm ⁻¹)	ν_{lit}^* (cm ⁻¹)	ν_{exp} (cm ⁻¹)	ν_{lit}^* (cm ⁻¹)	ν_{exp} (cm ⁻¹)
ν_{as} (P–O _a)	1050	1055	1057	1054	1057
ν_{as} (W=O _d)	956	953	951	952	953
ν_{as} (W–O _b –W)	886	889	887	884	885
ν_{as} (W–O _c –W)	800	818	812	802	814

3.1.2. RMN – Ressonância Magnética Nuclear

A técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) permite a identificação do polioxometalato pelo valor do desvio químico característico para o heteroátomo primário fósforo. Os espectros de RMN de ^{31}P foram traçados para o polioxometalato KPW₁₁Zn em água deuterada (D₂O) e para os sais de amónio em acetoneitrilo deuterado (CD₃CN). Na Figura 3.3., estão apresentados os espectros e os valores de desvio químicos obtidos, que vão de encontro ao reportado na literatura, como se demonstra na Tabela 3.2.⁸ O valor do desvio químico experimental do [TMA]PW₁₁Zn não pode ser comparado com a literatura, uma vez que não à registo deste.

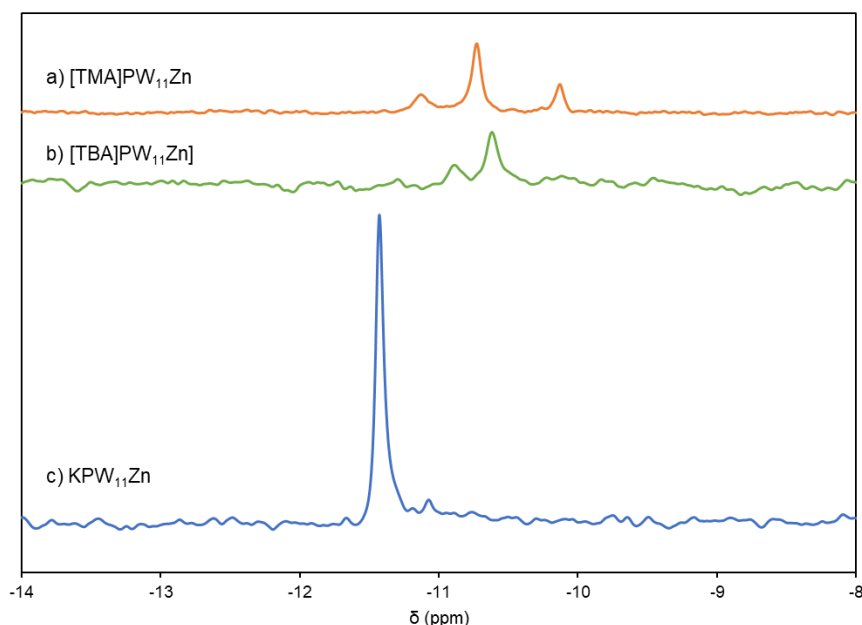


Figura 3.3. Espectro ^{31}P RMN de a) $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e b) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ em CD_3CN , e c) KPW_{11}Zn em D_2O .

Tabela 3.2. Registo dos valores experimentais de desvio químico para os sais do PW_{11}Zn e comparação com os valores encontrados na literatura.⁴

Composto	Desvio Químico, δ (ppm)	
	Experimental	Literatura ⁴
KPW_{11}Zn	-11,4	-11,41
$[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$	-10,6	-10,65
$[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$	-10,7	—

3.1.3. TGA – Termogravimetria

A análise termogravimétrica permite avaliar a estabilidade térmica dos compostos e identificar e quantificar a presença de moléculas de água de hidratação e de coordenação (ligando). Na Figura 3.4, estão apresentados os termogramas onde se visualiza a perda de massa em percentagem, num intervalo de temperaturas entre 37.5 °C e 800 °C, para KPW_{11}Zn ($\text{K}_5[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) e $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ ($(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4)_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). A primeira perda de massa até 200 °C é associada à perda de moléculas de água adsorvidas e de coordenação, formando-se após esta temperatura uma estrutura do polioxometalato anidro. Entre 200 °C e 500 °C ocorre a segunda perda de massa, que corresponde ao ião TBA^+ presente. A última perda de massa, a partir de 525 °C, aproximadamente, provém da decomposição da estrutura do polioxometalato PW_{11}Zn , resultando numa mistura de óxidos (de fósforo e do metal de transição).^{9, 10} De acordo com os termogramas, os compostos sofrem perdas de água de 5,09 % e 1,97 % (avaliando pela percentagem perdida a 200 °C), o

que equivale a 10 e 3 moléculas de água (sendo uma de coordenação e as restantes de hidratação) para KPW_{11}Zn e $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$, respetivamente.

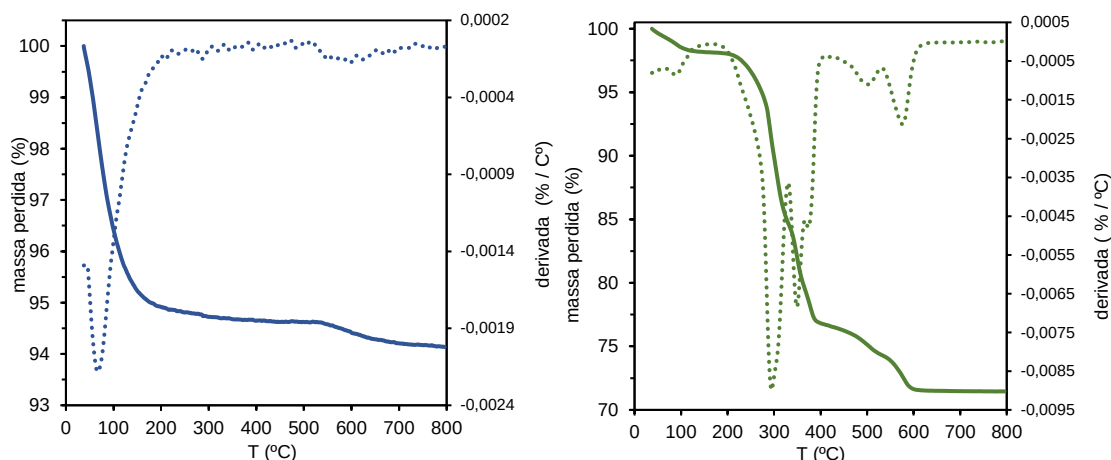


Figura 3.4. Curvas TGA e DTG (a pontilhado) de a) KPW_{11}Zn e b) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$.

3.1.4. Análise Elementar

A análise elemental permite quantificar a composição dos materiais. A comparação dos resultados da análise elemental e da perda de massa obtida por TGA permite confirmar a fórmula molecular dos POMs de PW_{11}Zn . As percentagens dos elementos, presentes no sal de potássio e nos dois sais de amónio, obtidas experimentalmente pela técnica e as percentagens calculadas a partir da fórmula molecular dos compostos são apresentadas na Tabela 3.3. Notoriamente, o composto $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ deveria não estar seco e conter algum solvente com os elementos C e H, devido aos valores experimentais tão elevados, comparados com os possíveis teóricos. A fórmula molecular proposta para este último composto teve por base o resultado experimental obtido para o N. De qualquer forma, estes resultados deveriam ser repetidos, com o composto mais seco.

Tabela 3.3. Resultados da análise elemental de N, C e H e valores teóricos (entre parênteses) calculados segundo a fórmula molecular.

Amostra	Fórmula Molecular	Análise Elemental		
		N (%)	C (%)	H (%)
KPW_{11}Zn	$\text{K}_5[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{39}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	– (–)	0,124 (–)	0,761 (0,700)
$[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$	$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{39}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1,396 (1,480)	19,824 (20,300)	3,937 (4,070)
$[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$	$((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_{39}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$	1,056 (0,962)	19,499 (3,300)	3,720 (1,004)

3.2. Desempenho Catalítico dos Polioxometalatos $PW_{11}Zn$

Nesta secção do trabalho, foi avaliado o desempenho catalítico dos polioxometalatos derivados de $PW_{11}Zn$ como catalisadores homogêneos. Os ensaios catalíticos utilizaram um óleo modelo (OM) contendo: DBT (dibenzotiofeno), 4-MDBT (4-metildibenzotiofeno) e 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) em decano com uma concentração total de enxofre de 1500 ppm (descrita em detalhe na Secção Experimental em Capítulo 7). Os estudos realizaram-se na presença de um solvente de extração com uma razão de 1:1 com o OM (750 μ L de cada) e do oxidante H_2O_2 em quantidade variadas. As reações decorreram em duas etapas principais: extração inicial e passo catalítico. No passo inicial, os compostos de enxofre (não oxidados) presentes no óleo modelo são extraídos para a fase do solvente de extração durante 10 minutos, a determinada temperatura. Após este tempo, foi adicionado o oxidante de modo a oxidar os compostos para sulfonas e/ou sulfóxidos, o que incentiva uma transferência contínua dos compostos de enxofre para a fase de extração.¹¹⁻¹³

Neste trabalho foram testados vários solventes de extração: acetonitrilo (MeCN), polietilenoglicol (PEG-200), metanol (MeOH) e etanol (EtOH). A escolha do solvente é imperativa para o sucesso do processo de ODS, o que implica ter em conta vários fatores tais como, seletividade, recuperabilidade, insolubilidade com o óleo modelo.^{12, 14} Também é importante ter em conta o ponto de vista industrial que procura diminuir os custos e a corrosão dos equipamentos.^{13, 15} Apesar de solventes com elevada polaridade serem vantajosos pela afinidade com os compostos oxidados, uma seleção baseada apenas nesta propriedade não é suficiente. A elevada volatilidade, isto é, um baixo ponto de ebulição, garante um menor consumo energético na recuperação do solvente por destilação, o que é favorável em termos de *scale-up*. Contudo, o ponto de ebulição não deve ser muito inferior à temperatura reacional para evitar perdas. A baixa viscosidade também é vantajosa industrialmente porque a transferência de calor é maior, logo, menor a energia necessária para atingir a temperatura do processo.^{11, 16, 17} Apesar dos líquidos iónicos serem considerados solventes verdes e de ser possível obter excelentes resultados em estudos de ODS usando-os como solventes de extração, o processo da sua síntese é complexo e dispendioso.^{18, 19} De forma que neste Capítulo, optou-se por investigar o empenho de solventes como PEG-200 e álcoois, cujas propriedades se encontram registadas na Tabela 3.4. O PEG-200, também considerado “verde”, inibe a corrosão dos equipamentos, é obtido facilmente e a baixo custo e possui baixa viscosidade. Contudo, na literatura ainda não se encontram muitos estudos bem-sucedidos usando este solvente em ODS.¹⁷⁻¹⁹ O metanol é um solvente cujo processo de síntese é relativamente simples. Já demonstrou contribuir para uma elevada

atividade catalítica em estudos de oxidação anteriores.^{11, 12, 17, 20} Possui também uma viscosidade e um ponto de ebulição inferior aos do líquido iónico [BMIM]PF₆. Para avaliar e melhorar o desempenho catalítico dos vários sais do polioxometalato PW₁₁Zn, realizaram-se estudos de ODS com estes últimos, modificando-se também o solvente de extração.

Tabela 3.4. Propriedades dos solventes de extração aplicados.

Solvente de Extração	Ponto de ebulição (°C)	Densidade (kg·m ⁻³)	Viscosidade a 20 °C (mPa·s)
[BMIM]PF ₆	> 340,0°C	1372,7	272,1 (25°C)
Acetonitrilo	81,6	786	0,37
Metanol	64,7	792	0,59
Etanol	81,6	789	1,07
PEG-200	> 150 °C	1124	~ 60
DMF	153	950	0,92

3.2.1. Efeito do Contra-catião

Os vários sais do PW₁₁Zn possuem como catiões: potássio (KPW₁₁Zn), tetrabutylamónio ([TBA]PW₁₁Zn) e tetrametilamónio ([TMA]PW₁₁Zn). Estes foram aplicados como catalisadores homogêneos num sistema bifásico com 750 µL de OM : 750 µL de MeCN, 9 µmol de catalisador e 50 µL de H₂O₂ a 70 °C. Na Figura 3.5 estão expostos os resultados de dessulfurização obtidos usando os três catalisadores e a concentração de cada espécie de enxofre no OM ao longo do processo de ODS com cada um dos catalisadores. Os resultados demonstram que os três catalisadores apresentam uma elevada atividade catalítica, em particular, o KPW₁₁Zn que apresentou uma dessulfurização total de 99,8 % após 2 horas de reação, sendo que cada composto de enxofre foi completamente removido neste intervalo de tempo. Apesar da extração inicial na presença do catalisador [TMA]PW₁₁Zn ter sido a menor entre os três, ao fim de duas horas ocorreu uma dessulfurização de 90,9 % do OM e atingiu-se uma dessulfurização completa (99,7 %) após 4 horas de reação. A atividade catalítica observada para o catalisador ([TBA]PW₁₁Zn foi ligeiramente inferior, apresentando este uma dessulfurização de 91,2 % e 95,8 % após 2 horas e 4 horas, respetivamente. Este resultado deve-se maioritariamente ao facto de não ter sido possível remover totalmente 4,6-MDBT, que apenas atingiu 88 % de dessulfurização ao fim de 4h. Embora o [TBA]PW₁₁Zn não tenha sido um catalisador eficaz na remoção dos compostos mais volumosos de enxofre, ao fim de duas horas já se tinha removido 97,3 % de DBT. O catalisador de tetrametilamónio [TMA]PW₁₁Zn também apresentou a mesma

difficuldade, mas foi capaz de remover completamente os três compostos de enxofre ao fim de quatro horas.

Para todos os sistemas homogêneos estudados, é importante notar a ocorrência de uma diminuição da dessulfurização após os 10 minutos da extração inicial, o que está associado à introdução de água pela adição do oxidante aquoso H_2O_2 . No entanto, pode ocorrer a precipitação de sulfonas pela presença de água no sistema.²¹ A partir da análise feita dos resultados do presente trabalho, verifica-se uma tendência crescente de dessulfurização na ordem: $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn} < [\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn} < \text{KPW}_{11}\text{Zn}$. No entanto esta diferença só é significativa durante as primeiras 4 horas. Após este tempo, apenas o catalisador $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ apresenta uma atividade ligeiramente inferior. Assim, é possível inferir a existência de uma influência do contra-catião e do tamanho da cadeia hidrocarbonada sobre a dessulfurização do OM durante as primeiras horas de reação. A reatividade do catalisador diminui com o aumento do tamanho do contra-catião, o que é uma tendência contrária àquela que se encontra por vezes descrito na literatura.^{7, 22}

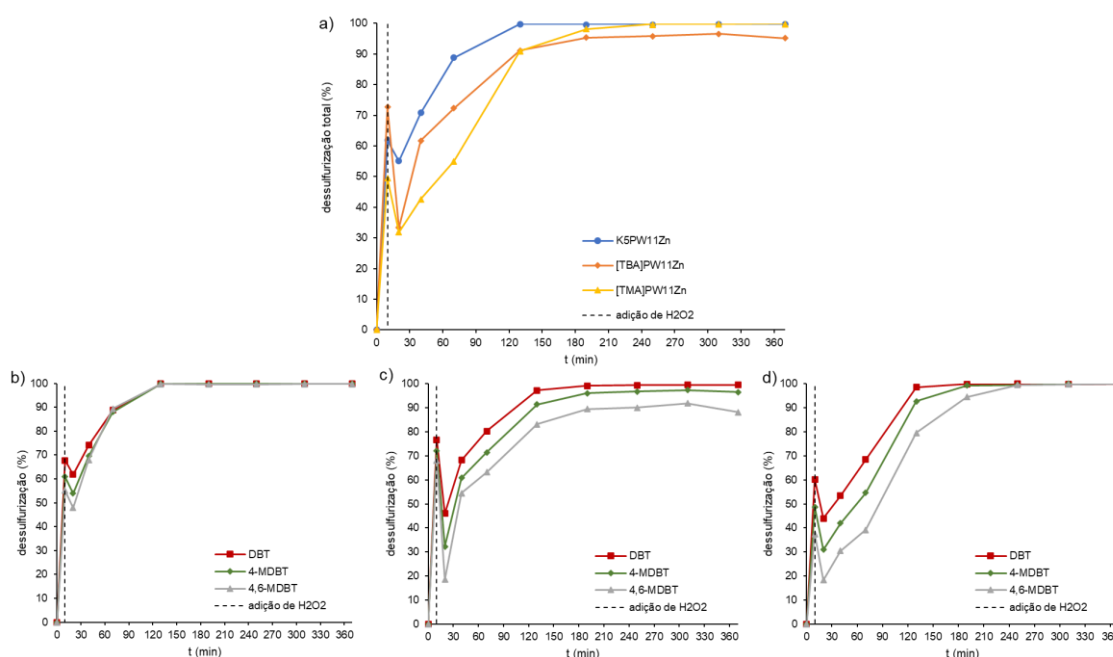


Figura 3.5. Perfis de dessulfurização do OM em ensaios de catálise homogênea em MeCN, usando o PW_{11}Zn como centro ativo: a) KPW_{11}Zn (azul), $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ (laranja) e $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ (amarelo), e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) KPW_{11}Zn , c) $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e d) $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$.

A literatura descreve maioritariamente uma tendência de $\text{K} < \text{TBA}$, onde o aumento da cadeia aumenta a atividade catalítica.²³ Os sais quaternários de amónio são considerados agentes estabilizantes dos compostos de enxofre, impulsionando a transferência do oxidante para a fase do óleo modelo.²²⁻²⁴ Para além disso, o aumento da densidade eletrónica em torno do átomo dador de eletrões também tem um efeito positivo sobre a atividade catalítica do heteropolianião.²⁴ No entanto, Lü et al. realizaram

estudos de dessulfurização de gasóleo usando um catalisador do tipo Anderson $\text{RNiMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6$, sendo R diversos catiões quaternários de amónio com diferentes cadeias alquila.²⁵ Sugeriram um mecanismo para a oxidação de DBT num sistema bifásico de óleo modelo:[BMIM]PF₆ (Figura 3.6) com o intuito de elucidar o processo reacional com catiões quaternários. Neste estudo, concluíram que cadeias menores resultavam numa dessulfurização mais elevada e atribuíram este comportamento à diminuição de impedimento estereoquímico.²⁶ No presente trabalho, pode-se sugerir que o aumento do tamanho das cadeias nos sais de amónio possa ter prejudicado o contato entre os reagentes, implicando que o impedimento estereoquímico teria uma influência maior que a densidade de carga neste sistema em particular.

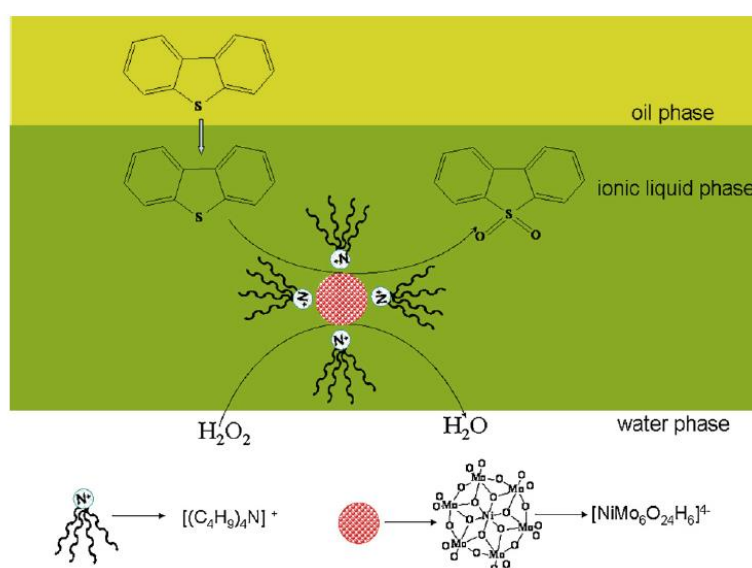


Figura 3.6. Mecanismo proposto para reações de oxidação de DBT por catalisadores cujos contra catiões são sais quaternários de amónio.²⁵

3.2.2. Solventes de Extração

Os vários sais de PW_{11}Zn foram estudados em ODS na presença de outros solventes de extração para além do acetonitrilo, utilizando-se, por exemplo, PEG-200 e metanol. Os estudos dos vários solventes de extração foram realizados com o intuito de encontrar um solvente mais sustentável, mas mantendo-se um bom desempenho catalítico. Nesse sentido, variaram-se condições como a temperatura e a quantidade de oxidante. Na Figura 3.7, estão apresentados os resultados de ensaios catalíticos, avaliando-se o efeito da temperatura onde se utilizaram-se 9 μmol do catalisador $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e 50 μL de oxidante. Nestes estudos testou-se a temperatura de 50 °C e 70 °C. No entanto, para estes últimos sistemas apenas ocorreu dessulfurização extrativa, uma vez que após a adição do oxidante e 4 horas de reação a dessulfurização não aumentou.

Também foi testado o aumento da quantidade de oxidante de 50 μL para 150 μL de oxidante em ensaios catalíticos usando-se 9 μmol de $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ a 50 $^{\circ}\text{C}$. Os resultados obtidos também para estes sistemas melhoraram a eficiência de dessulfurização após o passo da extração inicial, ou seja, nestes sistemas o catalisador não promoveu a ocorrência de oxidação de compostos de enxofre.

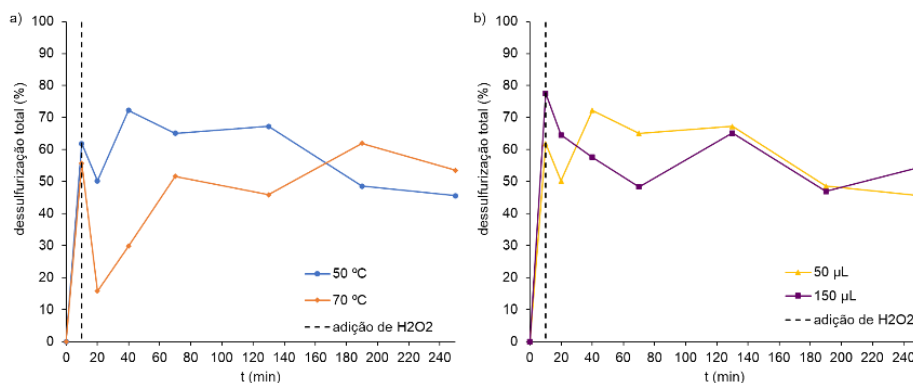


Figura 3.7. Perfis de dessulfurização do OM, catalisada por $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$, utilizando-se como solvente o PEG-200, a) comparando temperaturas reacionais: 50 $^{\circ}\text{C}$ (azul) e 70 $^{\circ}\text{C}$ (laranja); e b) comparando quantidades de oxidante: 50 μL (amarelo) e 150 μL (roxo).

Uma possível estratégia para aumentar a eficiência de dessulfurização de um solvente de extração é optar por uma mistura de solventes, uma vez que podem surgir melhorias por efeitos de sinergia entre os solventes. Contudo, a mistura introduz uma certa complexidade da recuperação dos solventes a nível industrial, portanto, apenas compensa se a eficiência de dessulfurização for significativa. Deste modo, foi também testada uma mistura de solventes contendo o mesmo volume de PEG-200 e etanol. Na Figura 3.8, estão apresentados os resultados obtidos com 9 μmol de $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ e 50 μL de oxidante a 70 $^{\circ}\text{C}$ usando-se como solvente de extração o MeCN, PEG-200 e a mistura de PEG-200:etanol. Os resultados apresentados apenas demonstram um ligeiro aumento da dessulfurização após as 4 horas de reação, não sendo possível atingir a dessulfurização completa de nenhum dos compostos de enxofre presente no OM.

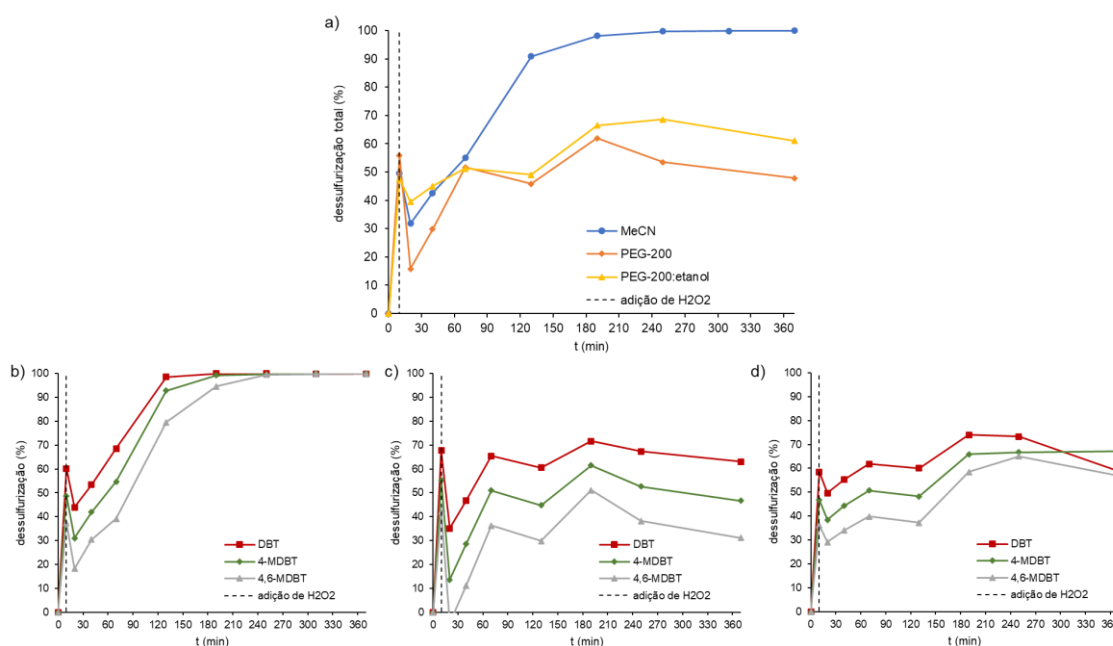


Figura 3.8. Perfis de dessulfurização do OM, usando-se o [TMA]PW₁₁Zn como catalisador homogêneo, a) comparando-se vários solventes de extração: MeCN (azul), PEG-200 (laranja) e PEG-200 e etanol numa razão de 1:1 (amarelo); e a correspondente evolução da concentração de cada um dos compostos de enxofre no OM no sistema com b) MeCN, c) PEG-200 e d) PEG-200:etanol.

Tendo em conta que não foi possível atingir dessulfurização completa com PEG-200, testou-se o metanol como solvente de extração. Realizaram-se estudos com 9 μ mol de [TBA]PW₁₁Zn e KPW₁₁Zn, 50 μ L de oxidante e a 70 °C e os resultados para cada catalisador estão apresentados na Figura 3.9 e 3.10, respetivamente. Em relação ao catalisador [TBA]PW₁₁Zn, verificou-se que usando o metanol foi possível atingir uma dessulfurização superior do que a que se obteve com MeCN, com uma ligeira melhoria de 95,2 % para 99,8 % ao fim de seis horas. Também é possível observar que em metanol todos os compostos de enxofre atingem a dessulfurização completa num período de 5 horas, enquanto que em MeCN apenas foi possível a dessulfurização completa de DBT. Portanto, entende-se que recorrendo ao metanol como solvente de extração é possível obter resultados superiores aos obtidos com MeCN, embora seja um processo catalítico mais lento. Os ensaios catalíticos com o catalisador KPW₁₁Zn, num sistema de ODS com o solvente metanol, apresentam também elevada eficiência de dessulfurização. Comparando o desempenho do catalisador KPW₁₁Zn em metanol e em MeCN, verifica-se que este apresenta um perfil de dessulfurização mais lento em metanol, principalmente durante as primeiras horas de reação (Figura 3.10). No entanto, obteve-se uma dessulfurização completa (97,7 %) após seis horas de reação. Concluiu-se que o metanol é um solvente de extração com ótimo potencial para o ODS.

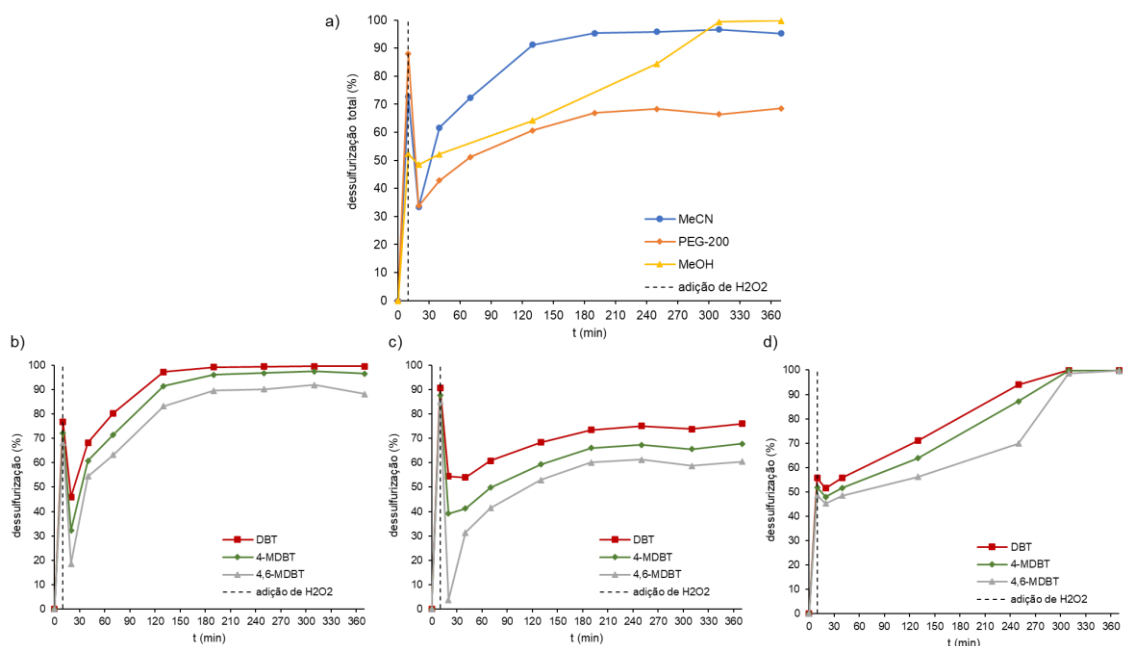


Figura 3.9. Perfis de dessulfurização do OM usando-se o [TBA]PW₁₁Zn como catalisador, a) na presença de vários solventes de extração: MeCN (azul), PEG-200 (laranja) e MeOH (amarelo); e a correspondente evolução da dessulfurização de cada um dos componentes de enxofre no OM em b) MeCN, c) PEG-200 e d) MeOH.

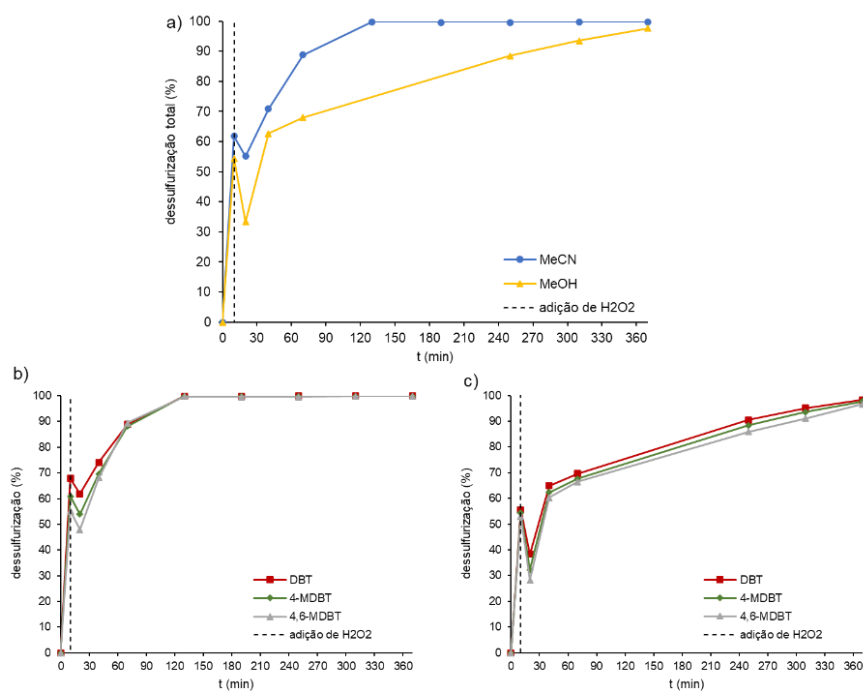


Figura 3.10. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o catalisador homogêneo KPW₁₁Zn: a) comparando solventes de extração: MeCN (azul) e MeOH (amarelo); e a correspondente evolução da concentração das espécies no OM em b) MeCN e c) MeOH.

3.2.3. Estudos de Reutilização

Para avaliar a capacidade de reutilização do catalisador homogêneo $PW_{11}Zn$ em metanol, realizaram-se ensaios catalíticos de reutilização (procedimento detalhado no Capítulo 7.3.2. da Secção Experimental), substituindo-se apenas o óleo modelo dessulfurizado por outro a dessulfurizar e adicionando-se ainda uma nova alíquota de oxidante. As condições reacionais foram as seguintes: 750 μL de OM, 750 μL de MeOH, 9 μmol de $[TBA]PW_{11}Zn$, 50 μL de H_2O_2 e 70 $^{\circ}C$. O catalisador foi selecionado segundo o critério do melhor desempenho catalítico nos parâmetros reacionais. Os estudos de reutilização decorreram durante cinco ciclos e os resultados estão apresentados na Figura 3.11.

Pode-se observar um aumento da atividade catalítica do $TBA[PW_{11}Zn]$ do primeiro ciclo para o segundo. Contudo, ocorre uma diminuição gradual do segundo para o quinto ciclo. Na verdade, a mesma tendência pode ser visualizada para os valores de dessulfurização após a extração inicial (Figura 3.11b). Por um lado, o primeiro aumento pode ser justificado pela acumulação de oxidante do ciclo anterior. Por outro lado, a diminuição de atividade catalítica pode ser justificada pela acumulação de compostos oxidados, que saturam a fase do solvente de extração e dificultam a transferência de compostos não oxidados do OM para esta fase.²⁷ Para além disso, também pode ocorrer uma diminuição da atividade catalítica pela presença de água, proveniente do oxidante, que dificulta a transferência dos compostos entre fase de óleo modelo e solvente de extração pela criação de uma interface entre as duas.²⁸

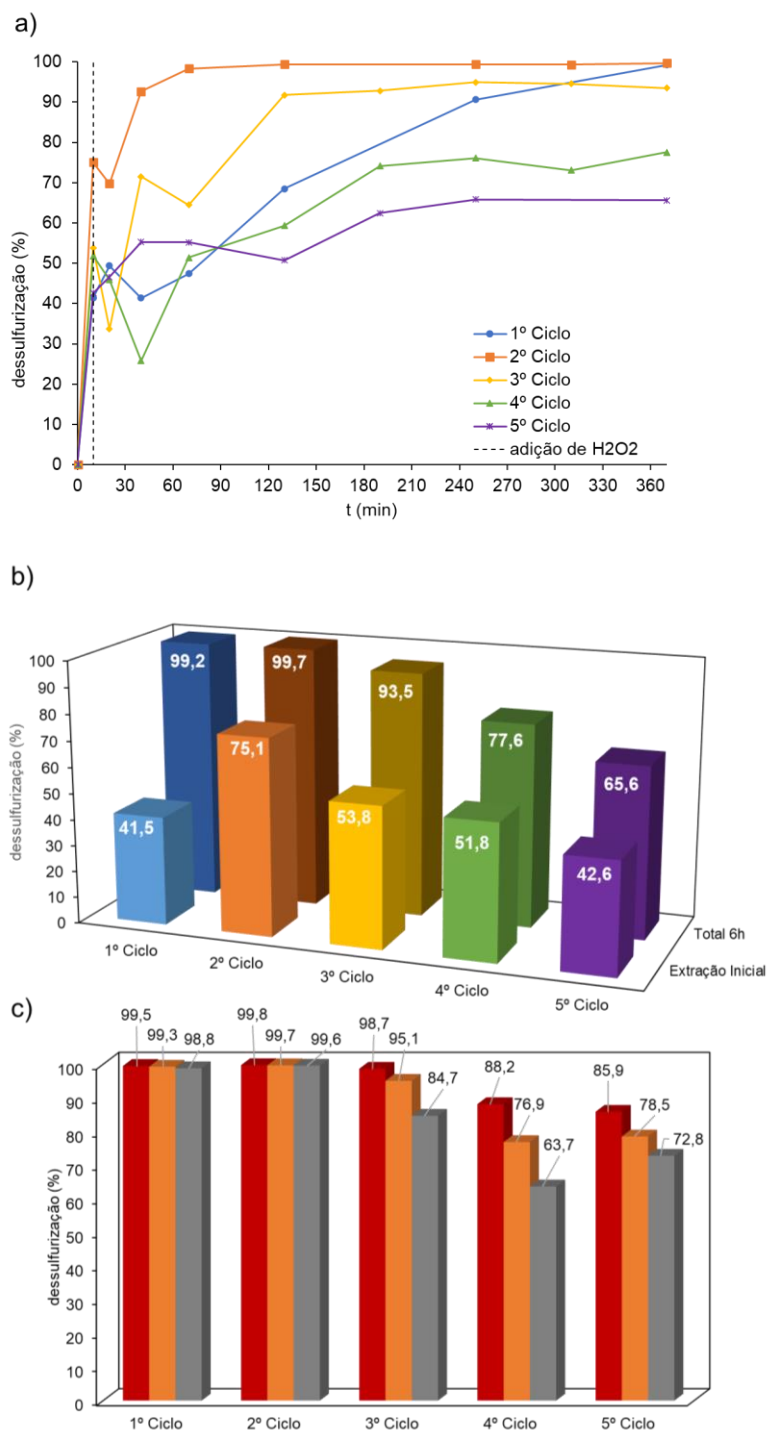


Figura 3.11. Resultados dos ensaios de reutilização em ODS com o catalisador homogéneo TBA[PW11Zn] (9 μmol) durante 5 ciclos consecutivos de ODS, sendo a) evolução valores de dessulfurização de cada ciclo ao longo da reação, b) valores de dessulfurização total após o passo de extração inicial e ao fim de 6 horas e c) de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no OM ao fim de 6 horas de reação.

3.3. Apreciações Finais

Os polioxometalatos monossubstituídos $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$ sob a forma de sais de potássio ($KPW_{11}Zn$), tetrabutylamónio ($[TBA]PW_{11}Zn$) e tetrametilamónio ($[TMA]PW_{11}Zn$) foram preparados e aplicados como catalisadores homogêneos em sistemas de ODS. Os resultados obtidos sobre o desempenho catalítico destes compostos, demonstraram, que o contra-catião apresenta uma pequena influência na atividade catalítica do catalisador, tendo-se obtido uma elevada eficiência catalítica com todos eles. Estes catalisadores foram ainda utilizados em ensaios catalíticos onde se avaliou o efeito do solvente de extração, no sentido de selecionar um solvente de extração alternativo aos convencionais, largamente reportados na literatura (acetonitrilo e líquidos iónicos). Apesar das propriedades interessantes do PEG-200 do ponto de vista da sustentabilidade, este não promoveu uma elevada dessulfurização. De modo que, o metanol foi selecionado como solvente mais adequado a usar nos restantes ensaios catalíticos deste trabalho de dissertação.

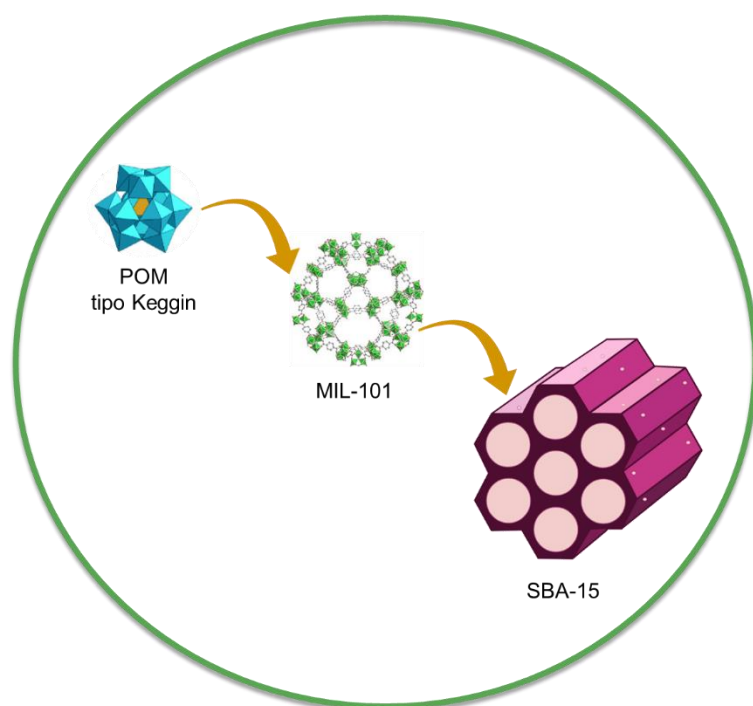
3.4. Referências Bibliográficas

1. J. A. F. Gamelas, M. R. Soares, A. Ferreira and A. M. V. Cavaleiro, *Inorganica Chimica Acta*, 2003, **342**, 16-22.
2. J. H. Choi, J. K. Kim, D. R. Park, T. H. Kang, J. H. Song and I. K. Song, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, **371**, 111-117.
3. F. Mirante, L. Dias, M. Silva, S. O. Ribeiro, M. C. Corvo, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Catalysis Communications*, 2018, **104**, 1-8.
4. S. O. Ribeiro, D. Julião, L. Cunha-Silva, V. F. Domingues, R. Valença, J. C. Ribeiro, B. de Castro and S. S. Balula, *Fuel*, 2016, **166**, 268-275.
5. L. C. W. Baker and D. C. Glick, *Chemical Reviews*, 1998, **98**, 3-50.
6. C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik and T. J. R. Weakley, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970, **32**, 3875-3890.
7. F. Mirante, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Molecules*, 2020, **25**, 1-10.
8. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Fuel Processing Technology*, 2015, **131**, 78-86.
9. L. Yang, H. Naruke and T. Yamase, *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, **6**, 1020-1024.
10. R. A. Frenzel, G. P. Romanelli, M. N. Blanco and L. R. Pizzio, *Journal of Chemical Sciences*, 2015, **127**, 123-132.
11. M. A. Sobati, A. M. Dehkordi and M. Shahrokhi, *Fuel Processing Technology*, 2010, **91**, 1386-1394.
12. M. A. Sobati, A. M. Dehkordi and M. Shahrokhi, *Chemical Engineering & Technology*, 2010, **33**, 1515-1524.
13. M. H. Ibrahim, M. Hayyan, M. A. Hashim and A. Hayyan, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **76**, 1534-1549.
14. S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel and C. Lamonier, *Catalysts*, 2018, **8**, 1-26.
15. V. Chandra Srivastava, *RSC Advances*, 2012, **2**, 759-783.
16. J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, P. Perez-Presas and J. L. G. Fierro, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2010, **85**, 879-890.
17. Y. Chen, H. Song, H. Meng, Y. Lu, C. Li, Z. Lei and B. Chen, *Fuel Processing Technology*, 2017, **158**, 20-25.
18. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, A. D. Lopes, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Journal of Molecular Liquids*, 2020, **309**, 1-7.

19. J. Wang, R. Zhao, B. Han, N. Tang and K. Li, *RSC Advances*, 2016, **6**, 35071-35075.
20. Q. Tang, S. Lin, Y. Cheng, S. Liu and J.-R. Xiong, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, **20**, 1168-1175.
21. F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi and I. M. AlNashef, *Reviews in Chemical Engineering*, 2014, **30**, 337-378.
22. M. A. Rezvani, M. A. Nia Asli, M. Oveisi, R. Babaei, K. Qasemi and S. Khandan, *RSC Advances*, 2016, **6**, 53069-53079.
23. O. Maslova, O. Senko, A. Akopyan, S. Lysenko, A. Anisimov and E. Efremenko, *Catalysts*, 2021, **11**, 1-30.
24. X. Jiang, H. Li, W. Zhu, L. He, H. Shu and J. Lu, *Fuel*, 2009, **88**, 431-436.
25. H. Lü, W. Ren, H. Wang, Y. Wang, W. Chen and Z. Suo, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **453**, 376-382.
26. J. Qiu, G. Wang, D. Zeng, Y. Tang, M. Wang and Y. Li, *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**, 1538-1542.
27. M. Taghizadeh, E. Mehrvarz and A. Taghipour, *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, **36**, 831-858.
28. M. A. Safa, R. Al-Majren, T. Al-Shamary, J.-I. Park and X. Ma, *Fuel*, 2017, **194**, 123-128.

4. Materiais Híbridos

POM@MIL-101@SBA-15



Neste capítulo apresenta-se a síntese e caracterização de catalisadores híbridos, preparados a partir da impregnação do centro ativo POM num suporte híbrido, que deriva da combinação de um MOF e de uma sílica mesoporosa. Estes catalisadores têm por base o suporte híbrido, MIL-101@SBA-15 e como centro ativo um polioxometalato do tipo Keggin. Assim, os materiais compósitos aqui preparados resultam da incorporação dos polioxometalatos PMo_{12} e PW_{11}Zn no suporte MIL-101@SBA-15: PMo_{12} @MIL-101@SBA-15 e PW_{11}Zn @MIL-101@SBA-15.

Os materiais preparados foram caracterizados por várias técnicas como FTIR, PXRD, TGA, ICP-OES e SEM-EDS. Por fim, foi avaliado o desempenho dos materiais em estudos de ODS com OM.

4.1. Síntese e Caracterização do suporte MIL-101@SBA-15

O procedimento de síntese do MIL-101 seguiu o método solvotérmico adaptado do trabalho de Chen e colaboradores.¹ Uma mistura de nitrato de crómio hidratado ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o ligando ácido tereftálico (BDC) numa solução aquosa de ácido fluorídrico foi aquecida a 220 °C durante nove horas. Após isolamento por centrifugação, lavagem por refluxo com DMF e etanol e secagem obteve-se um sólido verde. A preparação da sílica mesoporosa, SBA-15, também seguiu uma síntese solvotérmica.² Após dissolução de P-123 numa solução aquosa de ácido clorídrico, foi adicionado a fonte de sílica, TEOS, e foi deixado em refluxo durante 24h. Depois foi aquecida a 100 °C durante 24 horas, filtrada a quente e, por fim, calcinada a 550 °C durante 5 horas. O suporte híbrido MIL-101@SBA-15 foi preparado por síntese solvotérmica na presença da sílica pela adição dos precursores do MOF. Os materiais MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15 (Figura 4.1) foram caracterizados por FTIR, PXRD, TGA e SEM-EDS.



Figura 4.1. Amostras dos materiais preparados, da esquerda para a direita, MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15.

4.1.1. FTIR

Os espectros de infravermelho obtidos para MIL-101 e SBA-15 são apresentados na Figura 4.2. A análise dos espectros procura averiguar a presença de bandas características dos materiais de forma a confirmar a sua presença. A análise do espectro vibracional obtido para o MIL-101 apresenta bandas de vibração que lhe são características. As bandas de estiramento O-C-O assimétrico e simétrico a 1549 e 1404 cm^{-1} , respetivamente, confirmam a presença de espécies carboxilato.¹ Várias bandas são atribuídas aos anéis benzénicos, nomeadamente, estiramento C=C a 1507 cm^{-1} e deformação C-H a 1161, 1017, 885 e 749 cm^{-1} .^{1, 3-5} Para além disso, encontra-se uma banda larga entre 2400 e 3400 cm^{-1} que podem ser atribuídas a água adsorvida ou grupos OH.⁶ No espectro da sílica mesoporosa é possível identificar duas bandas características a 1087 e 800 cm^{-1} correspondentes a estiramento assimétrico e simétrico Si-O-Si e outras duas bandas a 3465 e 966 cm^{-1} atribuídas a estiramento e deformação do grupo Si-OH.^{7, 8} O pico largo entre 1050 e 1230 é típico da ligação Si-O-Si do grupo siloxano.⁹ O espectro possui ainda uma banda a 1637 cm^{-1} atribuída à deformação angular das moléculas de água adsorvidas.⁹

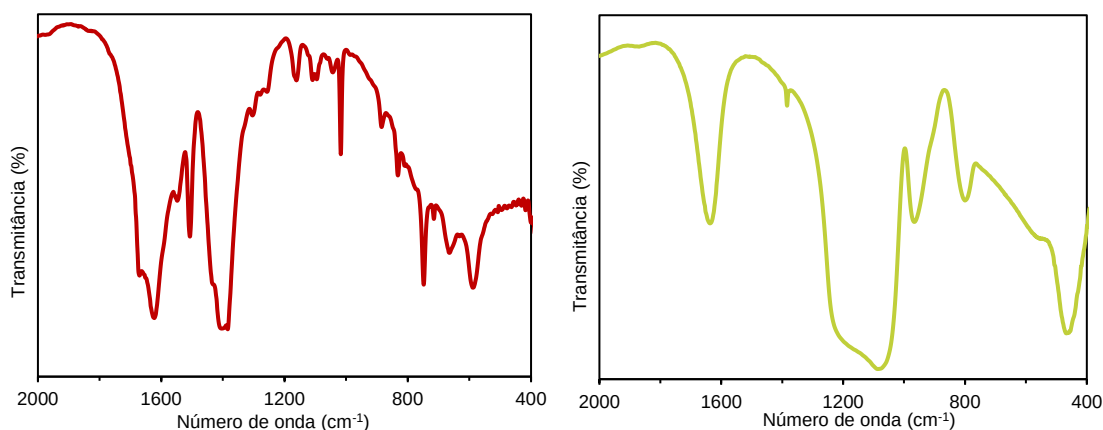


Figura 4.2. Espectros vibracionais de MIL-101 (esquerda) e SBA-15 (direita).

Na Figura 4.3, estão apresentados os espectros de infravermelho obtidos para os materiais MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15 simultaneamente de forma a facilitar a sua comparação. A análise do espectro do novo material de suporte híbrido pretende confirmar a existência de bandas vibracionais características do MOF e da sílica. A identificação de bandas características do MOF no material MIL-101@SBA-15 a números de onda semelhantes (nomeadamente, a 748, 881, 1017, 1160, 1404, 1507, 1549, 1623, 1653 e 3434 cm^{-1}), sugere o sucesso da formação da rede do MOF na presença de SBA-15.⁷⁻⁹ Contudo, as bandas características de SBA-15 não são evidentes no espectro obtido para o suporte híbrido. Não sendo possível identificar

vibrações associadas à sílica. Assim, têm que se colocar a hipótese da possível destruição da estrutura da sílica durante a preparação do MIL-101.

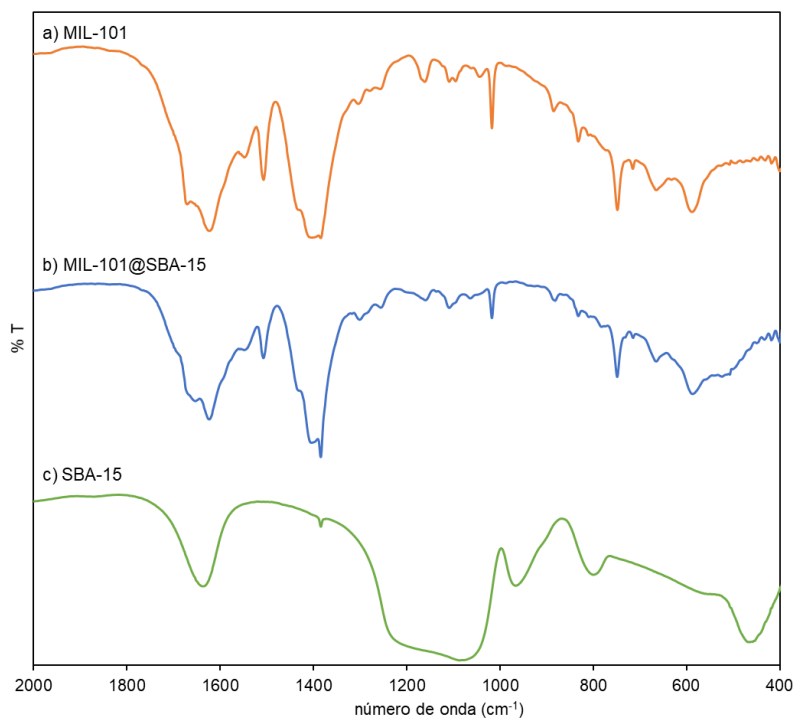


Figura 4.3. Espectros vibracionais de a) MIL-101, b) MIL-101@SBA-15 e c) SBA-15.

4.1.2. XRD

Os suportes sintetizados foram estudados por difração de raio-X de pós (XRD) de forma a verificar a identidade e pureza da estrutura cristalina. Os difratogramas obtidos para as amostras de MIL-101 e de SBA-15 estão expostos da Figura 4.4 e os picos estão identificados de acordo com o índice de Miller respetivo também na Tabela 4.1.

Os padrões de difração obtidos para os dois suportes estão de acordo com os encontrados na literatura, o que é indicativo de uma boa cristalinidade e correta síntese dos materiais.^{4, 9-11} Pela análise do difratograma de MIL-101@SBA-15 na Figura 4.5, é possível identificar uma série de picos de difração do MOF, confirmando o sucesso da sua síntese na presença de SBA-15. Apesar de se poder confirmar a formação do MOF, verifica-se uma redução da cristalinidade do MOF que se manifesta pela diminuição da intensidade dos picos de difração. O comportamento do difratograma até $2\theta = 2^\circ$ pode ser indicativo da presença de SBA-15 na amostra.¹² A ausência de picos de difração evidentes associados à matriz hexagonal ordenada da SBA-15 não permite confirmar inequivocamente que a estrutura foi mantida durante a síntese.

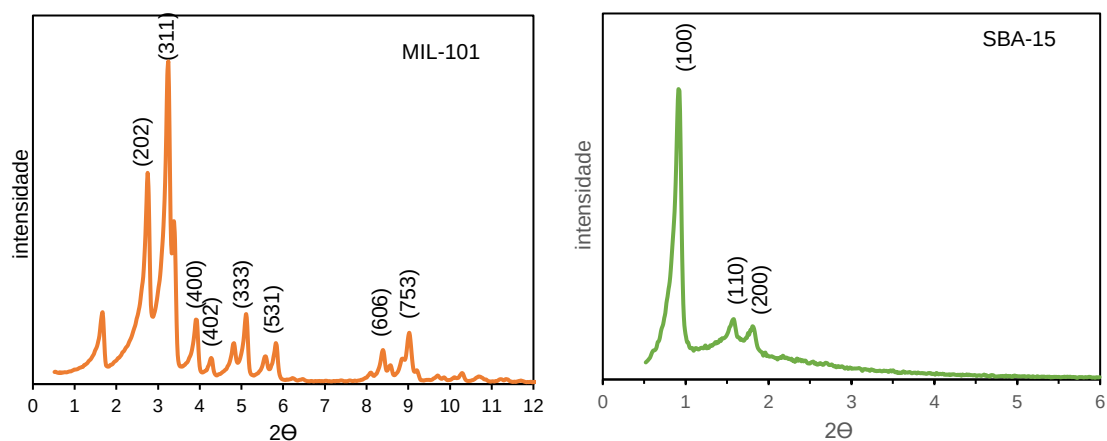


Figura 4.4. Padrões de difração de raios-X de pós de amostras de MIL-101, à esquerda, e SBA-15 à direita, indicando os respectivos índices de Miller.^{10, 13}

Tabela 4.1. Registo dos valores de picos de difração de MIL-101 e SBA-15 associados aos respectivos índices de Miller.

MIL-101		SBA-15	
2 θ (°)	Índice de Miller *	2 θ (°)	Índice de Miller **
2,749	(202)	0,859	(100)
3,248	(311)	1,515	(110)
3,905	(400)	1,752	(200)
4,273	(402)		
5,113	(333)		
5,822	(531)		
8,395	(606)		
9,026	(753)		
10,286	(666)		

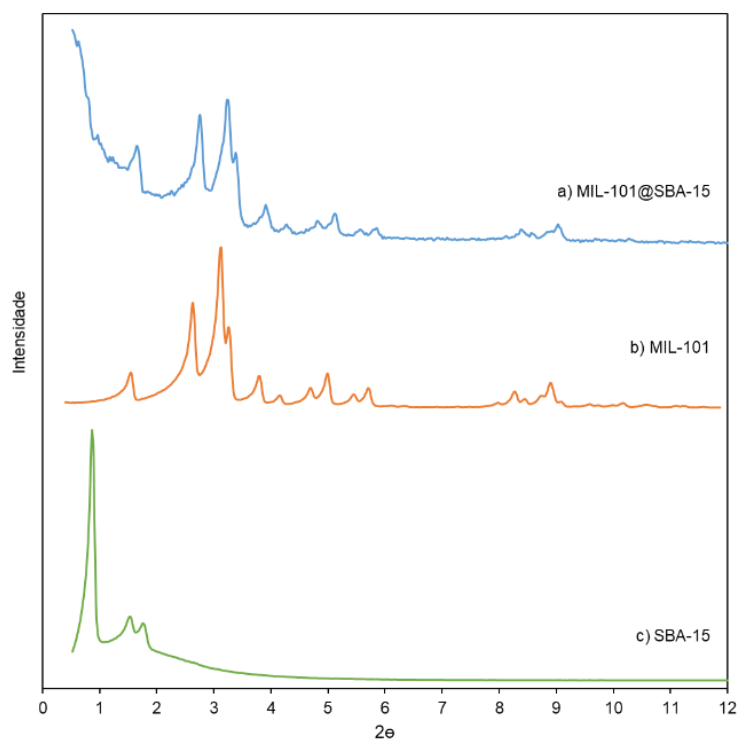


Figura 4.5. Difractogramas obtidos por PXRD para amostras de a) MIL-101@SBA-15, b) MIL-101 e c) SBA-15 num intervalo 2 θ de 0 a 12°.

4.1.3. TGA

O estudo de termogravimetria permite avaliar a estabilidade térmica dos materiais. Em particular, permite averiguar se a combinação de MIL-101 com SBA-15 através do método de preparação adotado contribuiu para um aumento da estabilidade térmica do MOF. As curvas termogravimétricas de SBA-15, MIL-101 e MIL-101@SBA-15 são apresentadas na Figura 4.6.

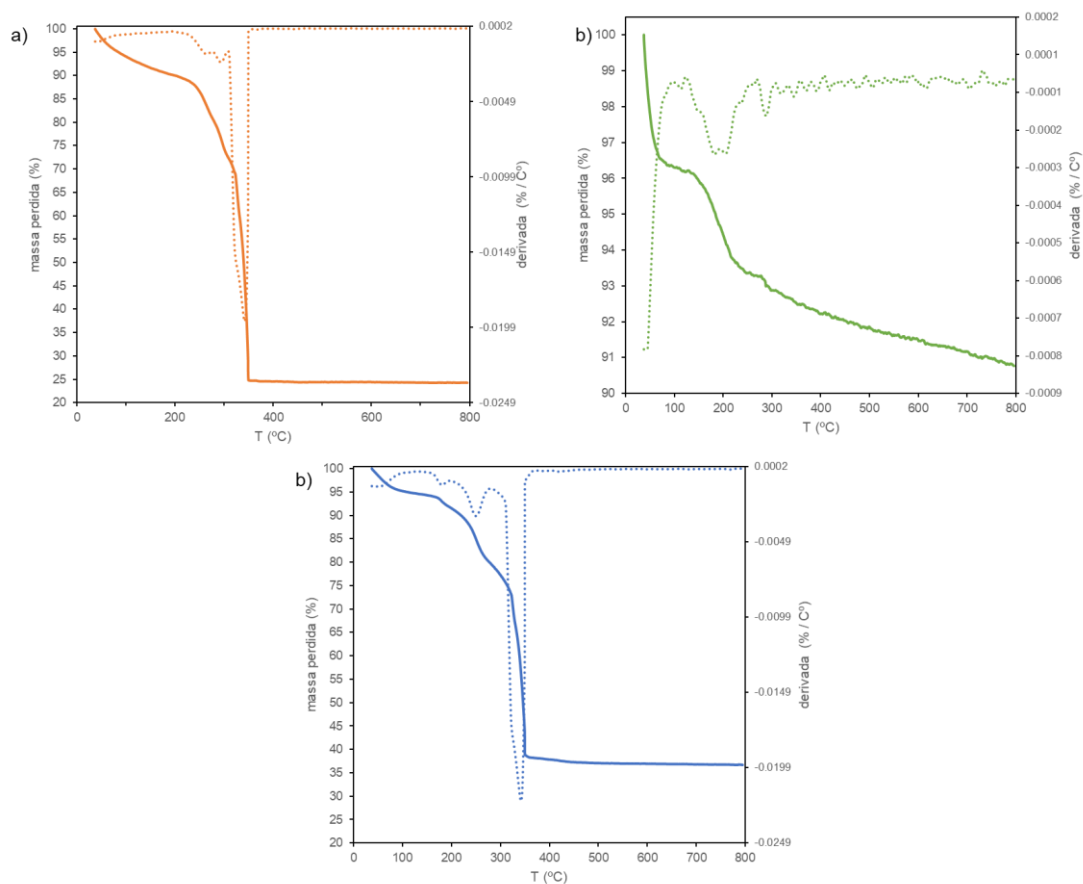


Figura 4.6. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) MIL-101, b) SBA-15 e c) MIL-101@SBA-15.

O perfil termogravimétrico de SBA-15 não apresenta perdas de massa significativas com o aumento da temperatura, como seria de esperar. Apenas demonstra uma primeira perda de massa (~ 3,8 %) até 125 °C causada pela remoção de moléculas de água adsorvida na estrutura da sílica. Entre 125 °C e 270 °C ocorre a segunda perda de massa de 2,9 % que pode estar associada resultante da decomposição do co-polímero de tribloco.¹⁴ A última perda de massa é bastante ligeira e gradual (~ 2,5 %) e corresponde à combustão de carbono residual.^{9, 15, 16}

A curva termogravimétrica obtida para MIL-101 apresentar três fases de perdas de massa. A primeira (~ 8,3 %) ocorreu até cerca de 150 °C e foi causada pela perda de moléculas de água adsorvidas nas cavidades maiores do MOF. Por volta dos 300 °C

surge a segunda perda correspondente às moléculas de água que se encontravam nas cavidades menores do MIL-101 (Figura 1.26 do Capítulo 1). A perda súbita de massa (~ 50 %), entre 300 e 350 °C, corresponde à decomposição do ligando, que conduz à desintegração da estrutura do MOF.^{10, 17}

A análise da curva termogravimétrica do suporte MIL-101@SBA-15 revela um comportamento bastante semelhante à do MIL-101 (Figura 4.7). A perda de massa inicial de 7,2 % até 125 °C corresponde à remoção de moléculas de água adsorvidas. Entre 125 e 300 °C ocorrem duas perdas de massa de 2,2 % e 12,3 % que são atribuídas à remoção de moléculas de água e solvente dos dois tipos de cavidades do MIL-101, que se distinguem pela dimensão do poro interno (ver Figura 1.26 no Capítulo 1).¹⁰ A incorporação do MOF na estrutura mesoporosa SBA-15 pretendia aumentar a estabilidade do MOF nas condições da aplicação catalítica.¹ No entanto, a temperatura a que decorre a aplicação destes materiais em ODS (entre 50 a 70 °C) parece não promover qualquer decomposição da estrutura do mesmo.

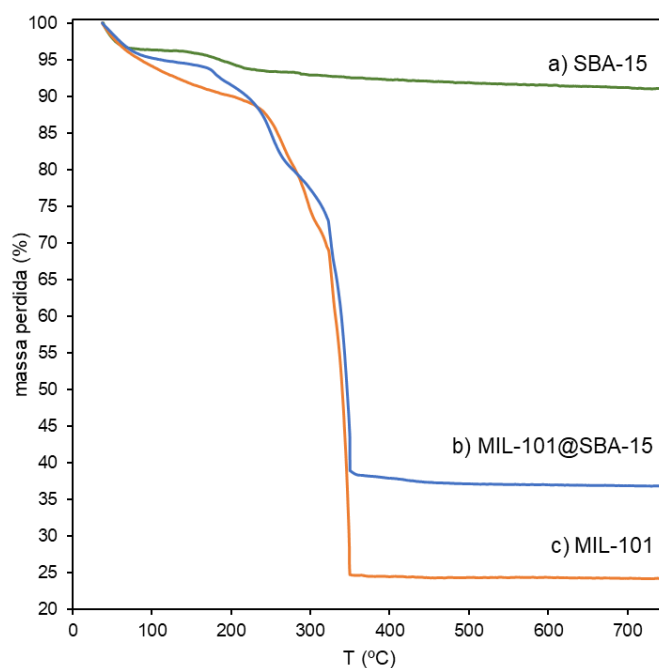


Figura 4.7. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) SBA-15, b) MIL-101@SBA-15 e c) MIL-101.

4.1.4. SEM-EDS

A caracterização de MIL-101, SBA-15 e MIL-101@SBA-15 foi ainda complementada através da análise por SEM e EDS, de forma a estudar a morfologia, tamanho e composição elementar destes materiais. A partir desta técnica era expectável observar a presença de cristais do MOF e estruturas hexagonais da sílica para o suporte híbrido.

As micrografias e respetivos espetros de EDS obtidos para a amostra de MIL-101 estão apresentadas na Figura 4.8 e pode-se observar dois tipos de partículas: uns cristais

octaédricos de tamanho médio de 380 nm e umas “agulhas” de comprimento médio de 8 μm e largura de 470 nm. Apesar dos cristais octaédricos apresentarem um grau de agregação elevado, a dimensão e morfologia destas partículas vai de encontro à literatura para a estrutura do MIL-101.^{10, 18} Contudo, as agulhas são estruturas típicas de outros MOFs como o MIL-53¹⁹, MIL-68²⁰ e MIL-88²¹, o que leva a inferir a possibilidade de alguma impureza que conduziu à síntese indesejada de alguma destas redes.¹⁸ No entanto, estas partículas com morfologia de agulhas não é inédita, Bayazit et al. (2017)²² e Elham et al. (2018)¹⁸ também observaram a presença destas partículas de estrutura mais alongada aquando da síntese de MIL-101. A análise de EDS apresenta uma composição elementar esperada com a presença de carbono, oxigénio e crómio. Os elementos de cloro e flúor advêm do procedimento de preparação e o ouro e paládio da preparação da amostra para análise por SEM. A presença de silício é inesperada e assume-se como uma impureza.

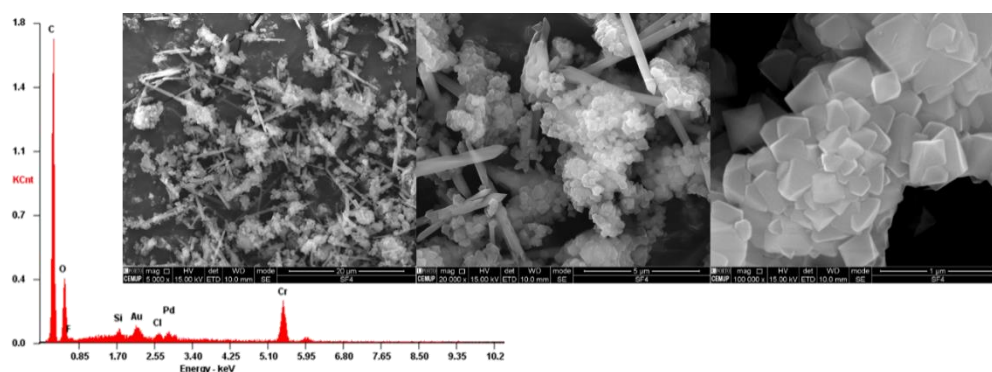


Figura 4.8. Micrografias de SEM para a amostra do MIL-101 com ampliação de 5 000 $\times$, 20 000 $\times$ e 100 000 $\times$.

Pela análise das micrografias da amostra de SBA-15 (Figura 4.9), é possível verificar a existência de partículas hexagonais alongadas com dimensões médias de comprimento e largura de 700 e 400 nm. A morfologia e dimensão média observada está em concordância com a literatura.^{9, 11, 23} O espectro de EDS apresenta um pico intenso associado a silício como esperado.

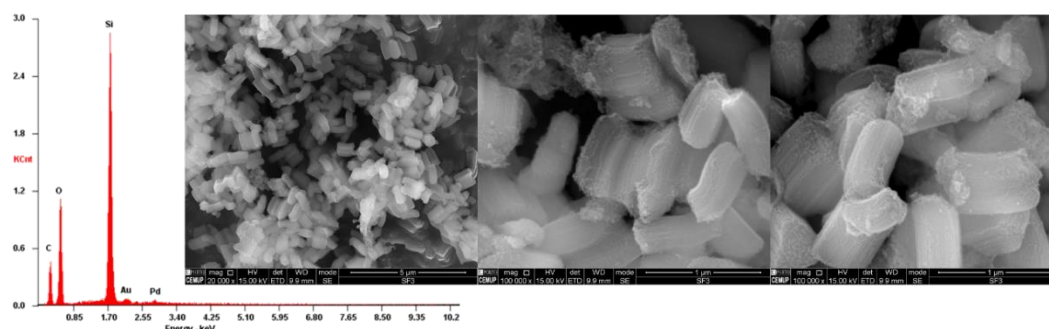


Figura 4.9. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de SBA-15 com ampliação de 20 000 $\times$, 100 000 $\times$ e novamente 100 000 $\times$ numa zona diferente.

As micrografias captadas para o suporte MIL-101@SBA-15 encontram-se na Figura 4.10, assim como os respetivos espetros de EDS. A observação destas imagens permite verificar uma morfologia ligeiramente irregular dominada por cristais octaédricos atribuídos ao MOF com um tamanho médio de 250 nm. Para além disso, não é possível uma identificação evidente de partículas típicas de SBA-15, o que permite supor duas hipóteses: o revestimento das estruturas de SBA-15 por cristais MIL-101 ou a ausência de SBA-15 por completo. A análise elementar demonstra a presença de crómio e silício com uma proporção muito baixa para a sílica. O mapeamento elementar permitiu concluir uma distribuição uniforme de crómio mas pouco uniforme e reduzida de silício.

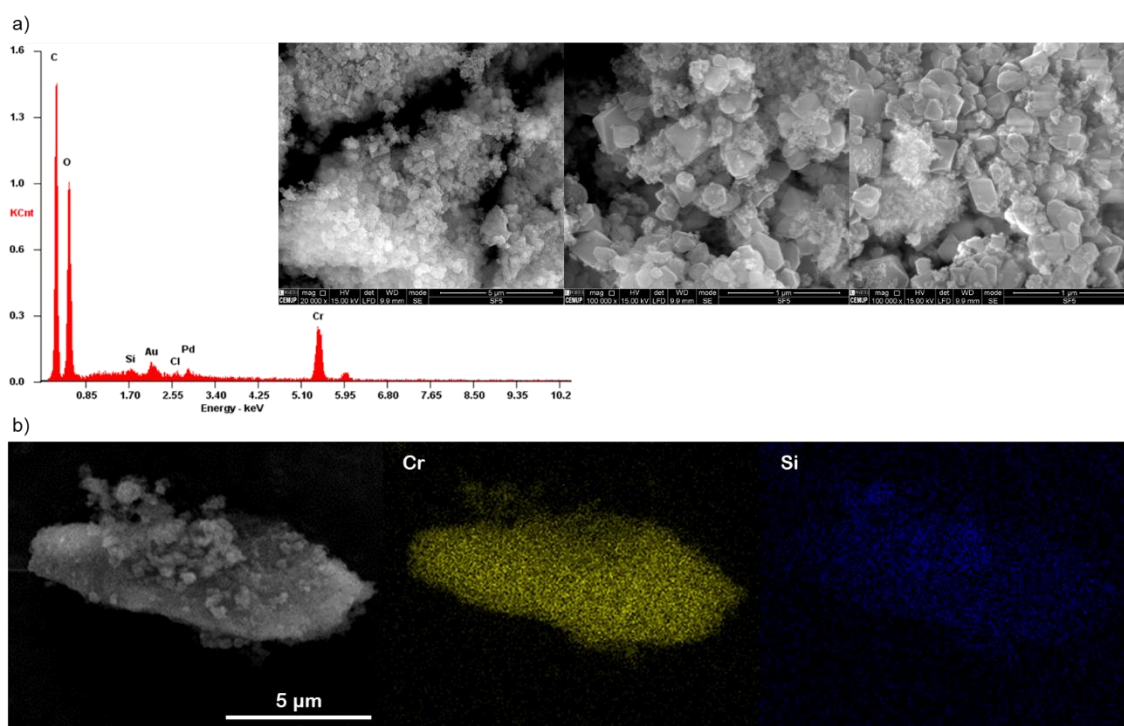


Figura 4.10. Micrografias obtidas por SEM para a amostra de MIL-101@SBA-15 a) com ampliação de 20 000×, 100 000× e novamente 100 000× numa zona diferente e b) mapeamento elementar.

4.2. Síntese e Caracterização dos compósitos POM@MIL-101@SBA-15

O MIL-101@SBA-15 foi usado como suporte de POMs na preparação de compósitos cataliticamente ativos, mais robustos e reutilizáveis. A preparação dos compósitos POMs@MIL-101@SBA-15 foi realizada pelo método de impregnação (descrição mais detalhada encontra-se no Capítulo 7 da Secção Experimental). A impregnação foi realizada utilizando-se dois diferentes POMs: o monosubstituído KPW₁₁Zn (estudado no Capítulo 3) e a estrutura de Keggin do ácido fosfomolibdico H₃PMo₁₂O₄₀ (PMo₁₂). Preparou-se uma solução aquosa do POM e dispersou-se uma determinada massa do suporte MIL-101@SBA-15 durante 72 horas à temperatura ambiente. Os materiais compósitos obtidos, PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15, apresentavam uma coloração esverdeada ligeiramente diferente do suporte híbrido (Figura 4.11). Ambos os materiais foram caracterizados por FTIR, PXRD, TGA, SEM, EDS e ICP-OES.



Figura 4.11. Materiais obtidos (da esquerda para a direita) SBA-15, MIL-101, MIL-101@SBA-15, PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 e PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15.

4.2.1. FTIR

Os espectros vibracionais obtidos para os compósitos PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 estão apresentados na Figura 4.12. Em cada representação são incluídos os espectros vibracionais obtidos para o suporte MIL-101@SBA-15 e do respetivo POM de forma a facilitar a comparação. O conjunto de bandas características observadas no espectro obtido para MIL-101@SBA-15 está também presente no espectro do compósito, destacando-se os seguintes valores de número de onda: 748, 1018, 1169, 1406 e 1543 cm⁻¹. A presença do POM é confirmada pela existência das bandas características de K₅PW₁₁Zn·10H₂O no intervalo entre 800 e 1130 (destacadas na Figura 4.12). Na Tabela 3.6, encontra-se o registo dos valores das bandas correspondentes a vibrações de estiramento assimétrico das ligações P–O_a, W=O_d, W–O_b–W e W–O_c–W do POM e do compósito.^{17, 24} A banda vibracional por volta de 1626 cm⁻¹ é comum a todos os espectros e deve-se à presença de moléculas de água adsorvidas.^{17, 23}

A presença do PMo_{12} no compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ também foi confirmada pelo aparecimento das bandas que lhe são características, sumarizada na Tabela 4.2 e realçadas na Figura 4.12.^{25, 26} Uma banda vibracional extra a 816 cm^{-1} pode ser também atribuída às ligações Mo-O-Mo do PMo_{12} após a sua impregnação no compósito.

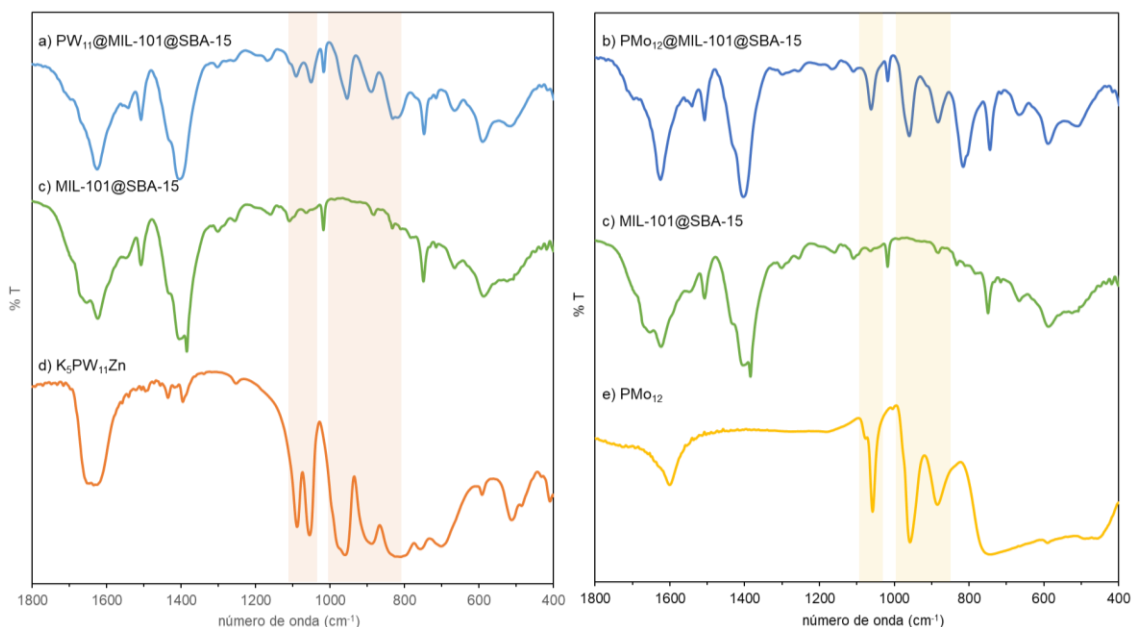


Figura 4.12. Espectros de infravermelho de a) $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, b) $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, c) $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, d) $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{Zn}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e e) PMo_{12} .

Tabela 4.2. Registo dos valores de número de onda das bandas associadas a vibrações assimétricas características dos POMs, sendo M = W para PW_{11} e Mo para PMo_{12} .

$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	KPW_{11}Zn	$\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$	PMo_{12}	$\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$
$\nu_{\text{as}}\text{ (P-O}_a\text{)}$	1050	1055	1058	1063
$\nu_{\text{as}}\text{ (M=O}_d\text{)}$	956	960	958	960
$\nu_{\text{as}}\text{ (M-O}_b\text{-M)}$	886	889	885	883
$\nu_{\text{as}}\text{ (M-O}_c\text{-M)}$	800	818	741	744

4.2.2. XRD

Os perfis de difração dos compósitos $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ são comparados com o perfil de difração do suporte $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ na Figura 4.13. Os difratogramas dos compósitos demonstram um conjunto de picos de difração numa posição e de intensidade relativa semelhante ao suporte, o que indica que ocorre a preservação da estrutura do suporte durante a preparação do compósito. Na Tabela 4.3 registaram-se os valores dos picos de difração mais relevantes dos

compósitos e do suporte. Verifica-se também nos difratogramas dos compósitos picos de difração por volta de $6,5^\circ$, $7,1^\circ$ e $7,4^\circ$, que não têm expressão no difratogramas do suporte. Os novos picos de difração podem ser causados pela presença de uma segunda fase cristalina ou pelo sucesso da impregnação dos POM no suporte.^{27, 28}

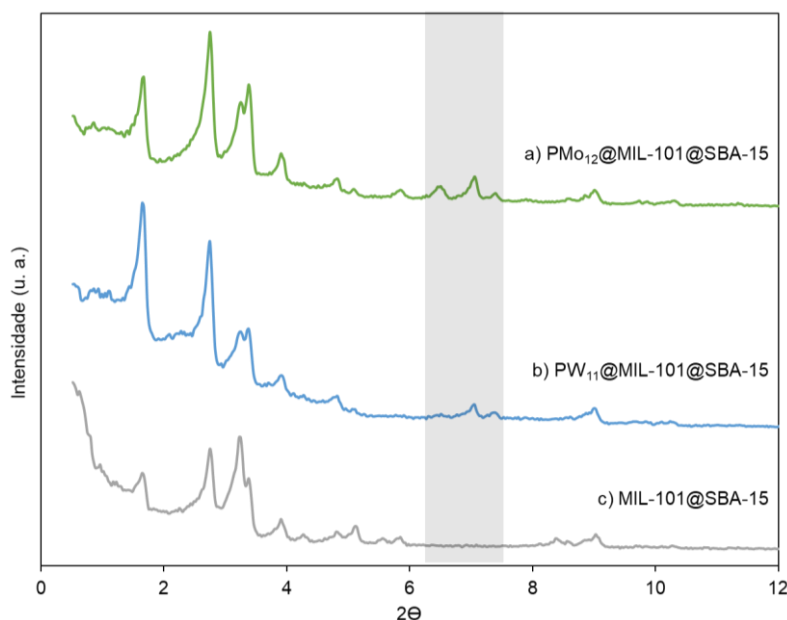


Figura 4.13. Difratogramas obtidos por PXRD para amostras de a) $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, b) $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e c) $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ num intervalo 2θ de 0 a 12° .

Tabela 4.3. Registo dos valores 2θ ($^\circ$) dos picos de maior relevância de $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$.

MIL-101@SBA-15	$\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$	$\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$
2,749	2,749	2,749
3,222	3,248	3,248
3,380	3,380	3,380
3,905	3,905	3,905
4,273	4,273	4,273
5,113	5,060	5,087
5,848	5,901	5,848
-	6,505	6,505
-	7,056	7,056
-	7,371	7,398
8,369	-	-
9,026	8,999	8,999
10,260	10,234	10,313

4.2.3. TGA

Os perfis termogravimétricos obtidos por TGA e DTG para $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$ estão apresentados na Figura 4.14. A primeira perda de massa para o $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ até 125 °C de 15,4 % e de 6,0 % para o $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$, é atribuída a perda de água adsorvida no material. Entre 125 e 280 °C há ligeiras perdas de massa (6,5 % e 3,5 % para o compósito de tungstênio e molibdênio, respetivamente), que podem ser atribuídas à remoção de solventes que não foram eficazmente removidos das cavidades do MOF nos processos de secagem. Entre 270 °C e 390 °C, o compósito de tungstênio apresenta uma grande perda de massa de 27,6 %. O compósito de molibdênio apresenta também uma perda de massa semelhante de 30,5 % entre 280 e 490 °C. Estas perdas superiores temperaturas tão elevadas correspondem à degradação do ligando do MOF e da estrutura dos POMs, formando os óxidos derivados do heteropolianião.^{10, 29}

Pela análise das curvas termogravimétricas na Figura 4.15, pode-se comparar as perdas de massa do suporte híbrido, MIL-101@SBA-15, com as dos compósitos. Verificou-se que a perda de massa dos compósitos é menor do que a do suporte, o que leva a sugerir a estabilização da estrutura MIL-101@SBA-15 pelos POMs. Por fim, pode-se inferir que os compósitos apresentam uma maior estabilidade térmica que o suporte, uma vez que ocorre um desvio de $\text{DTG}_{\text{máx}}$ para valores superiores de temperatura (T_g (MIL-101@SBA-15) = 352,5 °C, T_g ($\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$) = 349,9 °C, T_g ($\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$) = 401,6 °C).

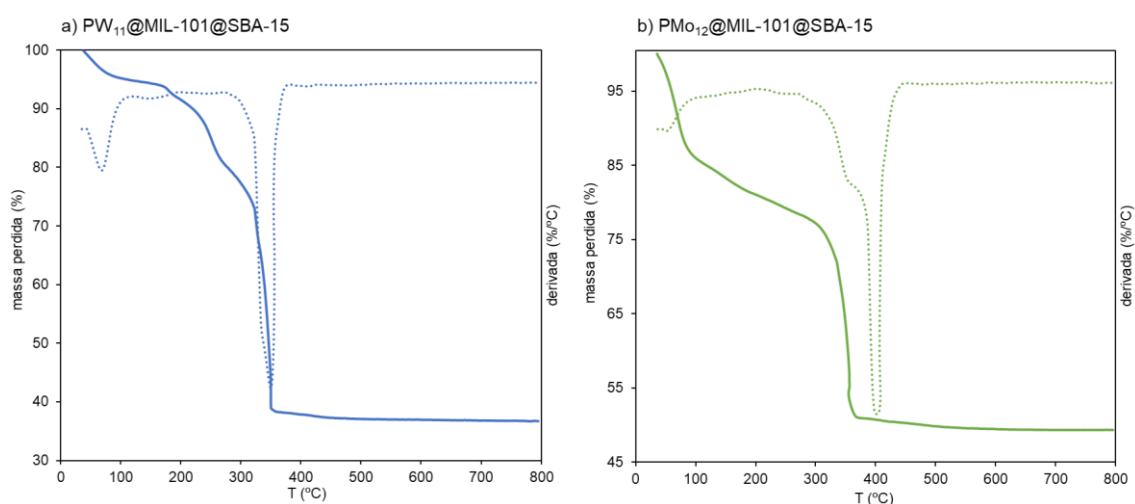


Figura 4.14. Perfil termogravimétrico obtido por TGA e curva de DTG para a) $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ e b) $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$.

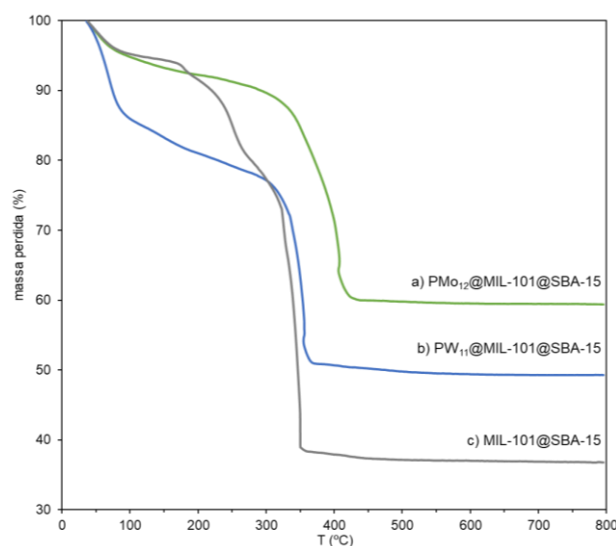


Figura 4.15. Perfil termogravimétrico obtido por TGA para a) $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, b) $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e c) $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$.

4.2.4. SEM-EDS

As imagens de alta resolução obtidas por SEM para os compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ estão apresentadas na Figura 4.16, de modo a poder avaliar-se as alterações a nível morfológico após imobilização dos POMs. Pela análise das micrografias do compósito de molibdénio, pode-se visualizar cristais octaédricos de tamanho médio de 370 nm, assim como umas estruturas mais amorfas e de menor tamanho, as quais são semelhantes ao suporte e reportado na literatura.^{8,}

³⁰ O compósito de tungsténio apresenta partículas agregadas com morfologias ainda mais irregulares que o respetivo suporte. A análise elementar por EDS permitiu confirmar a presença do POM pelos elementos Mo e W.

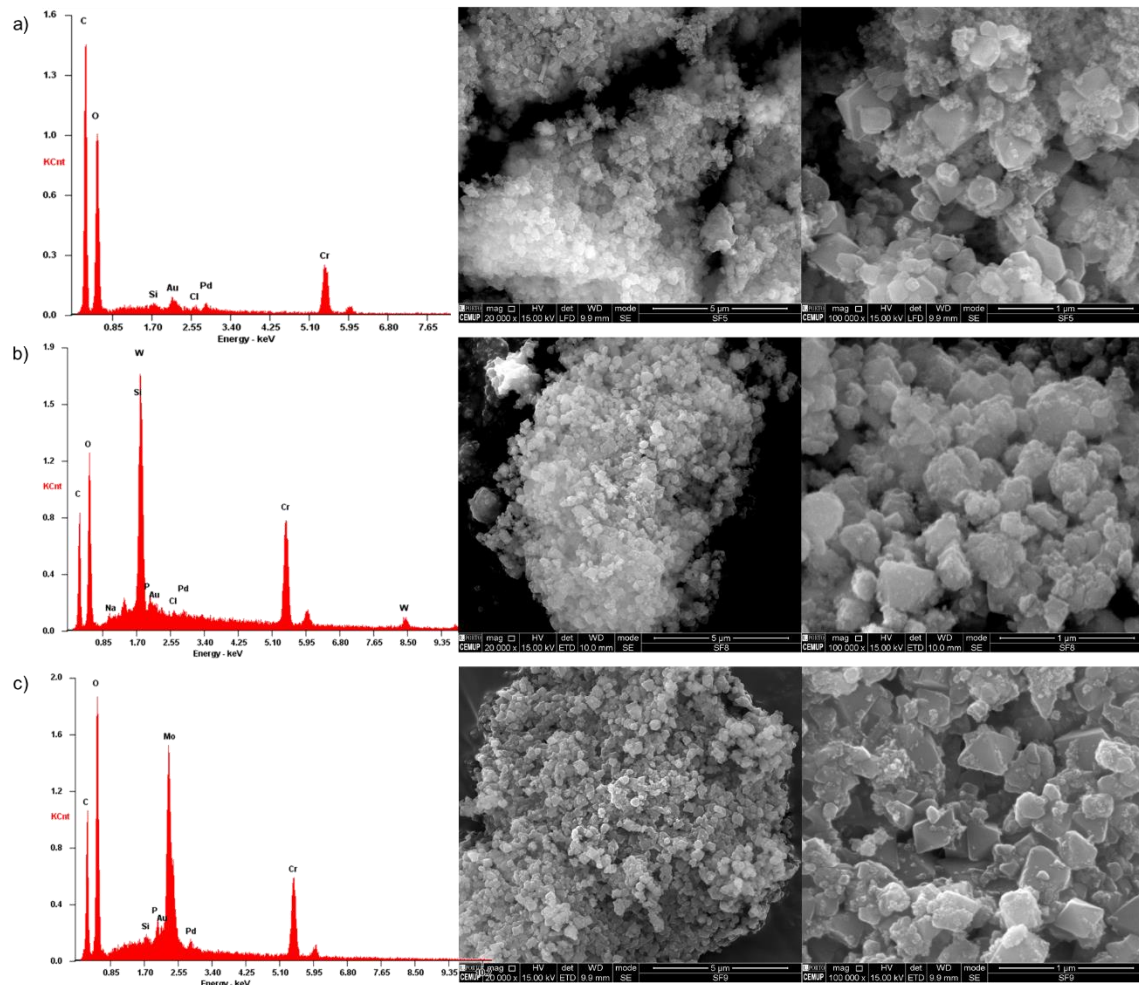


Figura 4.16. Micrografias obtidas por SEM com ampliação de 20 000× e 100 000× e espectro de EDS para a) MIL-101@SBA-15, b) $PW_{11}Zn@MIL-101@SBA-15$ e c) $PMO_{12}@MIL-101@SBA-15$.

4.3. Desempenho Catalítico dos Compósitos POMs@MIL-101@SBA-15

Inicialmente, antes de se aplicar os compósitos POMs@MIL-101@SBA-15 no sistema ODS, investigou-se o desempenho catalítico dos suportes MIL-101 e MIL-101@SBA-15. Posteriormente, procedeu-se ao estudo dos compósitos como catalisadores heterogêneos em processos de ODS, sob condições idênticas aos estudos anteriores (Capítulo 3). O óleo modelo usado continha os três compostos de enxofre (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT) numa concentração de enxofre de 500 ppm de cada um. Após os dez minutos iniciais, correspondentes à extração inicial, foi adicionado o oxidante, que por sua vez dá início ao passo catalítico oxidativo. Na Figura 4.17, apresentam-se imagens dos vários passos do sistema de ODS, para uma reação típica, usando o catalisador PMo_{12} @MIL-101@SBA-15.



Figura 4.17. Representação do processo de dessulfurização em diferentes momentos do processo, com o catalisador PMo_{12} @MIL-101@SBA-15 contendo 1,5 μmol de centro ativo PMo_{12} , 750 μL de MeOH, 750 μL de OM e 75 μL de H_2O_2 .

Neste subcapítulo, iniciou-se por estudar a atividade catalítica dos suportes MIL-101 e MIL-101@SBA-15. Depois foram realizados ensaios catalíticos de otimização para os polioxometalatos PMo_{12} e PW_{11}Zn , tendo por base os estudos catalíticos e condições otimizadas anteriormente (Capítulo 3). Por fim, as condições experimentais otimizadas para os catalisadores homogêneos foram aplicadas em reações de ODS com os materiais compósitos, entendidos como catalisadores heterogêneos em reações de ODS.

4.3.1. Desempenho Catalítico dos Suportes

O potencial catalítico dos materiais suportes, MIL-101 e MIL-101@SBA-15, foram testados em sistema de ODS, usando parâmetros reacionais otimizados no Capítulo 3 (25 mg de material, 0,75 mL de OM, 0,75 mL de MeCN e 75 μ L de H₂O₂, a 70 °C). A Figura 4.18, apresenta os resultados dos ensaios catalíticos realizados com MIL-101 e MIL-101@SBA-15, os quais não aparentam exibir atividade catalítica. Após a extração inicial (após 10 min), o valor da dessulfurização mantém-se praticamente constante durante 6 h, o que aponta para a necessidade de incorporar um centro ativo catalítico que irá conferir atividade ao material. A imobilização de POMs nos suportes pretende que se prepare catalisadores sólidos ativos, recuperáveis e recicláveis ou reutilizáveis. Pela análise da evolução da concentração dos componentes de enxofre presente no OM, verifica-se uma seletividade do sistema de ODS OM:MeCN para a dessulfurização extrativa dos compostos pela seguinte ordem: DBT > 4-MDBT > 4,6-MDBT. Esta tendência nos diferentes sistemas catalíticos estudados neste trabalho, bem como em outros reportados na literatura.²⁴

Realizaram-se ainda estudos substituindo o solvente de extração por metanol e os resultados apresentam um comportamento semelhante ao observado com MeCN (Figura 4.19). Denota-se apenas uma pequena diminuição na eficiência da dessulfurização após as 6 horas de reação de 71,3 % em MeCN para 64,0 % em MeOH. De qualquer forma, também neste sistema de OM:MeOH, os suportes não apresentaram uma atividade catalítica oxidativa, atribuindo-se os valores de dessulfurização obtidos exclusivamente ao processo extrativo.

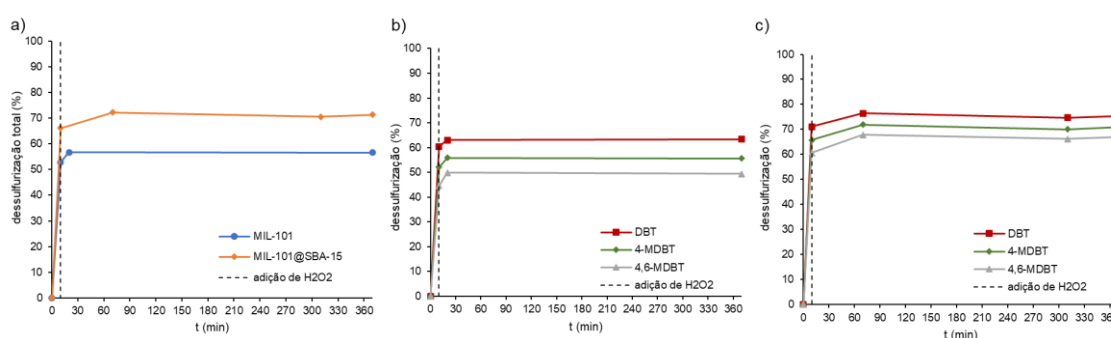


Figura 4.18. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o MeCN como solvente de extração e a) os materiais suporte MIL-101 (azul) e MIL-101@SBA-15 (laranja) como catalisadores. Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM por b) MIL-101 e c) MIL-101@SBA-15.

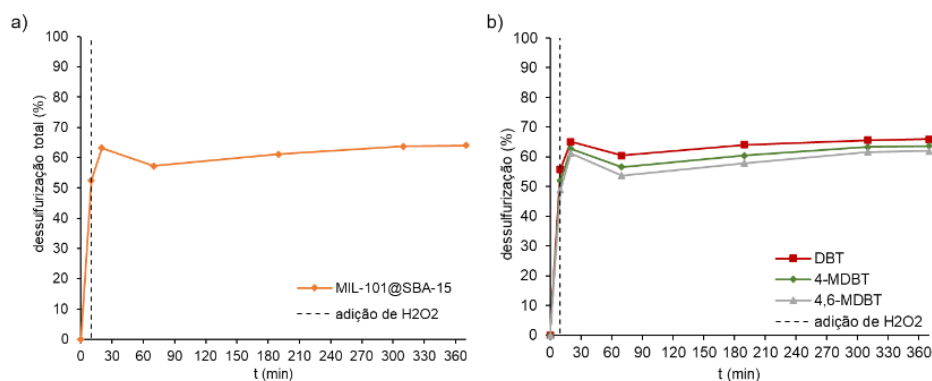


Figura 4.19. Perfis de dessulfurização do OM, utilizando o MeOH como solvente de extração a) usando o suporte híbrido MIL-101@SBA-15 (laranja) como catalisador. b) Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM.

4.3.2. Otimização do Desempenho Catalítico de PMo₁₂

Os estudos de otimização da performance catalítica do centro ativo homogêneo PMo₁₂ foram realizados de forma a aplicar-se os materiais com base em PMo₁₂ num sistema ODS mais sustentável e eficiente. Nesta otimização, os vários parâmetros investigados foram essencialmente a quantidade de catalisador e dos solventes de extração. É importante acrescentar que neste processo de otimização teve-se em conta o trabalho realizado anteriormente no Capítulo 3 com o PW₁₁Zn.

No estudo do efeito da quantidade de catalisador, variou-se as quantidades de catalisador PMo₁₂ (9, 1,5 e 0,75 μ mol) e mantiveram-se as restantes condições (0,75 mL de OM, 0,75 mL de MeOH, 50 μ L de H₂O₂ e 70 °C). Na Figura 4.20, apresenta-se a evolução das reações catalíticas conduzidas com diferentes quantidades de catalisador e, numa observação inicial, verifica que as três quantidades são capazes de garantir a dessulfurização total do OM ao fim de 4 horas. Contudo, para tempos de reação inferiores a 4 h, é possível verificar que à medida que diminui a quantidade de catalisador, também diminui a eficiência de dessulfurização oxidativa. Aplicando-se 9 μ mol de catalisador, é possível atingir uma dessulfurização de 98,1 % após 30 minutos. Com 1,5 μ mol de catalisador obtém-se uma dessulfurização praticamente completa das três espécies de enxofre num período de 2 horas. O resultado obtido com 0,75 μ mol de PMo₁₂ não deixa de ser muito interessante, por se tratar de uma quantidade tão pequena. A aplicação de uma menor quantidade de material é fundamental do ponto de vista de da sustentabilidade ambiental e económica do processo.

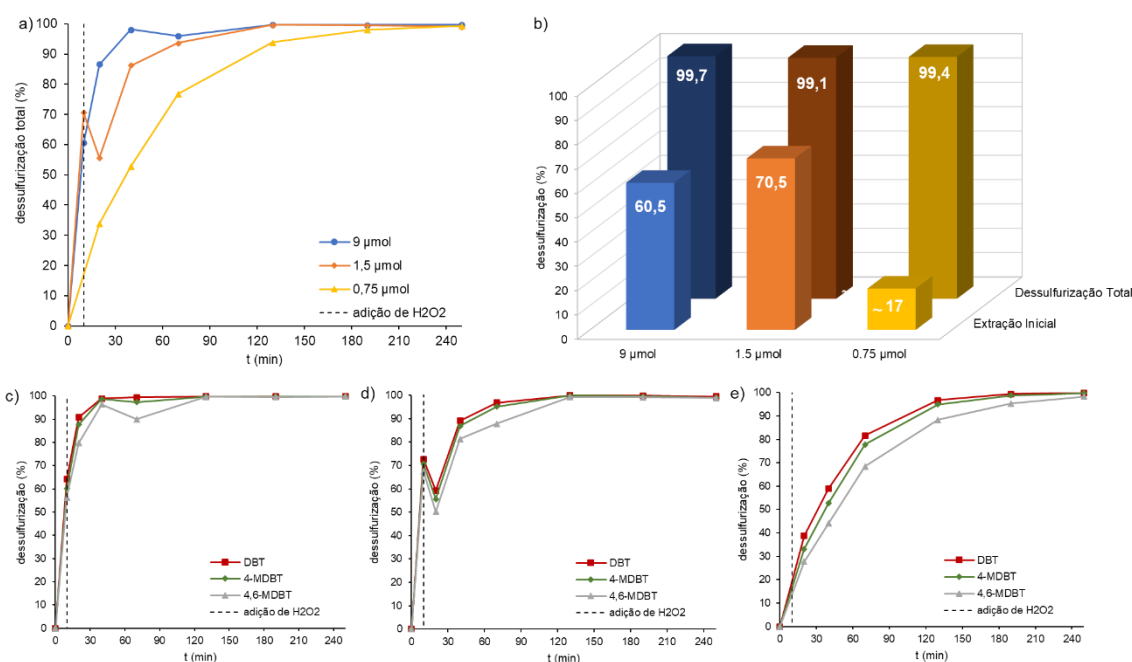


Figura 4.20. Perfis dessulfurização do OM sob condições de catálise homogênea, usando-se PMo_{12} , a) com diferentes quantidades: 9 μmol (azul), 1,5 μmol (laranja) e 0,75 μmol (amarelo); e a correspondente evolução da concentração de cada um dos compostos de enxofre no OM com b) 9, c) 1,5 e d) 0,75 μmol .

Tendo em conta os resultados excepcionais obtidos com PMo_{12} , foi também testada o desempenho catalítico na presença de PEG-200 como solvente de extração, usando-se 1,5 μmol (Figura 4.21.a) e 9 μmol (Figura 4.21.b) deste catalisador. A análise dos resultados representados na Figura 4.21.a1, evidencia a distinção entre o comportamento catalítico com MeOH e com PEG-200. Como foi visto, 1,5 μmol de catalisador permitiu a dessulfurização total do OM ao fim de 2 horas, utilizando-se como solvente o metanol (Figura 4.21), mas não garante o mesmo resultado quando o MeOH é substituído por PEG-200, uma vez que a dessulfurização não aumentou após o passo da extração inicial de 77 % (mesmo após 4 h). No entanto, num sistema contendo 9 μmol de catalisador, quando o solvente MeOH foi substituído por PEG-200 (Figura 4.21.b1), é possível atingir uma dessulfurização quase total (99,8 %) após 4 horas e o valor de extração inicial é superior ao que se verificou com metanol. Assim, de acordo com o conjunto de resultados obtidos com o centro ativo PMo_{12} , pode constatar-se que o sistema com 1,5 μmol de catalisador e que recorreu ao metanol como solvente, apresentou o melhor desempenho catalítico.

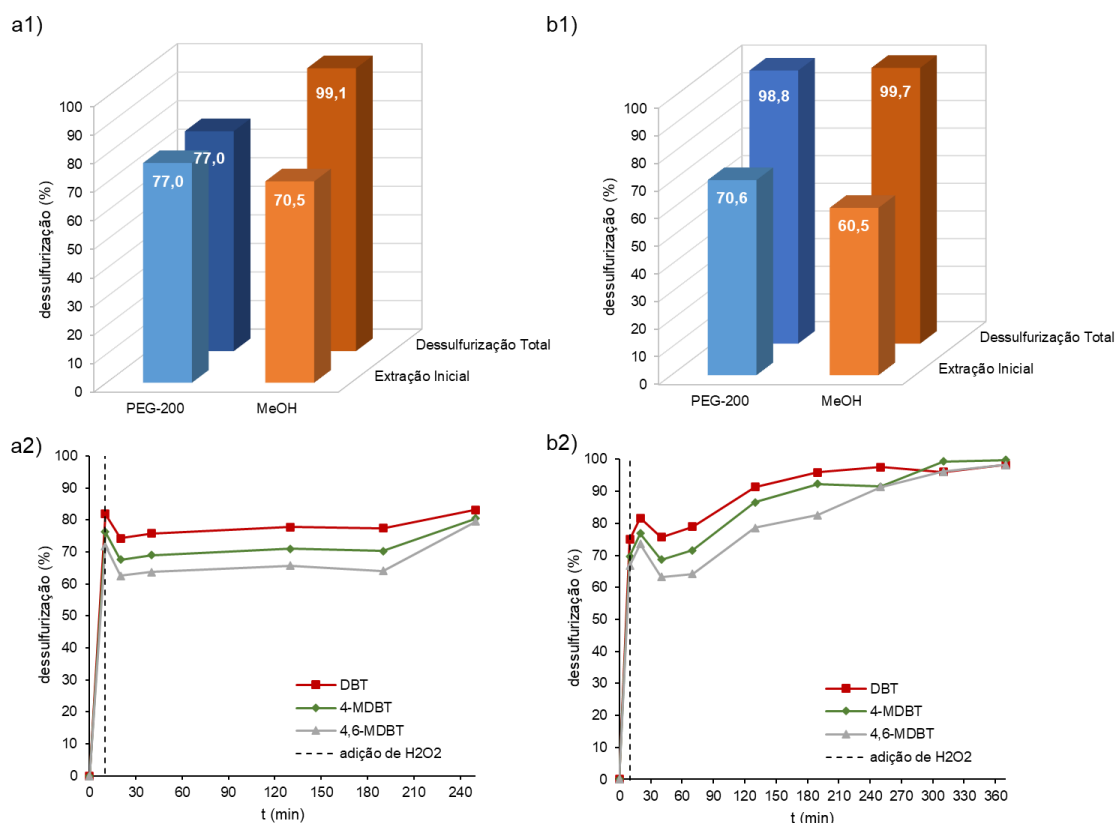


Figura 4.21. Resultados obtidos dos ensaios catalíticos usando a) 1,5 μmol e b) 9 μmol de PMo_{12} comparando 1) a extração inicial e a dessulfurização total na presença de PEG-200 (azul) e metanol (laranja) e a correspondente 2) evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com PEG-200.

A comparação da atividade catalítica do PMo_{12} com o monossustituído PW_{11}Zn , tanto em MeOH como em PEG-200 foi evidenciada na Figura 4.22. Verifica-se que usando o metanol como solvente de extração, o desempenho catalítico entre os dois POMs não é muito distinto. No entanto, na presença de PEG-200, PMo_{12} demonstra uma eficiência apreciavelmente superior. Este POM é capaz de dessulfurizar completamente o OM ao fim de 6 h, enquanto que nas mesmas condições, o melhor resultado com o monossustituído PW_{11}Zn foi alcançado com o sal de TBA deste POM ao fim do passo da extração inicial (87,9 %).

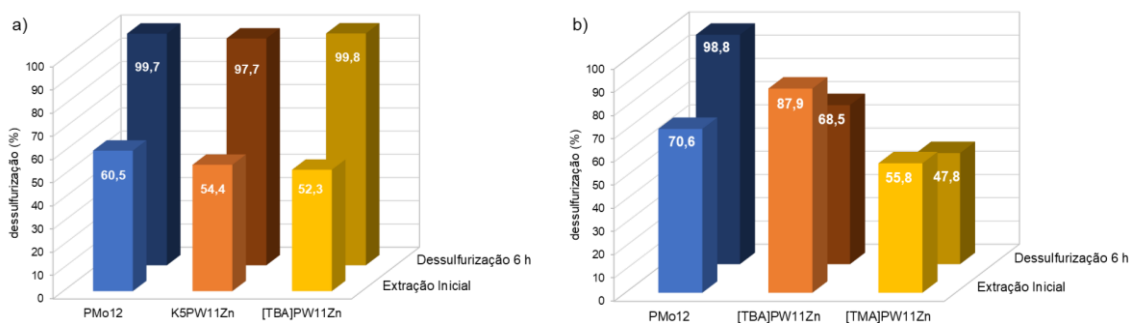


Figura 4.22. Valores de extração inicial e dessulfurização após 6 horas de reação com 9 μmol de PMo_{12} e dos derivados de PW_{11}Zn em a) metanol e b) PEG-200 nas seguintes condições: 50 μL H_2O_2 e 70°C.

4.3.3. Otimização do Desempenho Catalítico de $PW_{11}Zn$

Os estudos de otimização do desempenho catalítico do $PW_{11}Zn$ prosseguiram de forma análoga ao PMo_{12} . Estudou-se o efeito da quantidade de catalisador sob o desempenho catalítico do POM com 1,5 μmol e 9 μmol de catalisador em condições equivalentes (0,75 mL de OM, 0,75 mL de MeOH e 50 μL de H_2O_2 , a 70 °C). Os resultados dos ensaios catalíticos, apresentados da Figura 4.23, demonstram que num período de 4 horas, 1,5 μmol de catalisador não permitiu alcançar dessulfurização completa do OM. O catalisador revelou ter maior dificuldade com a conversão de 4,6-DMDBT, mas não foi capaz de remover completamente nenhuma dos componentes de enxofre.

Com o intuito de melhorar a performance catalítica usando-se apenas 1,5 μmol de catalisador, avaliou-se o efeito da quantidade de oxidante, mantendo-se os restantes parâmetros (Figura 4.24). Após 3 horas, recorrendo a 75 μL de H_2O_2 , o catalisador garantiu a dessulfurização completa dos três compostos de enxofre, ao contrário do resultado obtido com 50 μL . Como se evidencia na Figura 4.25, o aumento da quantidade de oxidante de 50 para 75 μL na presença de $PW_{11}Zn$ equipara (99,8 %) os resultados obtidos usando 1,5 μmol de PMo_{12} (99,1 %). No entanto, PMo_{12} permanece o melhor candidato uma vez que em duas horas atinge a dessulfurização completa (99,7 %), usando uma menor quantidade de oxidante (50 μL).

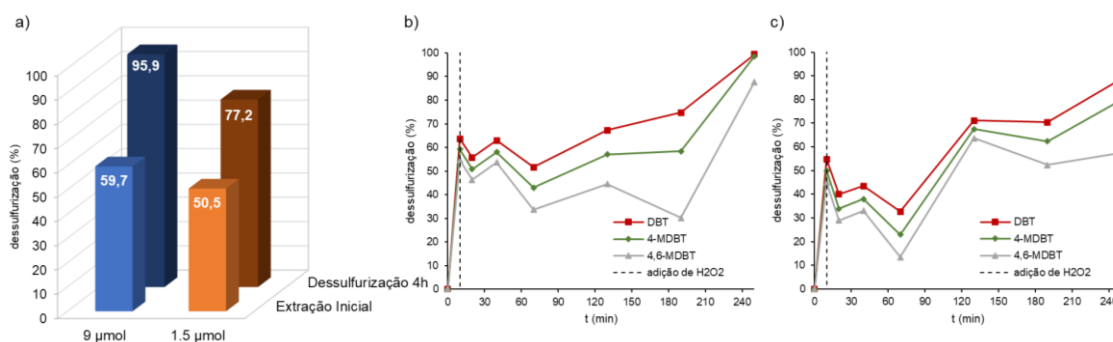


Figura 4.23. Valores de extração inicial e dessulfurização obtidos dos ensaios de catálise homogênea usando $PW_{11}Zn$, a) comparando quantidade de catalisador: 9 μmol (azul) e 1,5 μmol (laranja); e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) 9 e c) 1,5 μmol .

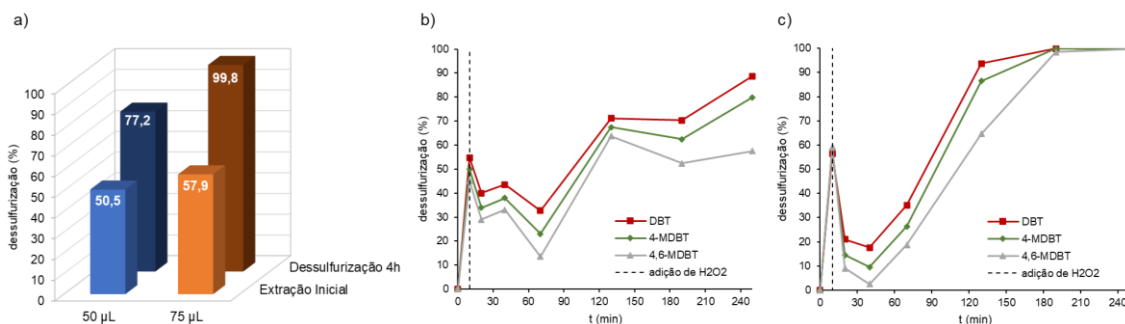


Figura 4.24. Valores de extração inicial e dessulfurização obtidos dos ensaios de catálise homogênea usando PMo_{12} , a) comparando quantidade de H_2O_2 : 50 μL (azul) e 75 μL (laranja); e a correspondente evolução da concentração dos compostos de enxofre no OM com b) 50 μL e c) 75 μL .

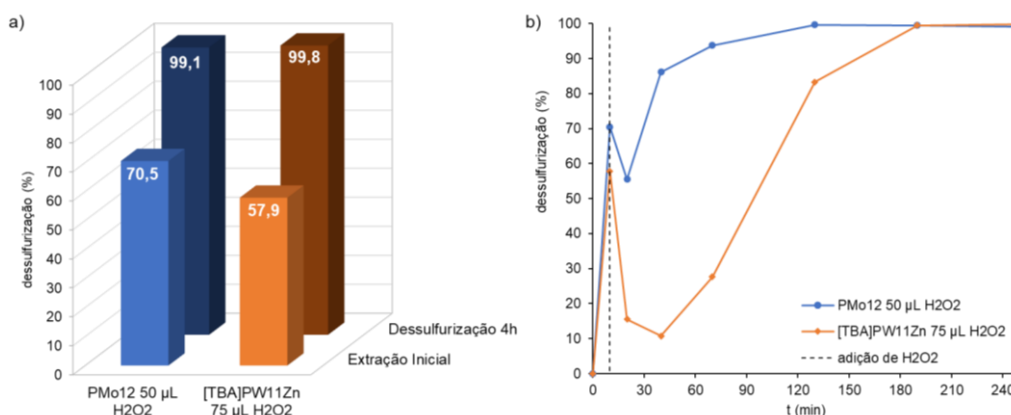


Figura 4.25. a) Valores de extração inicial e b) perfil de dessulfurização OM durante 4 horas, utilizando-se metanol como solvente, e quantidade de compósito contendo 1,5 μ mol de PMo₁₂ e de [TBA]PW₁₁Zn aplicando-se 50 μ L e 75 μ L H₂O₂, para o compósito com PMo₁₂ e PW₁₁Zn, respetivamente.

4.3.4. Desempenho Catalítico dos Compósitos POMs@MIL-101@SBA-15

Os compósitos PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 foram testados como catalisadores heterogêneos em sistemas de ODS, aplicando-se as condições previamente otimizadas (750 μ L de OM, 750 μ L de MeOH, 75 μ L de H₂O₂, 1,5 μ mol de centro ativo a 70 °C). A quantidade de material compósito a utilizar foi calculado com base na quantidade de centro ativo imobilizado, isto é, a partir da quantidade de Mo ou W quantificada pela técnica de ICP-OES. Os resultados da análise encontram-se registados na Tabela 4.4 e indicam uma imobilização de 58,2 μ mol por grama de compósito para PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e 166,3 μ mol de PMo₁₂ por grama de e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15.

Tabela 4.4. Quantidade elementar em gramas por quilograma de material (g/kg) detetado por ICP-OES para os compósitos PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15.

Elemento	PW ₁₁ Zn@MIL-101@SBA-15	PMo ₁₂ @MIL-101@SBA-15
Mo ou W	117,612	191,424
Si	4,935	4,259
Cr	156,575	151,599

Os resultados dos estudos catalíticos realizados para os compósitos estão apresentados na Figura 4.26, onde também são incluídos os estudos análogos para os catalisadores homogêneos para efeitos de comparação. Na mesma Figura 4.26 é incluído um gráfico de barras que destaca os valores obtidos para a fase de extração inicial e o resultado final de dessulfurização após 4 horas de reação. Os perfis de dessulfurização dos compósitos permitem concluir que a imobilização dos POMs na estrutura do suporte híbrido MIL-101@SBA-15 lhe conferiu atividade catalítica.

Comparando o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ com o respetivo catalisador homogéneo, observa-se que o compósito parece contribuir para uma diminuição da remoção na extração inicial. No entanto, foi possível manter a mesma atividade catalítica, apresentando uma dessulfurização praticamente completa após 2 horas. A observação da Figura 4.27 possibilita a análise da evolução da concentração dos diferentes compostos de enxofre (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT) no OM durante reações processo. Apesar de todos os compostos serem removidos na sua totalidade após as 2 horas, o composto de enxofre que parece oxidar com maior facilidade é o DBT, seguindo-se do 4-MDBT e, por último, o 4,6-MDBT. Esta é uma tendência recorrente nos ensaios catalíticos usando os compósitos de PW_{11}Zn .¹⁷

O compósito $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ apresenta um desempenho catalítico muito semelhante ao catalisador homogéneo PW_{11}Zn , tanto no passo de extração inicial como no de dessulfurização oxidativa após as 3 h de reação. Pela análise da Figura 4.27, verificasse que após três horas de passo catalítico, o compósito é capaz de remover completamente o DBT (99,9 %) e 4-MDBT (99,4 %). Contudo, a dessulfurização de 4,6-MDBT atingiu 97,9 % após 4 horas, um valor inferior ao obtido com o catalisador homogéneo (99,7 %). Os grupos metilo na molécula do 4,6-MDBT introduzem um efeito estereoquímico elevado, que dificultam a interação do composto com as espécies catalíticas e o H_2O_2 .³¹ A localização do polioxometalato no compósito pode dificultar os ataques nucleofílicos do oxidante aos átomos de tungsténio e/ou zinco, impedindo a ativação do oxidante e das estruturas intermediárias ativas (peroxotungstatos), responsáveis pela oxidação das espécies de enxofre (Figura 2.10).^{32, 33}

Comparando os compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ entre si, é possível visualizar uma ligeira diferença de atividades catalíticas. Apesar de ambos apresentarem elevados desempenhos catalíticos, o $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ atinge a dessulfurização completa praticamente ao fim de 2 horas, enquanto que o $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ necessita de 4 horas para atingir os mesmos resultados. Assumiu-se assim que o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ é o catalisador heterogéneo mais ativo.

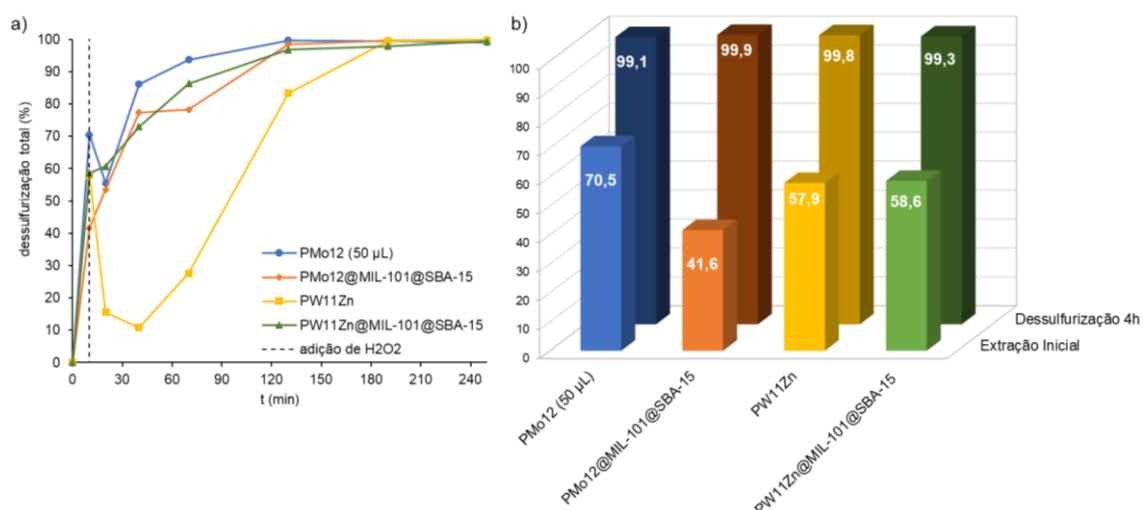


Figura 4.26. a) Perfis de dessulfurização do OM durante 4 horas utilizando vários catalisadores homogêneos e heterogêneos. b) Comparação dos valores de extração inicial e dessulfurização oxidativa após 4 h quando catalisada por PMo₁₂ (azul), PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 (laranja), PW₁₁Zn (amarelo) e PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 (verde) nas mesmas condições experimentais.

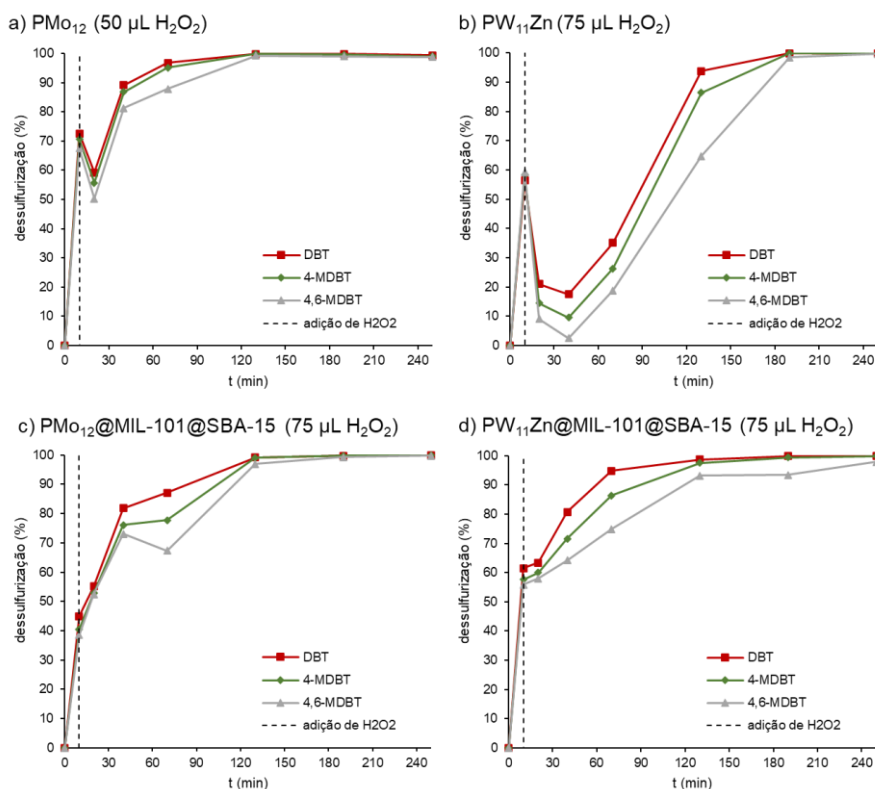


Figura 4.27. Perfis de dessulfurização do OM para cada um dos compostos de enxofre, catalisada por a) PMo₁₂, b) PW₁₁Zn, c) PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 e d) PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15.

4.3.5. Reciclagem do $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101@SBA-15}$

A capacidade de reciclagem do $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101@SBA-15}$ foi testada em ciclos consecutivos de ODS (consultar esquema no Capítulo 7, Seção 7.3.3). No final de cada ciclo, o material foi recuperado através de centrifugação e lavado com MeCN e seco durante a noite à temperatura ambiente. Depois de seco, o compósito foi pesado e reutilizado num novo ciclo catalítico, corrigindo as quantidades dos reagentes e volume de OM e MeOH, de forma a manterem-se as condições entre os vários ciclos. O estudo de reciclagem foi realizado com 9 mg de material (correspondentes a 1,5 μmol de PMo_{12}), 750 μL de OM, 750 μL de MeOH e 75 μL de H_2O_2 . Na Figura 4.28 apresentam-se os perfis de dessulfurização obtidos para os vários ciclos (Figura 4.28a), e ainda os valores de dessulfurização após 6 horas do processo de dessulfurização oxidativa (Figura 4.28b); bem como os valores de dessulfurização para cada um dos componentes de enxofre após as 6 h de reação (Figura 4.28c). A análise dos resultados revela que a atividade catalítica do $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101@SBA-15}$ se manteve praticamente constante durante os seis ciclos de ODS, com dessulfurização muito próxima de 100 %, ocorrendo apenas uma ligeira diminuição após o quarto ciclo. Comparando a dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre, é possível verificar que esta diminuição é tanto mais significativa para o 4,6-MDBT, sendo este o composto mais difícil de oxidar (Figura 4.28c).³¹ A redução de atividade que se observa mais acentuada no sétimo ciclo de ODS pode dever-se a alguma perda de centro ativo PMo_{12} para o meio reacional. No entanto, pode também estar a ocorrer impedimento ao acesso das cavidades porosas do material híbrido pelos produtos da oxidação acumulados na superfície do material após 6 ciclos. Se os poros do material não estiverem acessíveis, a oxidação dos compostos de enxofre pode ser dificultada e a eficiência do catalisador diminuída. No entanto, é importante notar que o sétimo ciclo decorreu com apenas 1.8 mg de catalisador, o que pode ter associado um elevado erro experimental, sendo que, a partir daqui, não foi possível realizar mais ensaios de reciclagem.

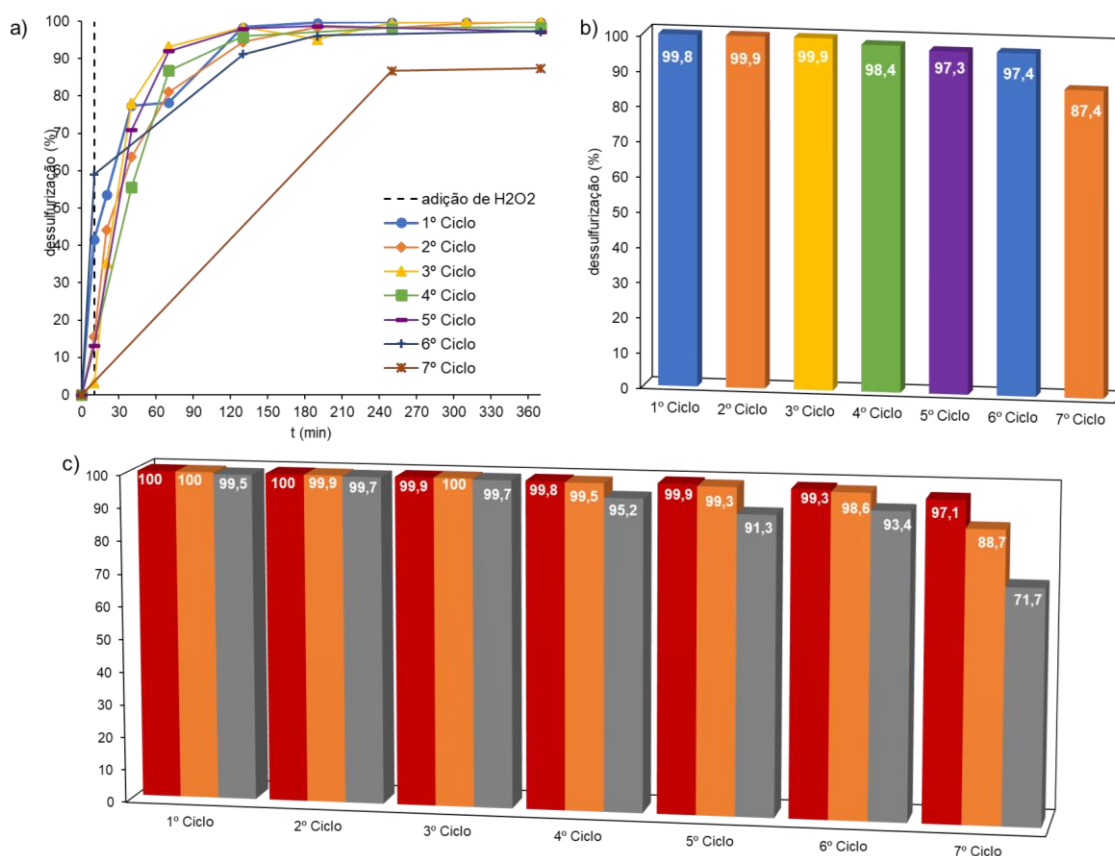


Figura 4.28. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$ durante sete ciclos de ODS consecutivos, b) resultados de dessulfurização obtidos após 6 horas do passo catalítico e c) de dessulfurização para cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada um dos sete ciclos de ODS.

4.3.6. Estabilidade do $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$

De forma a investigar a estabilidade da estrutura, o material compósito foi recuperado após um ciclo e caracterizado por SEM-EDS. Na Figura 4.29, estão apresentados a micrografia e o espectro de EDS e, por efeito de comparação, foram também incluídos uma micrografia com a mesma ampliação e o espectro de EDS obtido para o compósito original. A comparação dos resultados revela uma pequena perda de regularidade e cristalinidade, sendo possível visualizar alguns cristais octaédricos de dimensões semelhantes. Os espectros de EDS do compósito antes e depois dos estudos catalíticos detetam a mesma composição elementar. Em particular, detetam molibdénio, confirmando a presença do centro ativo na amostra.

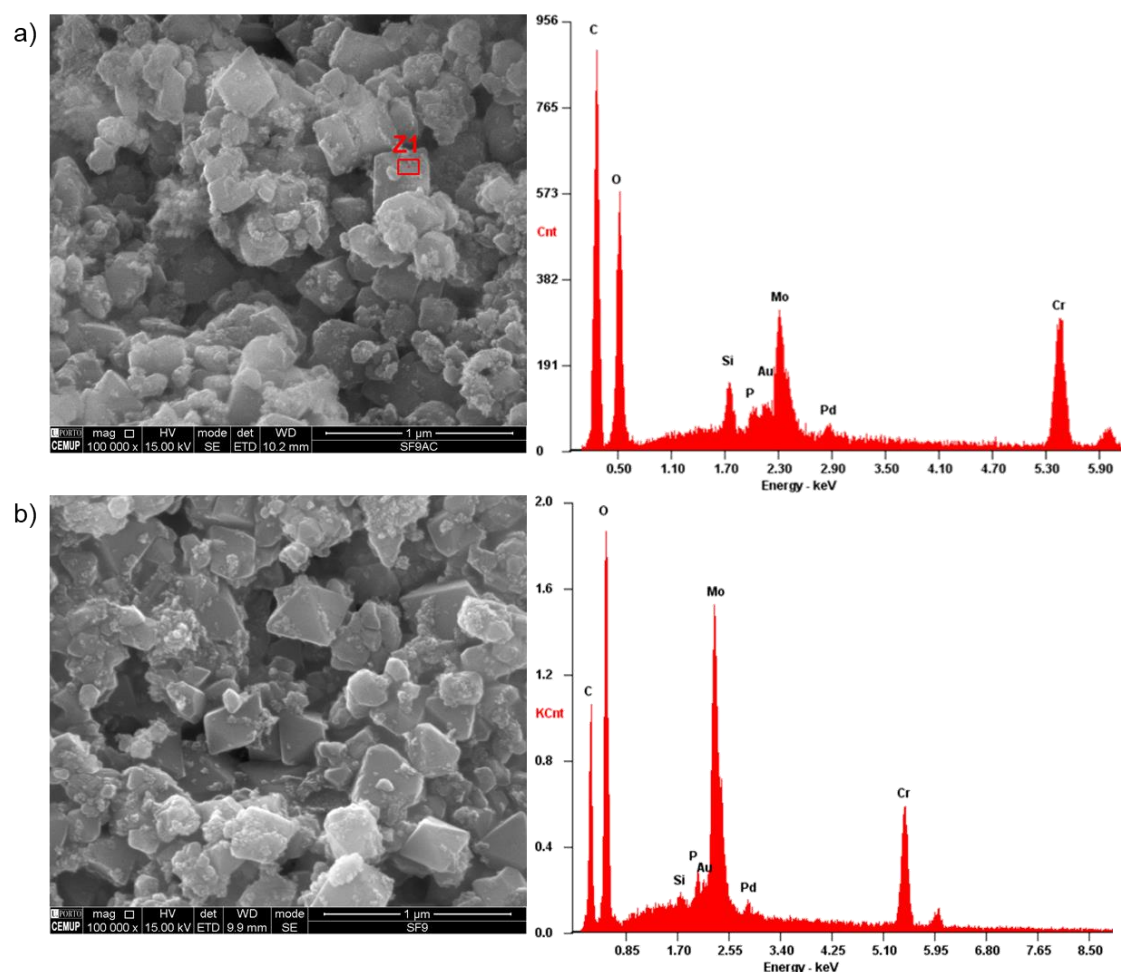


Figura 4.29. Micrografia obtida por SEM e espectro EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ recuperada do sistema catalítico de ODS a) após 1 ciclo. Incluiu-se também uma micrografia e o espectro EDS do material b) antes de ser aplicado como catalisador, para efeitos comparativos.

4.4. Apreciações Finais

Neste capítulo, preparou-se um suporte híbrido $\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, a partir do método de preparação do MOF na presença da estrutura da sílica SBA-15. A caracterização realizada pelas várias técnicas realizadas não comprovou a presença da estrutura da sílica no mesmo, podendo, de facto, ter ocorrido a destruição do SBA-15 no processo de preparação do suporte híbrido (sob condições de síntese do MIL-101). Embora não tenha sido possível confirmar a integridade da sílica no suporte híbrido, o sólido obtido foi utilizado como suporte para a heterogeneização dos centros ativos PMo_{12} e KPW_{11}Zn . A caracterização dos compósitos $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}@\text{SBA-15}$, demonstrou a presença dos polioxometalatos na estrutura dos compósitos.

Ao contrário do suporte híbrido, os compósitos demonstraram um excelente desempenho catalítico. Em particular, o $\text{PMo}_{12}@\text{MIL101}@\text{SBA-15}$ foi reciclado durante sete ciclos consecutivos, demonstrando uma elevada capacidade de reciclagem. A

análise por SEM-EDS apresentou alguns sinais de degradação da estrutura do compósito $\text{PMo}_{12}@MIL101@SBA-15$ após estudos de reciclagem.

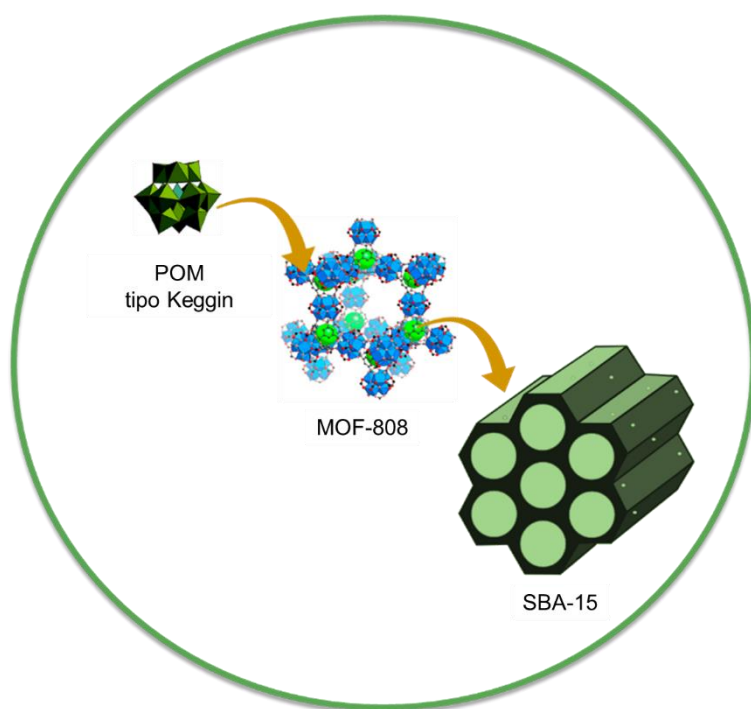
O grupo de investigação Balula et al. tinha já reportado o elevado desempenho catalítico dos compósitos $\text{PMo}_{12}@MIL-101$ e $\text{PW}_{11}\text{Zn}@MIL-101$ em sistema bifásicos de um óleo modelo com 2000 ppm de enxofre em octano e utilizando-se o líquido iónico $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ como solvente de extração, na presença de 3 μmol de centro ativo. Contudo, o compósito $\text{PW}_{11}\text{Zn}@MIL-101$ sofreu desativação após o terceiro ciclo de reciclagem. Já o $\text{PMo}_{12}@MIL-101$ apresentou lixiviação do POM. Assim, a partir da preparação dos compósitos híbridos $\text{PMo}_{12}@MIL-101@SBA-15$ e $\text{PW}_{11}\text{Zn}@MIL-101@SBA-15$, foi possível aumentar a eficiência económica do processo, pela escolha de metanol como solvente de extração e diminuir a quantidade de centro ativo utilizado, sem prejudicar a atividade catalítica dos materiais. Para além disso, a capacidade de reciclagem dos catalisadores foi melhorada.

4.5. Referências Bibliográficas

1. C. Chen, N. Feng, Q. Guo, Z. Li, X. Li, J. Ding, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **513**, 891-902.
2. F. Mirante, S. O. Ribeiro, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Topics in Catalysis*, 2017, **60**, 1140-1150.
3. Q. Liu, L. Ning, S. Zheng, M. Tao, Y. Shi and Y. He, *Scientific Reports*, 2013, **3**, 1-6.
4. G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science (New York, N.Y.)*, 2005, **309**, 2040-2042.
5. Y. Gao, F. Mirante, B. de Castro, J. Zhao, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Molecules*, 2020, **25**, 5494.
6. M. Sheikh Alivand, N. H. M. Hossein Tehrani, M. Shafiei-alavijeh, A. Rashidi, M. Kooti, A. Pourreza and S. Fakhraie, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, **7**, 1-10.
7. X. Wang, P. Wang, Z. Dong, Z. Dong, Z. Ma, J. Jiang, R. Li and J. Ma, *Nanoscale Research Letters*, 2010, **5**, 1468–1473.
8. F. Mahmoudi and M. M. Amini, *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **35**, 1-13.
9. J. Kou and L.-B. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 12051-12059.
10. S. Kayal, B. Sun and A. Chakraborty, *Energy*, 2015, **91**, 772-781.
11. Y. Xu, C. Wang, G. Zhou, Y. Wu and J. Chen, *Applied Surface Science*, 2012, **258**, 6366-6372.
12. A. Chakraborty and T. K. Maji, *APL Materials*, 2014, **2**, 1-7.
13. Y. Yin, P. Tan, X.-Q. Liu, J. Zhu and L.-B. Sun, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 3399-3406.
14. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (New York, N.Y.)*, 1998, **279**, 548-552.
15. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 1961-1968.
16. A. Kondo, S. Takanashi and K. Maeda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **384**, 110-115.
17. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Fuel Processing Technology*, 2015, **131**, 78-86.
18. E. Naseri and R. Khoshnavazi, *RSC Advances*, 2018, **8**, 28249-28260.

19. Z. Wang, M. Babucci, Y. Zhang, Y. Wen, L. Peng, B. Yang, B. Gates and D. Yang, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**, 53537–53546.
20. L. Wu, M. Xue, S.-L. Qiu, G. Chaplais, A. Simon-Masseron and J. Patarin, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, **157**, 75-81.
21. M. Ma, H. Noei, B. Mienert, J. Niesel, E. Bill, M. Muhler, R. A. Fischer, Y. Wang, U. Schatzschneider and N. Metzler-Nolte, *Chemistry - A European Journal*, 2013, **19**, 6785-6790.
22. Ş. S. Bayazit, S. T. Danalıoğlu, M. Abdel Salam and Ö. Kerkez Kuyumcu, *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, **24**, 25452-25461.
23. S. O. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. L. Almeida, J. Pires, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, S. Gago, B. de Castro and S. S. Balula, *Catalysis Today*, 2019, **333**, 226-236.
24. C. M. Granadeiro, P. M. C. Ferreira, D. Julião, L. A. Ribeiro, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves, B. De Castro, M. Pillinger, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Energies* 2018, **11**, 1-11.
25. C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck and R. Thouvenot, *Inorganic Chemistry*, 1983, **22**, 207-216.
26. C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier, *Journal of Catalysis*, 1996, **164**, 16-27.
27. D. Julião, A. D. S. Barbosa, A. F. Peixoto, C. Freire, B. de Castro, S. S. Balula and L. Cunha-Silva, *CrystEngComm*, 2017, **19**, 4219-4226.
28. S.-W. Li, Z. Yang, R.-M. Gao, G. Zhang and J.-s. Zhao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**, 574-583.
29. M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé and S. Launay, *Journal of Materials Chemistry*, 1992, **2**, 971-978.
30. S.-W. Li, R.-M. Gao, R.-L. Zhang and J.-s. Zhao, *Fuel*, 2016, **184**, 18-27.
31. S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. Almeida Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Catalysis Science & Technology*, 2013, **3**, 2404-2414.
32. S. O. Ribeiro, L. S. Nogueira, S. Gago, P. L. Almeida, M. C. Corvo, B. d. Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Applied Catalysis A: General*, 2017, **542**, 359-367.
33. W. Trakarnpruk and K. Rujiraworawut, *Fuel Processing Technology*, 2009, **90**, 411-414.

5. Materiais $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808} @ \text{SBA-15}$



Neste capítulo, preparou-se o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15}$ e o suporte híbrido $\text{MOF-808}@\text{SBA-15}$. Num trabalho recentemente publicado, o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}$ apresentou ser um catalisador heterogêneo muito eficiente para a dessulfurização e desnitrificação de combustíveis.¹ No entanto, a elevada performance deste catalisador também exigiu o uso de uma quantidade considerada do mesmo. Assim, de forma a manter, ou mesmo melhorar, a sua atividade em ODS e diminuir a quantidade usada de centro ativo e de MOF, dispersou-se este último num suporte robusto mesoporoso, a SBA-15. A síntese do compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15}$ e do respetivo suporte híbrido $\text{MOF-808}@\text{SBA-15}$, foi realizada por dois métodos distintos: o método tradicional de *one-pot* (ST) e o método de *incipient wetness impregnation* (IWI).

A síntese do compósito pelo método ST ($\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$) seguiu um procedimento simples de *one pot*, adaptado da literatura.^{2, 3} Através do método solvotérmico, preparou-se uma solução contendo os precursores do MOF, o ácido fosfomolibdico PMo_{12} , a sílica SBA-15 e os solventes (detalhes experimentais apresentados no Capítulo 7). Após sonificação até dissolução de todos os reagentes, com exceção do SBA-15, a mistura foi transferida para autoclaves e submetida a 130 °C por 48h. Após lavagem e secagem do sólido resultante, obteve-se um material de cor azul clara. O suporte híbrido $\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$, seguiu um procedimento semelhante à exceção da adição do POM e o produto final era um sólido branco.

A síntese do compósito pelo método de *incipient wetness impregnation* ($\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$) é um método mais trabalhoso que o ST. O procedimento adaptado⁴, envolveu a incorporação sequencialmente de soluções dos precursores do MOF (o sal de ligando e o sal metálico ZrCl_4) e do PMo_{12} na sílica *via wetness impregnation*. Incluiu também um passo intermédio para acidificação do sal do ligando orgânico do MOF (ácido 1,3,5- benzenotricarboxílico) *via* fase gasosa (usando HCl). O material final foi um sólido com um tom claro azul. O procedimento foi descrito em maior detalhe no Capítulo 7. O suporte híbrido $\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$ foi preparado pelo grupo de investigação da *Universidad Rey Juan Carlos* (Secção Experimental, Capítulo 7). Contudo, a sua preparação seguiu um procedimento idêntico ao do compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$, exceto a adição do POM.

De seguida, é discutida a caracterização e a síntese dos materiais preparados pelos dois métodos. Os materiais foram caracterizados por FTIR, PXRD, TGA, SEM-EDS e ICP-OES. Os resultados obtidos pelos estudos catalíticos de ODS são também apresentados e discutidos.

5.1. Caracterização de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$

5.1.1. FTIR

Os espectros vibracionais do suporte híbrido $MOF-808@SBA-15-ST$ e do compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$ estão representados na Figura 5.1. Para efeitos de comparação, são também incluídos os espectros vibracionais dos correspondentes materiais individuais: $MOF-808$ e $SBA-15$, igualmente sintetizados neste trabalho.

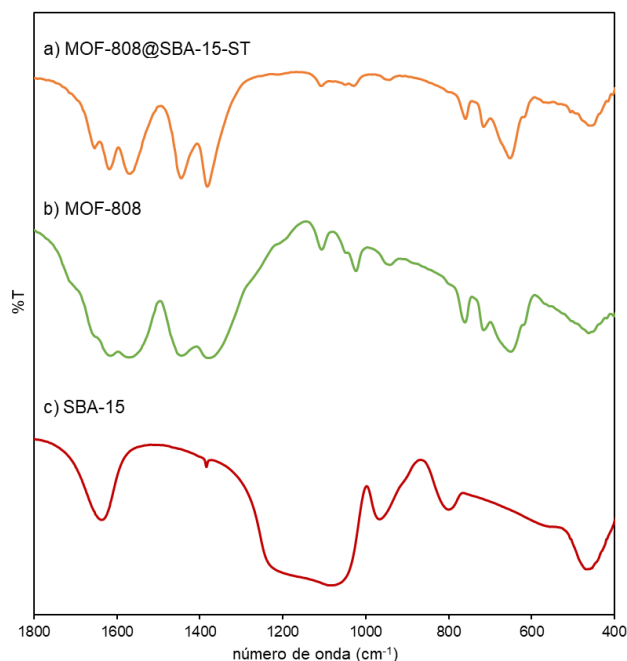


Figura 5.1. Espectros de FTIR de a) $MOF-808@SBA-15-ST$, b) $MOF-808$ e c) $SBA-15$.

A análise do espectro vibracional do suporte $MOF-808@SBA-15-ST$ revela várias semelhanças com o espectro do $MOF-808$. Destacam-se as bandas a 1618 e 1570 cm^{-1} associadas a alongamento assimétrico do grupo carboxilato COO^- e a 1446 cm^{-1} e 1383 cm^{-1} associadas às ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{O}-\text{H}$ do ligando BTC, respetivamente.⁵⁻⁷ Para além disso, na região entre 770 e 600 cm^{-1} surge bandas das vibrações associadas a ligações $\text{Zr}(\text{-OC})$ da rede organometálica.^{5, 6} A banda a 1655 cm^{-1} confirma a coordenação entre os grupos acetato do modulador com os agregados de zircónio.^{5, 7, 8} Contudo, a presença de $SBA-15$ não pode ser confirmada por esta técnica, uma vez que as bandas característica da sílica não são evidentes no espectro do compósito.

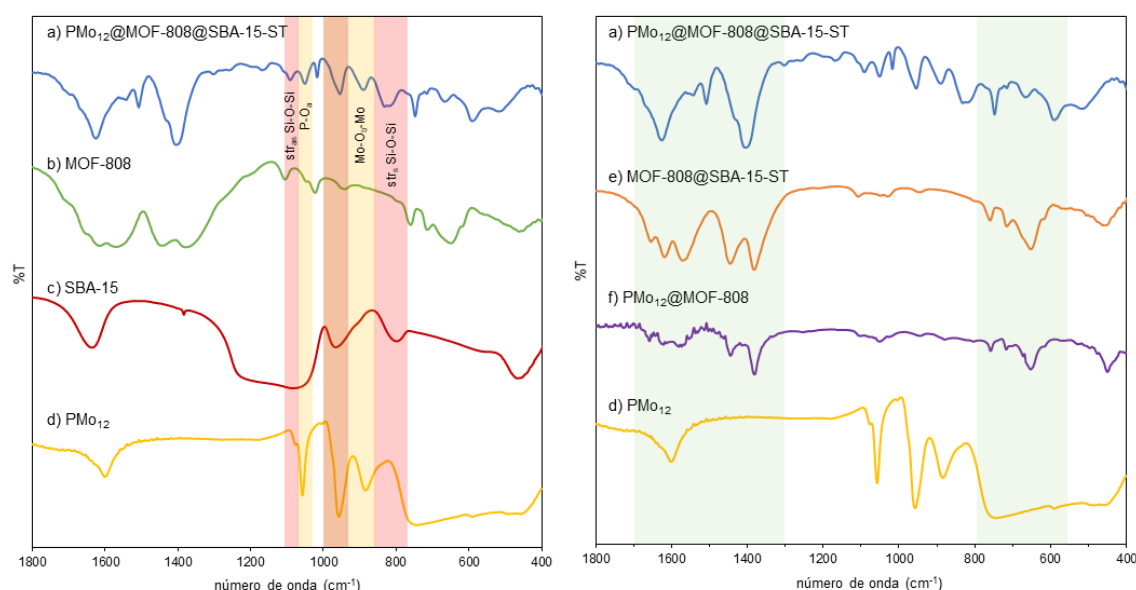


Figura 5.2. Espectros de FTIR de a) $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$, b) MOF-808 , c) SBA-15 , d) PMo_{12} , e) $\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$ e f) $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}$.

O espectro vibracional do compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$ está representado na Figura 5.2, juntamente com os espectros correspondentes aos materiais individuais (MOF-808 , SBA-15 , PMo_{12}), bem como também com o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}$, presente no grupo de investigação, e o suporte $\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$. As bandas vibracionais no intervalo $650\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ e $1330\text{--}1475\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas ao MOF-808 , apesar da sua intensidade relativa ter sido alterada no compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$, em relação ao MOF-808 puro.⁷ A 1626 cm^{-1} é possível identificar uma banda que pode estar associada aos grupos COO- dos ligandos BTC coordenados aos nodos de zircónio.⁸ Contudo, o ombro a 1670 cm^{-1} pode ser indicativo grupos acetato no MOF resultantes remoção do ácido acético (o modulador).⁹

A região entre 750 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} do espectro do compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$, deverá apresentar as bandas características do polioxometalato e da sílica (Figura 5.2). A presença de SBA-15 pode ser confirmada pelas bandas apresentadas a 830 cm^{-1} e 1087 cm^{-1} , associadas a vibrações de estiramento simétrico e assimétrico de Si-O-Si , respetivamente.¹⁰ O POM foi identificado pelas bandas a 1051 , 889 e 748 cm^{-1} , que correspondem às vibrações de estiramento assimétrico P-O_a (centro do poliedro PO_4) e Mo-O-Mo *corner sharing* e *edge sharing*, respetivamente.^{11, 12} A banda vibracional que surge a 955 cm^{-1} pode também ser atribuída ao POM, mais concretamente, à ligação terminal Mo=O_d (no exterior do octaedro MoO_6).¹¹ Contudo, esta banda sobrepõe-se à banda resultante da ligação Si-O-H da sílica (a 966 cm^{-1} no espectro da SBA-15 individual).¹³ O espectro vibracional do compósito apresenta ainda uma banda adicional a 1508 cm^{-1} que não pode ser inequivocamente associado a um

dos materiais individuais. No entanto, esta banda foi reportada nos artigos de Li Wen et al e deve ser um resultado da interação com o POM.¹⁴

5.1.2. XRD

A Figura 5.3 expõe o difratograma obtido para MOF-808@SBA-15. Inclui-se também o difratograma obtidos para o MOF-808 para efeitos de comparação. O perfil dos difratogramas dos dois materiais é bastante semelhante, apresentando os picos característicos do MOF-808 a valores de 2θ e intensidades relativas expectados. Os planos (111), (311), (222), (400), (331) e (511) do MOF-808 foram atribuídos aos picos de difração 2θ de $4,3^\circ$, $8,3^\circ$, $8,7^\circ$, $10,0^\circ$, $11,0^\circ$ e $13,0^\circ$.^{7, 15, 16} Assim, foi confirmada a presença da estrutura cristalina do MOF-808. Uma vez que não foi possível realizar a análise a baixos ângulos, não se avaliou a presença da sílica.

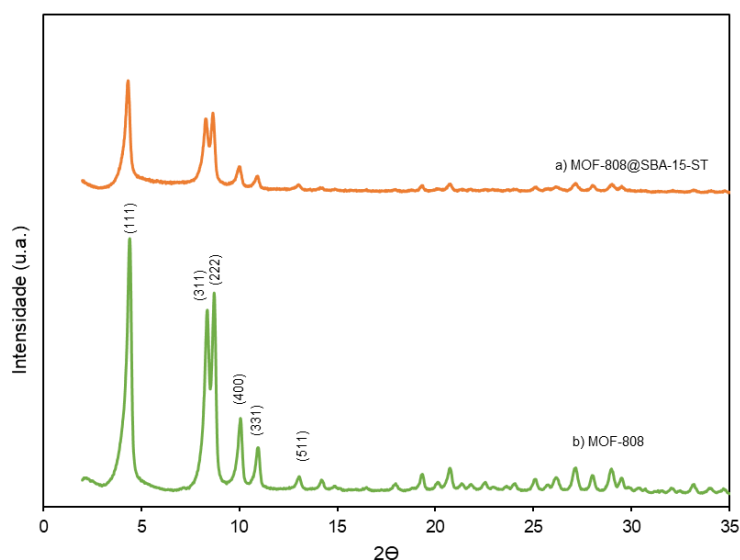


Figura 5.3. Representação dos difratogramas obtidos para o a) MOF-808@SBA-15-ST e o b) MOF-808, entre os ângulos de 2 e 35° .

5.1.3. TGA

Os registos das análises termogravimétricas dos materiais MOF-808@SBA-15-ST e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST estão representados na Figura 5.4, onde são também incluídos o perfil termogravimétrico dos materiais individuais MOF-808 e SBA15. As curvas TGA e DTG para o suporte híbrido MOF-808@SBA-15-ST e o compósito e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST (assim como para os suportes MOF-808 e SBA-15) são apresentadas na Figura A.1.

A curva termogravimétrica do MOF-808 individual apresenta um comportamento típico, de acordo com a literatura.^{6, 17, 18} Uma perda inicial de 10,9 % até 105°C e uma segunda

perda de massa de 14,1 %, entre 105 e 265 °C, podem ser relativas à volatilização de água adsorvida e de solventes (DMF e etanol) e ligandos não-coordenados retidos nos poros do material. A perda de massa mais significativa (41,0 %) até 660 °C provavelmente está associada à remoção do ligando (ácido trimésico) coordenado ao nodo de zircônio. A partir de 600 °C, a combustão do ácido trimésico é completada, pela quebra das ligações Zr-O, e o produto final são apenas óxidos de zircônio, ZrO_2 .⁴⁻⁶

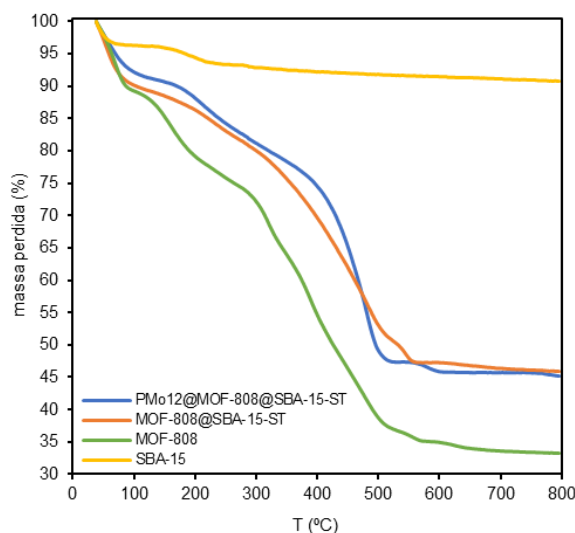


Figura 5.4. Perfil termogravimétrico obtido para o suporte MOF-808@SBA-15-ST e compósito PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST no intervalo de temperatura entre 38 e 800 °C, apresentando-se também os perfis do MOF-808 e SBA-15 para efeitos de comparação.

As curvas termogravimétricas do suporte híbrido MOF-808@SBA-15 e do compósito PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST apresentam comportamentos semelhantes ao MOF-808. Após as duas primeiras perdas de massa associadas à perda de água e moléculas dos solventes, ocorre a perda de massa principal entre 290 e 530 °C de 30,5 % e 34,4 % para o MOF-808@SBA-15-ST e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST, respetivamente. De acordo com a literatura, a presença de um POM em estruturas suporte pode contribuir para uma menor perda de massa em relação ao suporte. Esta diminuição de perda mássica (%) pode ser confirmada para o compósito PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST no intervalo de temperaturas até 200 °C (Figura 5.4), temperatura à qual já se deu início à decomposição do POM.¹⁹⁻²³ Conclui-se também que foi possível aumentar a estabilidade térmica do MOF pela imobilização na sílica, uma vez que as $\text{DTG}_{\text{máx}}$ aumentaram de 475,9 °C do MOF-808 para 481,6 °C do MOF-808@SBA-15-ST e 478,4 °C do PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST.

5.1.4. SEM-EDS

A análise dos materiais por SEM-EDS permite estudar a morfologia e composição das amostras. As micrografias registadas para o suporte híbrido MOF-808@SBA-15-ST são exibidas na Figura 5.5, incluindo o espectro EDS. A análise das imagens de SEM revela duas morfologias diferentes: estruturas alongadas e cristais octaédricos. A estrutura predominante são os microcristais octaédricos associados ao MOF-808. No entanto, no suporte híbrido estas partículas apresentam menores dimensões (média de 86 nm), do que as partículas visualizadas nas imagens SEM do MOF-808 puro (Secção 2.1.5.).^{7, 24} Para além disso, também se verifica uma diminuição da cristalinidade da amostra quando se passa do MOF-808 puro para a estrutura do híbrido. A segunda morfologia presente são as estruturas alongadas associadas à geometria hexagonal mesoporosa da SBA-15, de dimensões semelhantes.^{25, 26} O espectro de EDS corrobora com esta afirmação, registando uma maior quantidade de zircónio presente na amostra, em relação à quantidade de silício. As imagens de mapeamento elemental de EDS (Figura 5.6) permitem destacar a distribuição heterogênea dos elementos, predominando o silício em determinadas zonas mais ricas em estruturas alongadas, e zircónio nas restantes de zonas. Pela análise das imagens, pode-se considerar que as partículas do MOF-808 possuíam uma certa tendência para a agregação. Apesar de ser possível construir as estruturas de MOF-808 na presença da estrutura do SBA-15, não é possível afirmar que as partículas formadas do MOF-808 se encontram encapsuladas nos poros do SBA-15.

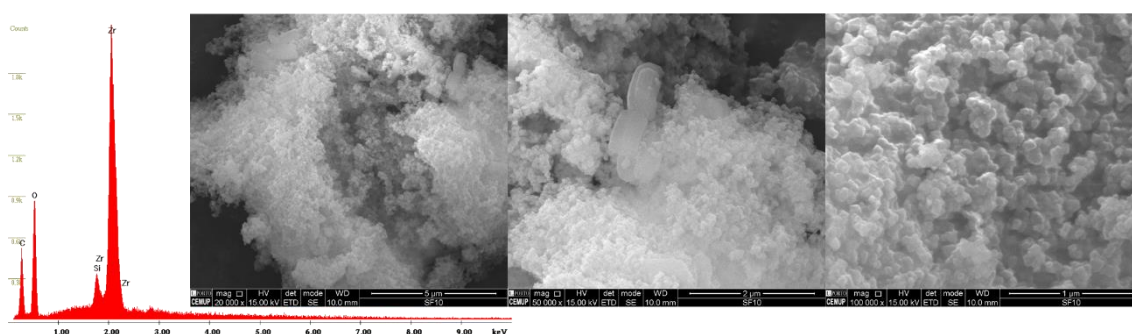


Figura 5.5. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x, 50 000x e 100 000x e espectro de EDS obtido para o suporte híbrido MOF-808@SBA-15-ST.

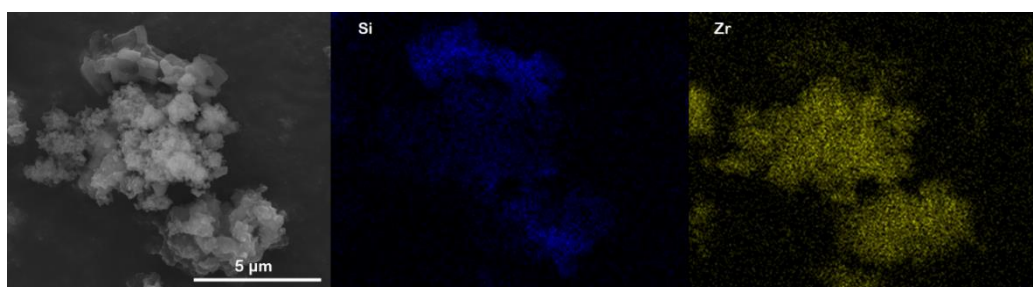


Figura 5.6. Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material MOF-808@SBA-15-ST.

As micrografias SEM da Figura 5.7 mostram que o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15\text{-ST}$ apresenta a mesma morfologia que o suporte híbrido, com cristais octaédricos, característicos do MOF-808 e partículas alongadas, características do SBA-15 (ver Figura A.2 na Secção Anexos). A similaridade de morfologia entre o compósito e do suporte híbrido demonstra que a incorporação do POM não alterou a morfologia dos materiais. Denota-se apenas um aumento da dimensão das partículas octaédricas de 86 nm do suporte híbrido para 500 nm no compósito. As análises de EDS (Figura 5.8) da amostra do compósito foram registadas em duas zonas compostas maioritariamente por uma ou outra morfologia. Os resultados obtidos foram idênticos aos anteriormente apresentados no suporte híbrido. As imagens de mapeamento elementar de EDS foram obtidas a duas diferentes ampliações, dadas as dimensões distintas dos dois tipos de partícula. A Figura 5.9 mostra uma distribuição relativamente uniforme para o molibdénio (elemento representativo do POM) e para o zircónio (presente no MOF). Contudo, destaca-se a evidente diferença para a dispersão heterogénea do silício. Através desta análise, complementada pelas técnicas anteriores, confirma-se a presença do POM no compósito e a presença do MOF e da sílica no compósito.

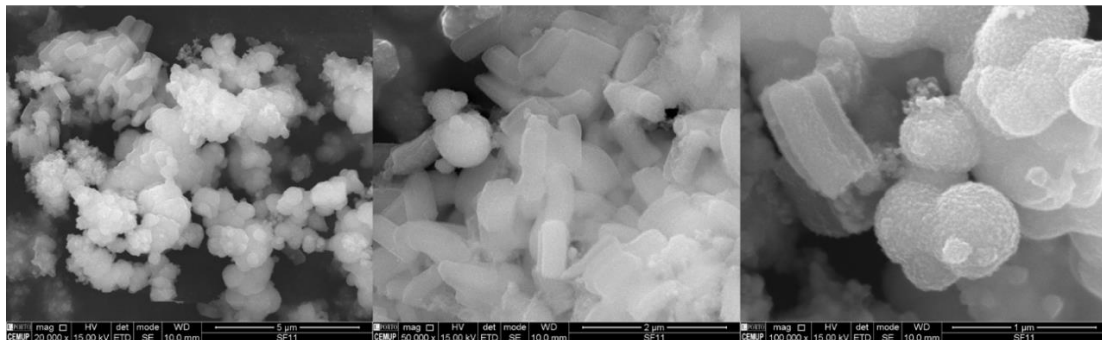


Figura 5.7. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x, 50 000x e 100 000x para o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15\text{-ST}$.

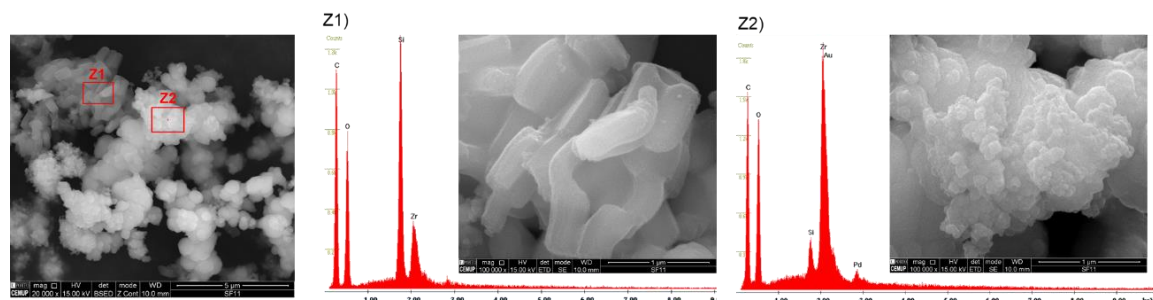


Figura 5.8. Espectros de EDS e micrografias SEM com ampliação de 100 000x em duas zonas diferentes para o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15\text{-ST}$.

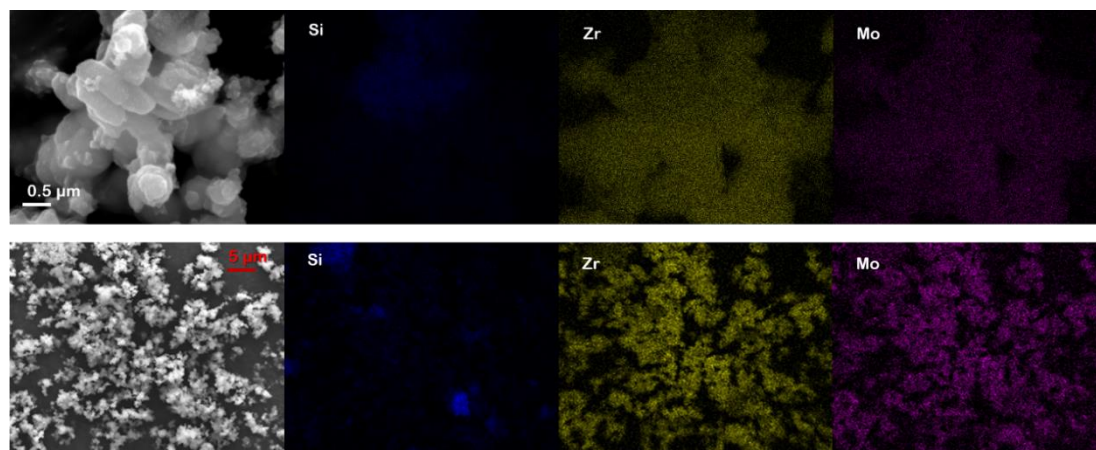


Figura 5.9. Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$.

5.1.5. ICP-OES

O compósito foi também analisado por ICP-OES, com o objetivo de quantificar o PMo_{12} presente. As quantidades relativas de molibdénio, silício e zircónio determinadas por esta técnica, estão registadas na Tabela 5.1. Os elementos selecionados são representativos do POM, do MOF e da sílica e revelam a predominância do MOF em relação à sílica (5,86 mmol de Zr e 0,33 mmol de Si por grama de compósito), o que corrobora com a informação obtida pelo SEM/EDS. Os resultados da análise por ICP-OES indicam a presença de 52,6 μmol de PMo_{12} por grama de material compósito.

Tabela 5.1. Quantidade elemental em gramas por quilograma (g/kg) de material detetado por ICP-OES.

Elemento	MOF-808@SBA-15-ST	$\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$
Mo	-	60,614
Si	0,385	9,382
Zr	230,448	535,111

5.2. Caracterização de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-IWI$

5.2.1. FTIR

O espectro vibracional obtido pelo grupo de investigação da Universidade Rey Juan Carlos para o suporte híbrido MOF-808@SBA-15-IWI está apresentado na Figura 5.10. As bandas de baixa intensidade no intervalo de $790\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ (realçadas na Figura 5.10) estão relacionadas com as ligações Zr-O do MOF-808.⁴ O conjunto de bandas entre 1620 e 1250 cm^{-1} também pode ser associado ao MOF-808, em particular, a banda a 1385 cm^{-1} às ligações duplas C=C do ligando.^{5, 8} A banda forte a 1051 cm^{-1} permite identificar a sílica pois está associada à banda de estiramento assimétrico Si-O-Si.²⁷ Também se pode identificar as bandas a 966 e 802 cm^{-1} relacionadas com a deformação do grupo Si-OH e o estiramento simétrico Si-O-Si da sílica.^{26, 28, 29}

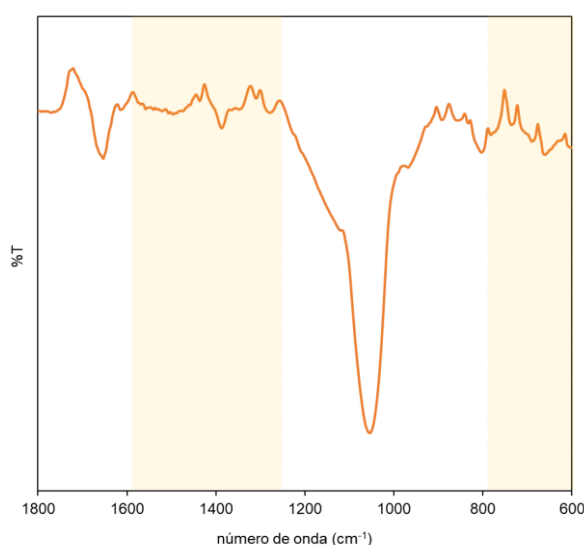


Figura 5.10. Espectros de absorção no infravermelho obtido para o suporte MOF-808@SBA-15-IWI, no intervalo entre 1800 e 600 cm^{-1} .

Na Figura 5.11, encontram-se as representações gráficas dos espectros vibracionais do material compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-IWI$, o suporte híbrido MOF-808@SBA-IWI, e os materiais individuais MOF-808, SBA-15 e PMo_{12} . A estrutura do MOF pode ser confirmada pela presença de bandas vibracionais nos intervalos $750\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ e $1510\text{--}1325\text{ cm}^{-1}$ correspondentes à vibrações assimétricas de Zr-O do nodo inorgânico e as ligações C=O e O-H presentes no ligando.^{5, 8, 16} Também é possível identificar um conjunto de bandas característica de SBA-15, por exemplo, a 800 cm^{-1} e a banda larga entre 1300 e 850 cm^{-1} correspondentes a estiramento simétrico e assimétrico de Si-O-Si, respetivamente.^{23, 25, 30} As principais bandas vibracionais do PMo_{12} não são evidentes no espectro do compósito por duas possíveis razões: podem estar sobrepostas pela banda vibracional de estiramento assimétrico Si-O-Si por volta de 1100 cm^{-1} larga da

sílica ou não ser visíveis devida à baixa quantidade de POM imobilizado no compósito. Pela análise da Figura 5.11, é possível verificar que o espectro vibracional da sílica tem uma maior contribuição, do que o do MOF, no espectro final do compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$, o que sugere uma maior quantidade de sílica do que de MOF-808 no compósito preparado pelo método de IWI, ao contrário do observado para o compósito preparado pelo método ST.

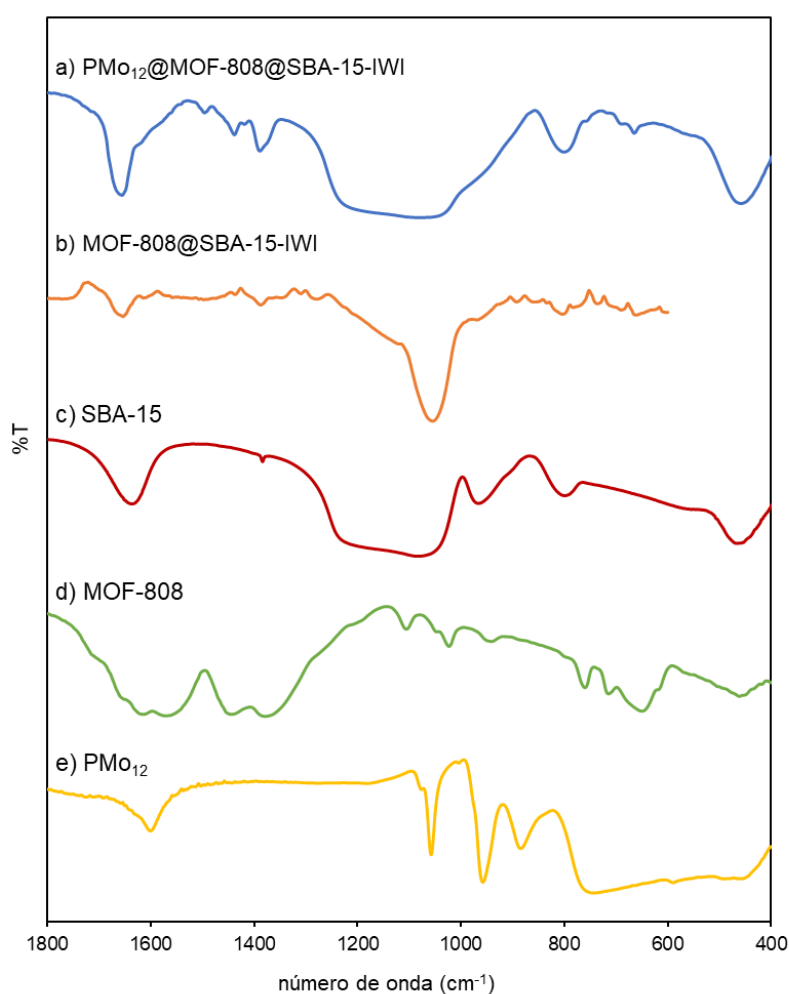


Figura 5.11. Espectros de infravermelho do a) $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ (linha azul superior), b) $MOF-808@SBA-15-IWI$ (linha laranja), c) SBA-15 (linha vermelha), d) MOF-808 (linha verde) e PMo_{12} (linha amarela) no intervalo entre 1800 e 400 cm^{-1} .

5.2.2. XRD

Os difratogramas registados para o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ são expostos na Figura 5.12. A correspondência entre os perfis de difração do SBA-15 e do compósito sugere a presença nítida da estrutura do SBA-15 neste compósito, uma vez que se verificam bandas de reflexão na mesma posição e intensidade relativa.²⁵ Ao

contrário da sílica, as bandas de difração do MOF-808 não são evidentes no perfil de difração do compósito, o que não permite confirmar inequivocamente a formação do MOF-808 no compósito preparado por IWI. Ainda, acrescenta-se que a estrutura cristalina da sílica foi mantida pela introdução do polioxometalato neste compósito. Dado que não se registam bandas de difração adicionais, é possível inferir a existência de uma única fase cristalina, onde a incorporação do POM não acrescenta novas bandas de reflexão. Este composto foi já discutido em trabalhos reportados na literatura.^{4, 14, 31} Li et al. prepararam um compósito que também combina três estruturas POM, MOF e sílica: POM@MOF-199@MCM-41 (POM = $\text{H}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$). Pela análise de XRD, assumiram que a introdução da estrutura de POM@MOF-199 não poderia afetar os picos de difração da sílica e que ocorreu uma boa dispersão do compósito na estrutura da sílica.¹⁴

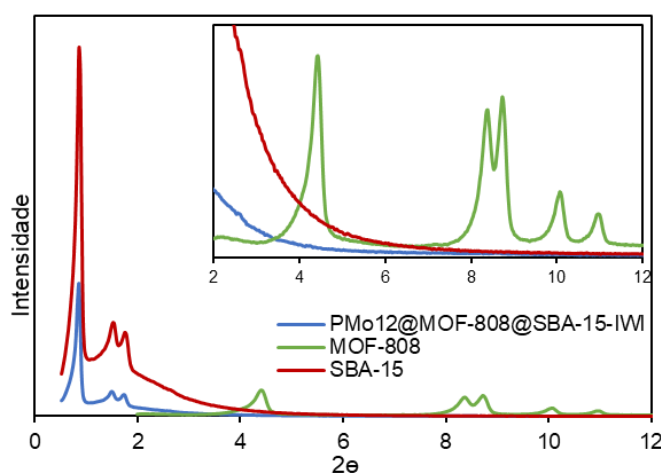


Figura 5.12. Representação dos difratogramas obtidos para o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI, entre os ângulos de 0.5 e 12°. Também se representou os difratogramas dos materiais individuais de MOF-808 e SBA-15.

5.2.3. TGA

Os perfis termogravimétricos do suporte MOF-808@SBA-15-IWI e o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI, estão expostos na Figura 5.13. Estes foram comparados com os mesmos para os materiais individuais MOF-808 e SBA-15. A curva termogravimétrica dos materiais revela quatro perdas de massa (38-115 °C, 115-265 °C, 265-385 °C e 385-550 °C), também presentes nos perfis termogravimétricos da ^{32, 33} e do MOF^{5, 6} individuais. As duas primeiras perdas de massa, de cerca de 5 e 10 %, correspondem à remoção de moléculas de solvente adsorvidas fisicamente nos dois materiais MOF-808 e SBA-15, bem como de ligando orgânico que ficou por reagir aquando da preparação do MOF-808. A terceira perda (5,1 % e 4,7 % para o suporte híbrido e o compósito, respetivamente) pode estar associada à remoção de moléculas de modulador (ácido fórmico) e ligandos coordenados aos agregados de zircónio.^{6, 17} A

última perda é mais ligeira (~ 3 %) e está associada à quebra das ligações Zr-O, levando à decomposição da estrutura do MOF-808, e à formação de óxidos derivados do heteropolianião.^{21, 34} A perda de massa total de 18,9 % do compósito IWI, em comparação com uma perda de 55 % do compósito ST, e a informação obtido pelas técnicas de caracterização anteriores, indicam que o compósito IWI é composto por uma maior quantidade relativa de sílica, enquanto o compósito ST, uma maior quantidade de MOF-808.

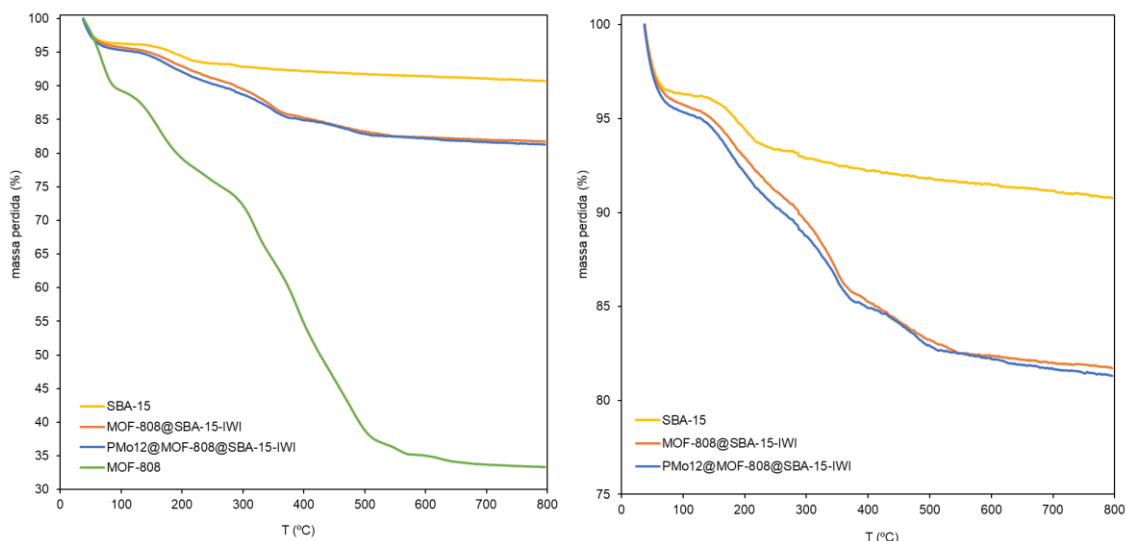


Figura 5.13. Perfil termogravimétrico obtido para o suporte MOF-808@SBA-15-IWI e compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI no intervalo de temperatura entre 38 e 800 °C, apresentando-se também os perfis do MOF-808-8 e SBA-15 para efeitos de comparação.

5.2.4. SEM-EDS

A interpretação dos resultados obtidos por SEM-EDS segue a mesma abordagem que os compostos análogos, comparando com as imagens de SEM do MOF-808 e SBA-15 individuais. Os materiais obtidos por *wetness impregnation* apresentam uma morfologia muito semelhante à visualizada nas imagens SEM para o SBA-15, o que vai de encontro com os resultados obtidos para estes materiais IWI por termogravimetria. A Figura 4.15, correspondente ao suporte híbrido MOF-808@SBA-15, revela partículas hexagonais alongadas revestidas de forma bastante dispersa por microcristais que se identificam como cristais de MOF-808 (Figura A2). As partículas hexagonais alongadas do compósito, conectadas pelos topos formando estruturas ainda mais alongadas. No caso do compósito, é possível visualizar uma quantidade ainda superior de octaedros presentes na superfície das partículas hexagonais alongadas, correspondentes ao SBA-15. As análises de EDS vão de encontro às expectativas, registando uma quantidade relativa de silício superior à de zircónio. A inexistência de um pico referente ao molibdénio na análise de EDS pode dever-se à baixa quantidade deste elemento no

compósito IWI, sendo esta inferior ao limite de detecção do aparelho. A Figura 5.15 apresenta as imagens de mapeamento elemental de EDS para o suporte MOF-808@SBA-15-IWI onde se pode visualizar uma distribuição elemental dos elementos pela amostra.

A morfologia do compósito e suporte híbrido IWI pode ser comparado com a dos análogos ST, o MOF-808 e SBA-15 na Figura A2 na Secção dos Anexos. A análise destas imagens SEM de cada um dos compostos revela diferenças estruturais e morfológicas consideráveis. Verifica-se que o suporte MOF-808@SBA-15-IWI e o compósito PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI possuem uma quantidade de estrutura hexagonais da SBA-15 bastante superior em relação aos materiais ST.

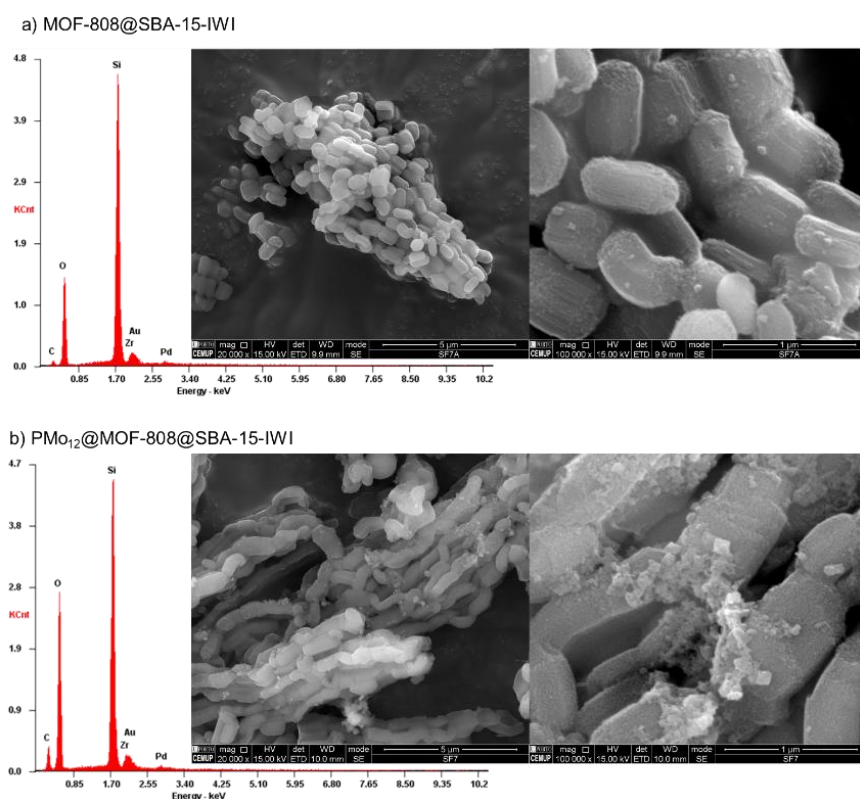


Figura 5.14. Micrografias SEM com ampliação de 20 000x e 100 000x e espectro de EDS obtido para os materiais a) MOF-808@SBA-15-IWI e b) PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI.

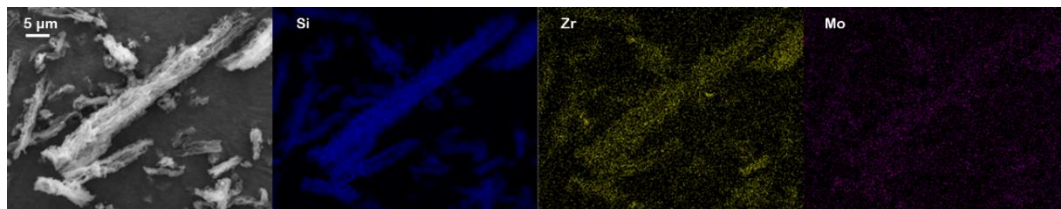


Figura 5.15. Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material MOF-808@SBA-15-IWI.

5.2.5. ICP-OES

Por fim, realizou-se a análise por ICP-OES que permitiu determinar as quantidades elementares de alguns dos elementos presentes na amostra do compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$. Os resultados obtidos encontram-se registados na Tabela 5.2. Os elementos quantificados foram: Mo, Zr e Si, sendo estes representativos da cada uma das partes do compósito, o POM, o MOF e a sílica. A análise dos resultados permite sugerir que o material é composto maioritariamente pela sílica mesoporosa deverá ser bastante superior à do MOF, o que vai de encontro aos resultados obtidos por XRD.

A quantidade de POM presente na amostra de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ foi calculada a partir da quantidade de molibdénio. O resultado obtido foi de 5,6 μmol de POM por grama de material, o que é quase 10 vezes menor do que a observada na amostra de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$ (52,6 μmol de POM/g).

Tabela 5.2. Quantidade elementar em gramas por quilograma de material (g/kg) detetado por ICP-OES para os dois compósitos.

Elemento	$\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-ST$	$\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$
Mo	60,614	6,470
Si	9,382	75,113
Zr	535,111	53,759

5.3. Desempenho Catalítico dos materiais MOF-808@SBA-15

O desempenho catalítico do suporte híbrido MOF-808@SBA-15-IWI e dos compósitos PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST foi investigado nos sistemas de ODS. Os ensaios catalíticos decorreram em sistemas bifásicos líquido-líquido e em condições idênticas às otimizadas para o centro ativo PMo_{12} (Capítulo 4).

5.3.1. Desempenho Catalítico do suporte MOF-808@SBA-15-IWI

O suporte MOF-808@SBA-15-IWI foi aplicado no sistema de ODS sob as seguintes condições experimentais: 25 mg de material, 750 μL do OM (similar ao utilizado anteriormente), 750 μL de solvente de extração e 50 μL de H_2O_2 a 70 °C. Dois solventes de extração, acetonitrilo e metanol, foram testados e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 4.17. Verifica-se que o suporte híbrido não apresenta qualquer atividade catalítica na presença do MeCN como solvente de extração. Contudo, quando se usou o metanol a dessulfurização aumentou de 34,7 %, resultante da extração inicial, para 70,9 % obtida após 6 horas da adição de H_2O_2 . Assim, pode-se assumir que o suporte híbrido apresentou alguma atividade catalítica. Uma vez mais, é confirmado o potencial do MeOH como solvente de extração.

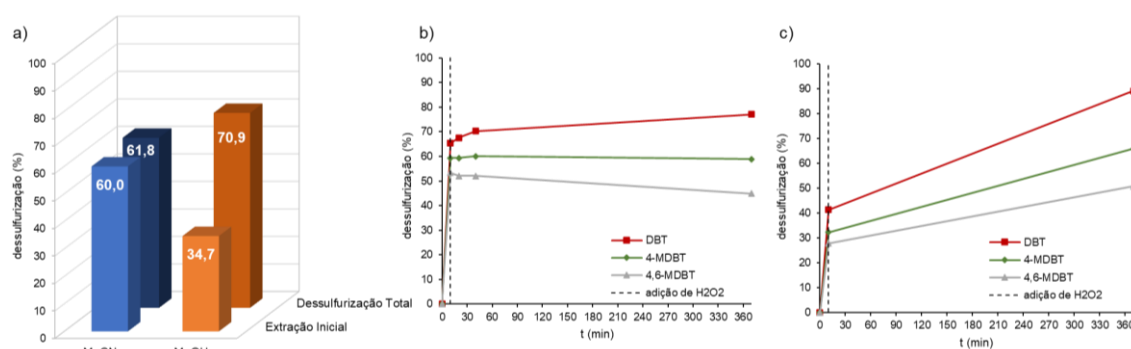


Figura 5.16. Valores de extração inicial e dessulfurização do OM, utilizando-se como catalisador o MOF-808@SBA-15-IWI, a) comparando de vários solventes de extração: MeCN (azul) e MeOH (laranja); e a correspondente evolução da dessulfurização dos compostos de enxofre no OM com b) MeCN e c) MeOH

5.3.2. Desempenho Catalítico dos Compósitos

Os compósitos PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST foram também investigados como catalisadores heterogêneos no sistema de ODS, utilizando-se os parâmetros experimentais otimizados: 0,75 μmol de centro ativo, 750 μL de OM, 750 μL de MeOH e 50 μL de H_2O_2 a 70 °C. A quantidade de material a ser utilizado na reação foi calculado tendo em conta a determinação feita por ICP-OES. Para aplicar 0,75 μmol de centro ativo foram utilizadas 14,2 mg de PMo_{12} @MOF-

808@SBA-15-ST e quase dez vezes mais de PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI (133.5 mg). A Figura 4.18 apresenta a quantidade de enxofre total presente no óleo modelo ao longo do tempo, na presença dos catalisadores heterogêneos PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI, do centro ativo homogêneo PMo_{12} , do compósito PMo_{12} @MOF-808 e do suporte MOF-808-SBA-15-IWI, para efeitos de comparação. Para além disso, na mesma Figura é incluído um gráfico de barras com os valores de dessulfurização após o passo de extração inicial e após 6 horas do passo de catalise oxidativa.

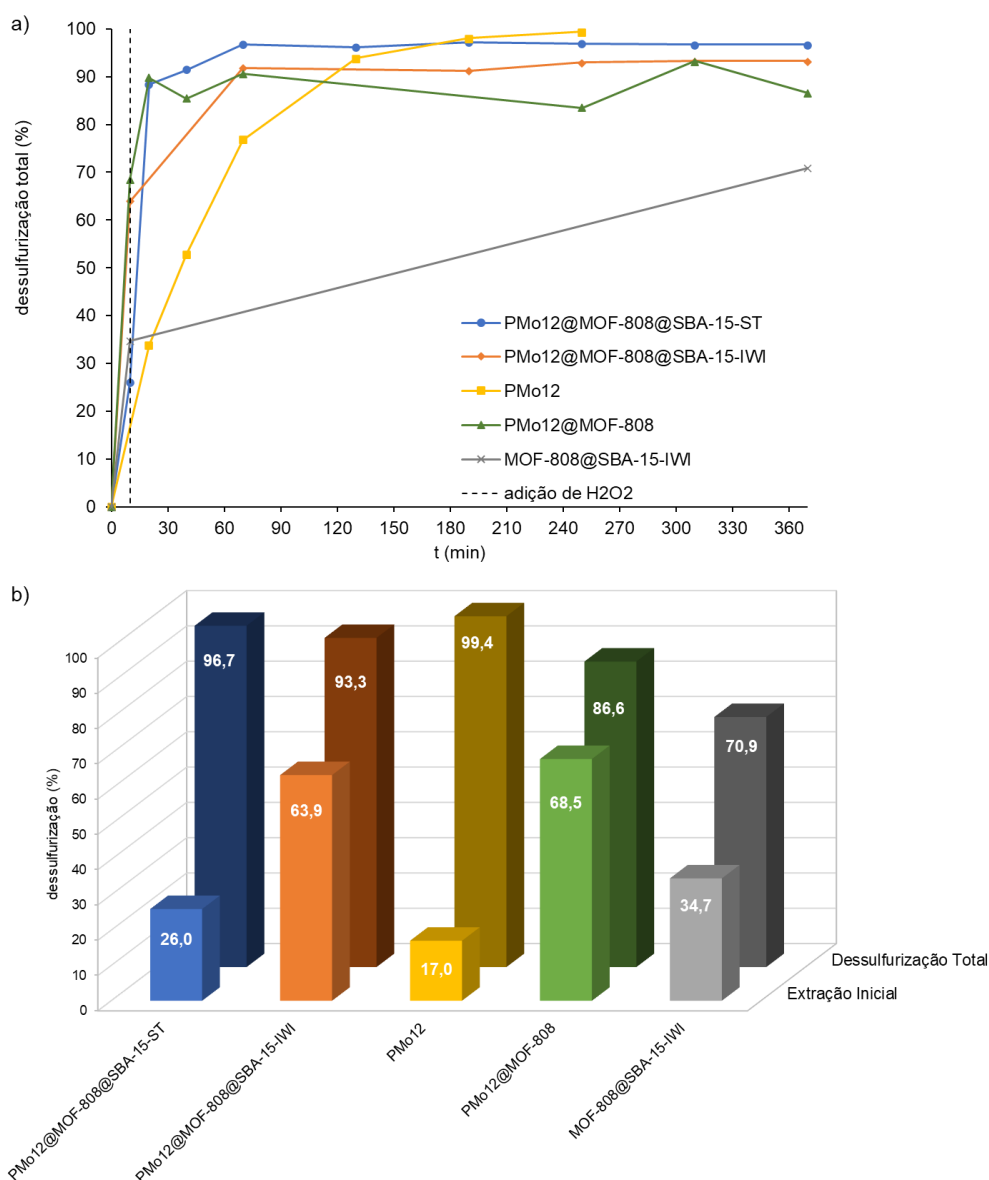


Figura 5.17. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por vários materiais, utilizando-se o MeOH como solvente de extração. b) Comparação dos valores de extração inicial e dessulfurização oxidativa após 6 h, catalisada por vários materiais sob condições experimentais idênticas

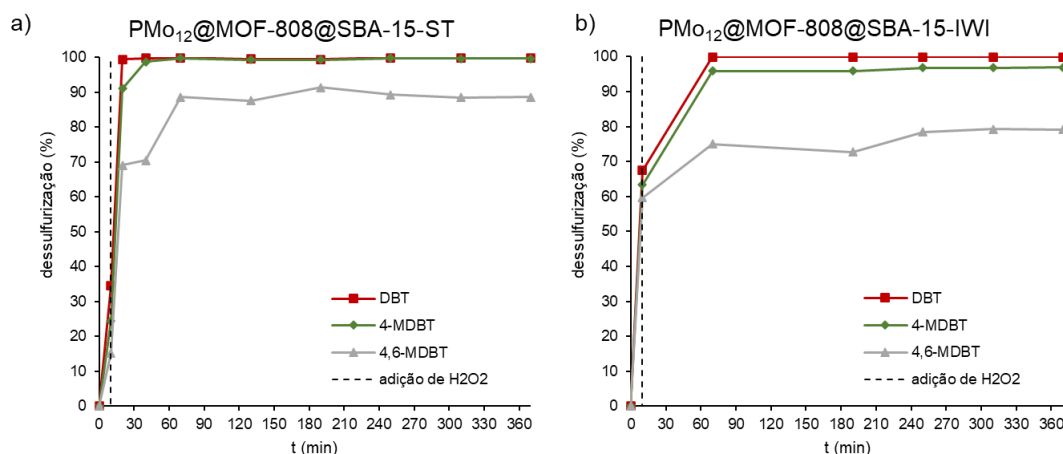


Figura 5.18. Perfis de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OM, utilizando-se como catalisador a) PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST e b) PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI.

Através da comparação do desempenho catalítico do suporte híbrido MOF-808@SBA-15 e dos compósitos PMo₁₂@MOF-808@SBA-15 preparados pelos métodos ST e IWI, verifica-se que com estes últimos obtêm-se valores de dessulfurização superiores a 90 % logo após a primeira hora de reação, enquanto que para o suporte os valores não deverão ultrapassar os 50 %. Para além disso, é importante constatar que o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST apresenta uma eficiência de dessulfurização mais elevada do que a alcançada com PMo₁₂@MOF-808 (cujo perfil de dessulfurização é exposto na Figura A.3). Isto porque de facto, os resultados também revelam que o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST possui uma atividade catalítica superior (96,7 % após 6 h) à do PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI (93,3 % após 3 h). Pela análise da evolução da quantidade de compostos de enxofre no OM ao longo da reação observa-se que ambos os compósitos apresentam maior reatividade para estes na ordem DBT > 4-MDBT > 4,6-MDBT. A seletividade do compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST para DBT e 4-MDBT é bastante similar. Contudo, o compósito apenas necessitou de 10 minutos após a adição de H₂O₂ para alcançar a dessulfurização completa (99,4 %) de DBT. Já o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI removeu completamente DBT (99,9 %) num intervalo de tempo de 1 hora. O composto de mais difícil remoção é o 4,6-MDBT, cujo valor de dessulfurização não aumentou significativamente a partir da primeira hora reacional na presença do catalisador PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST e PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI (88,6 % e 79,2 %, respetivamente)

5.3.3. Estudos de Reciclagem

Os compósitos mencionados acima, $\text{PMo}_{12}@MOF-808$, $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI}$ e $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-ST}$ foram recuperados dos respetivos meios reacionais, lavados com MeCN e seco a pressão reduzida por aquecimento a 60 °C (como se descreve na Secção Experimental, Capítulo 7). Depois, foram aplicados em ciclos catalíticos consecutivos de modo a testar a sua capacidade de reciclagem.

5.3.3.1. Reciclagem e Estabilidade de $\text{PMo}_{12}@MOF-808$

Iniciou-se por realizar estudos de reciclagem para o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808$ de forma a poder confrontar estes resultados com os estudos de reciclagem dos compósitos híbridos $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15}$. A recuperação do material decorreu de forma semelhante à que foi apresentada para o compósito $\text{PMo}_{12}@MIL-101@SBA-15}$ (Subcapítulo 4.3.5.). As condições experimentais utilizadas foram 1,5 μmol de centro ativo, 750 μL de OM, 750 μL de metanol e 75 μL de H_2O_2 a 70 °C. Na Figura 4.20, está representada a evolução da percentagem de dessulfurização ao longo de seis horas para cinco ciclos consecutivos do processo de ODS. Ao longo dos ciclos, a atividade catalítica do $\text{PMo}_{12}@MOF-808$ aumentou progressivamente, possivelmente devido à acumulação de oxidante nos poros do MOF. Denota-se que a dessulfurização de 4,6-MDBT (o composto de enxofre no óleo modelo com maior dificuldade em ser removido) aumentou de 65,3 % para 94,6 % desde o primeiro ciclo ao quinto.

A estabilidade do catalisador foi avaliada por caracterização de SEM-EDS do compósito após o primeiro ciclo catalítico. A micrografia e o espectro de EDS deste material estão apresentados na Figura 4.21. É possível verificar que a morfologia das partículas se manteve após aplicação catalítica. A análise de EDS detetou zircónio e molibdénio, como previsto. A presença de silício pode estar associada ao reator de borossilicato usado para realizar os ensaios de ODS.

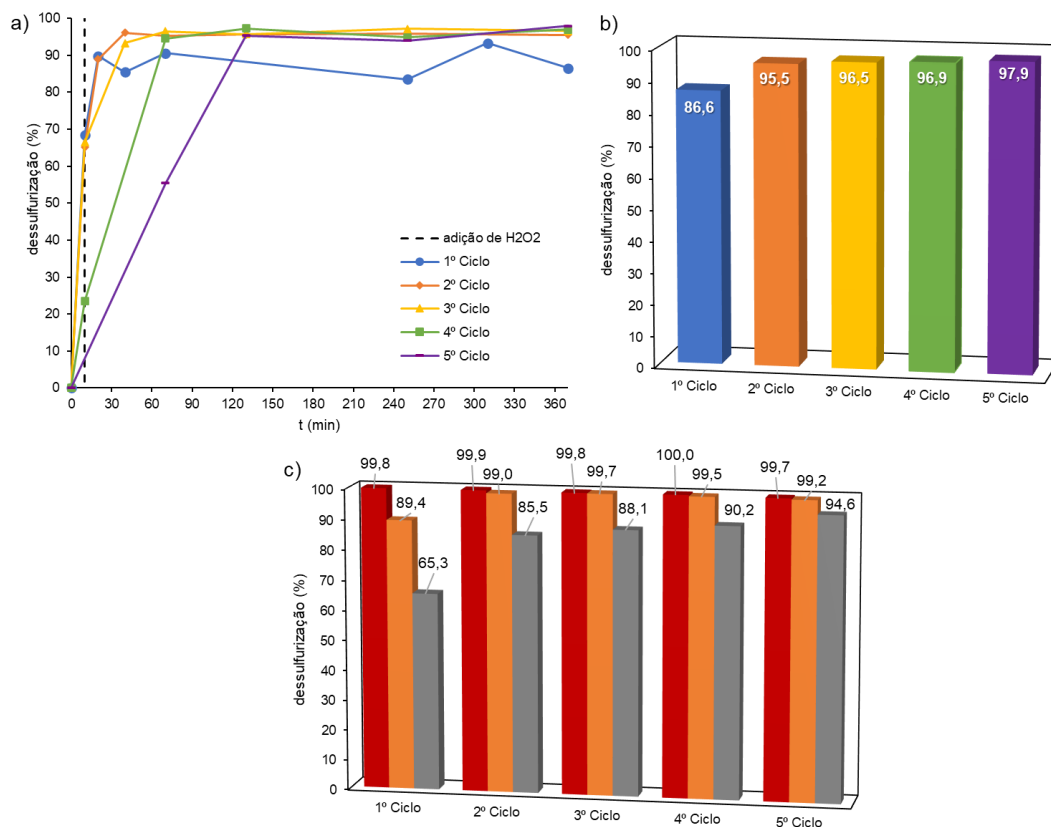


Figura 5.19. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisado por $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808}$ para cinco ciclos de ODS, utilizando-se o MeOH como solvente. b) Comparação dos resultados de dessulfurização após a extração inicial e após 6 horas do passo oxidativo catalítico. c) Valores de dessulfurização para cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4,6-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento), no final de cada um dos quatro ciclos de ODS.

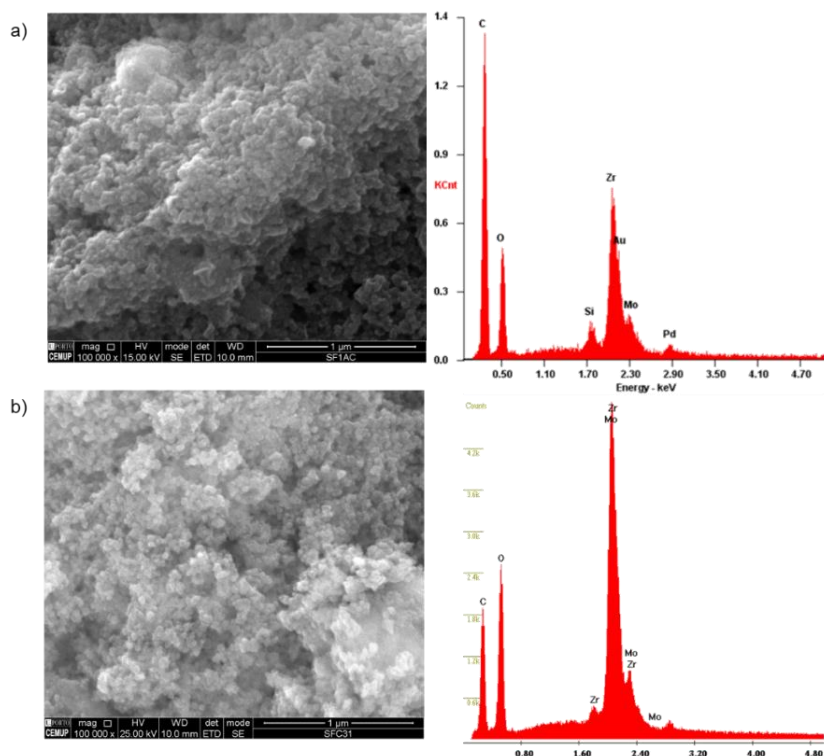


Figura 5.20. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808}$ recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material b) antes de aplicação no sistema de ODS.

5.3.3.2. Reciclagem e Estabilidade de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$

Os estudos de reciclabilidade do compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ realizaram-se de modo idêntico ao compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808$ e os resultados estão apresentados na Figura 5.22. A análise dos resultados permite observar que, ao longo dos vários ciclos catalíticos, os resultados variaram entre 89.4 % e 98.6 %, mantendo-se a atividade deste catalisador durante pelo menos 10 ciclos. Observando os valores de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre, no final de cada ciclo, verifica-se que foi possível aumentar a remoção do 4,6-MDBT. Este aumento em atividade catalítica pode ser atribuído a uma acumulação de oxidante nos poros do material. Os resultados de reciclagem de $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ apontam para uma ótima estabilidade do catalisador.

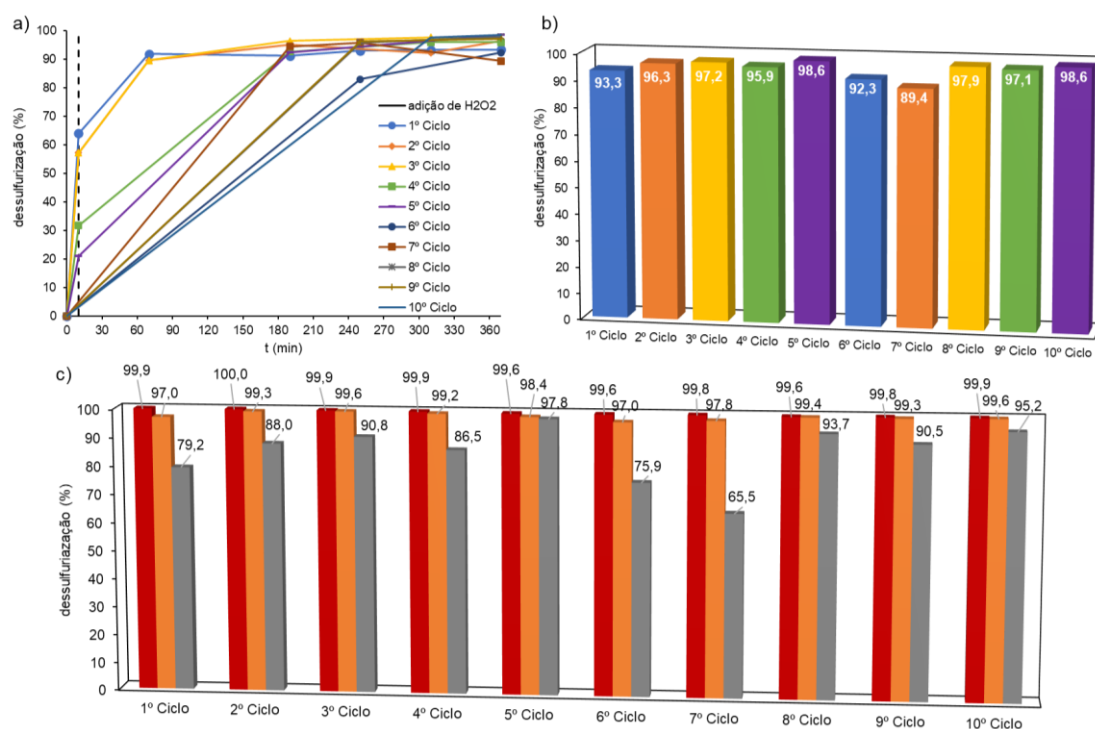


Figura 5.21. a) Perfis de dessulfurização do OM catalisada por $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI$ durante 10 ciclos consecutivos. b) Valores de dessulfurização obtidos após 6 h. c) Valores de dessulfurização de cada composto de enxofre: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja), 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada ciclo de reciclagem (6 h).

De forma a avaliar a sua estabilidade, o material foi recuperado após o primeiro e o décimo ciclo e caracterizado por SEM-EDS. Com o intuito de apurar transformações na morfologia e constituição nas amostras, foram apresentados os resultados de SEM-EDS antes e depois da aplicação nos sistemas de ODS (Figura 5.23). A observação das imagens de alta resolução revela uma diminuição do grau de agregação das partículas alongadas de sílica e que as pequenas partículas na superfície do SBA-15 foram

reduzidas. No entanto, a morfologia das partículas de sílica mantém-se praticamente inalterada após o primeiro e o último ciclo. Assim sendo, as pequenas partículas na superfície do SBA-15 não deveriam apresentar atividade catalítica (não devem conter o centro ativo), uma vez que a atividade do compósito foi mantida nos 10 ciclos. A capacidade de manter a atividade catalítica durante 10 ciclos, sugere um baixo grau de lixiviação do centro ativo do compósito.

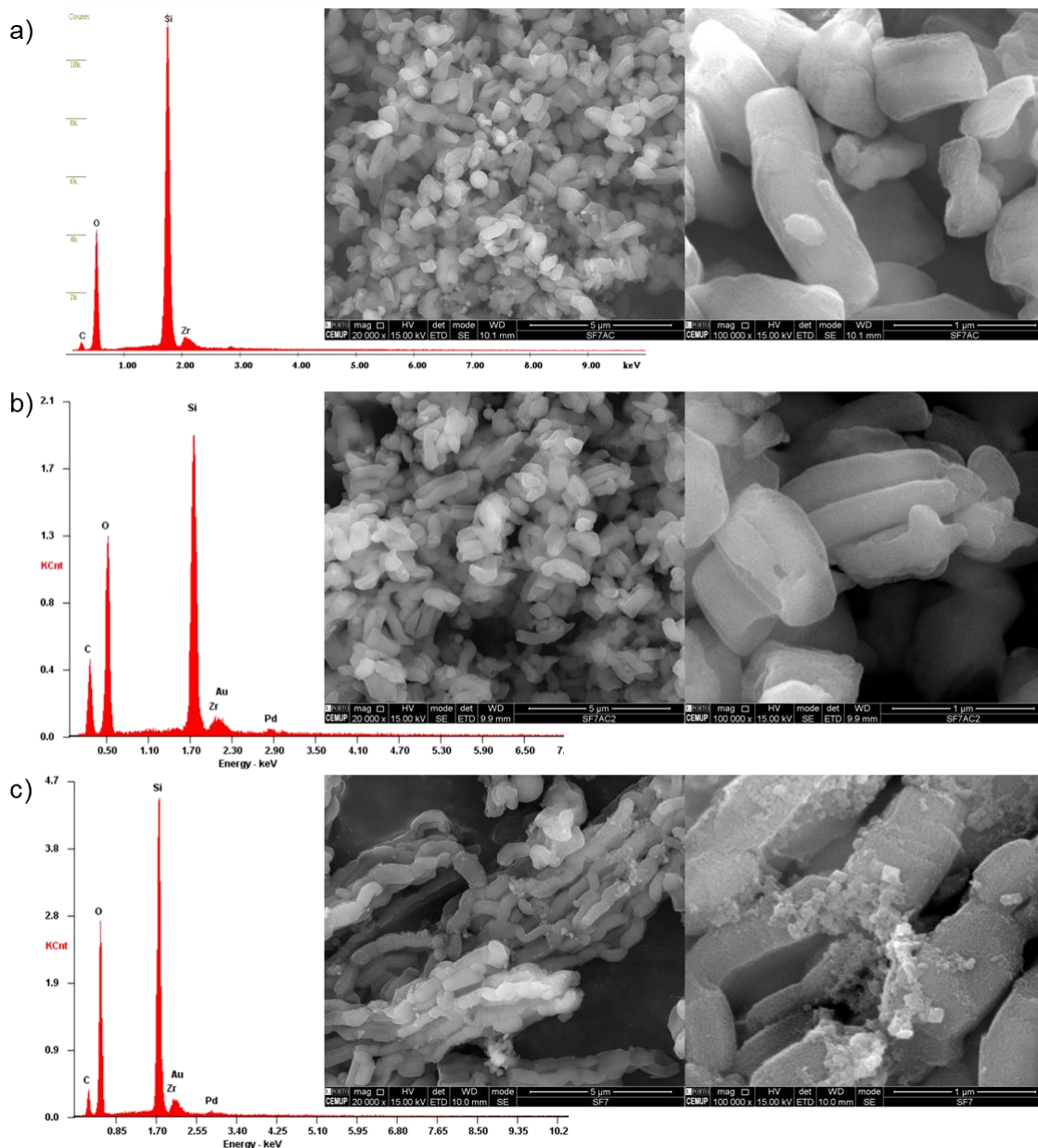


Figura 5.22. Micrografias obtidas por SEM e espetros de EDS para a amostra de PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo e b) 10 ciclos de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material c) antes de aplicação no sistema de ODS.

5.3.3.3. Reciclagem e Estabilidade de $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$

Os estudos de reciclagem foram realizados de forma similar para o compósito $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-ST}$ durante 5 ciclos consecutivos, cujos resultados foram apresentados na Figura 5.24. Verifica-se que a atividade catalítica aumenta gradualmente após cada ciclo, o que pode estar relacionado alguma ativação que tenha ocorrido ao catalisador após o contacto com o oxidante nos ciclos anteriores. Esta ativação pode corresponder à formação de moléculas peroxo ativas dos ciclos prévios (Figura 2.10).¹² O excelente desempenho catalítico do catalisador é confirmado pela dessulfurização praticamente completa (superior a 97 %), obtida num intervalo de 60 minutos, durante os primeiros três ciclos. Destaca-se ainda que a remoção do 4,6-MDBT aumentou consideravelmente em comparação aos primeiros ciclos de ODS e aos compósitos previamente apresentados ($\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$). A dessulfurização completa de DBT e 4-MDBT foi atingida em todos os ciclos. Devido às perdas de massa que ocorrem após cada ciclo de lavagem, não foi possível avaliar a atividade catalítica após o quinto ciclo. De forma análoga ao compósito anterior, a estabilidade do compósito foi estudada recuperando-se o material após o primeiro e o quinto ensaio catalítico e caracterizando-o por SEM/EDS. Na Figura 5.25, encontram-se as imagens de alta resolução do compósito antes e após aplicação nos sistemas de ODS. A análise da morfologia das amostras permite identificar uma morfologia idêntica à amostra original. A composição, analisada por EDS, também aparenta ter sido preservada.

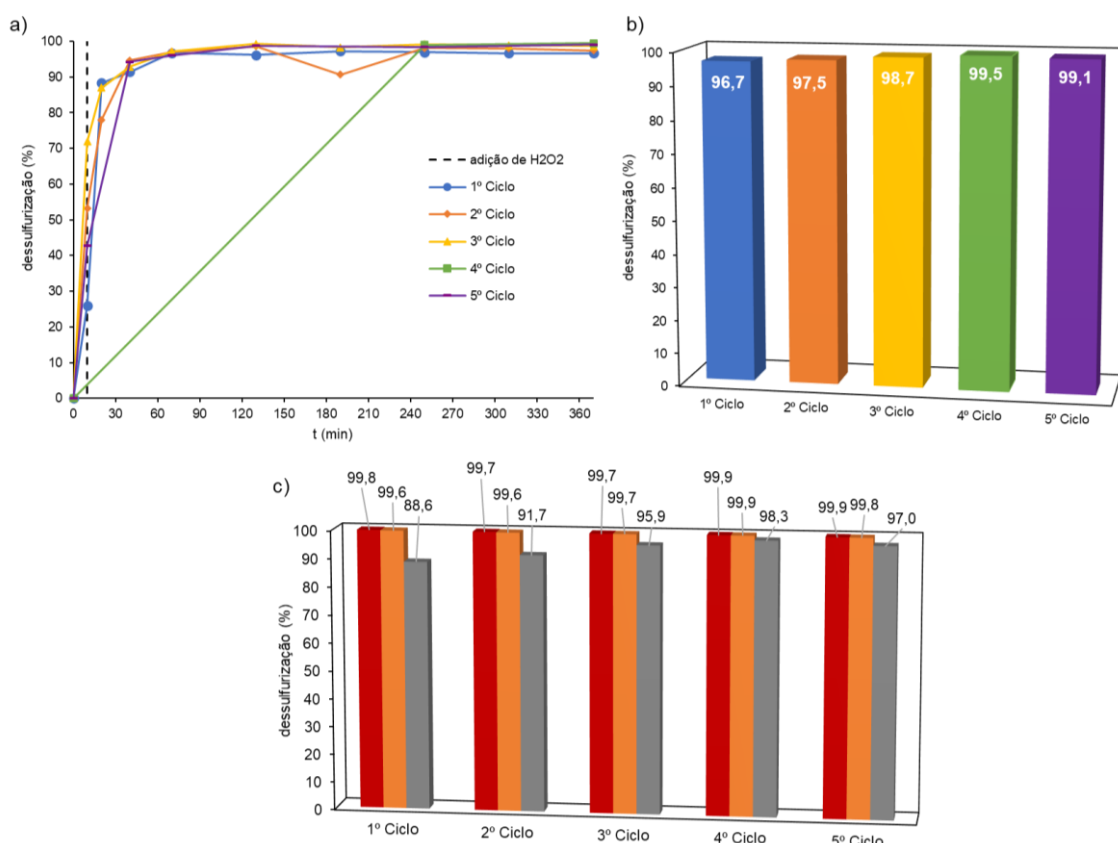


Figura 5.23. a) Perfis cinéticos dos ensaios catalíticos, b) resultados de dessulfurização após a extração inicial e total após 6 horas do passo catalítico e c) de dessulfurização para cada composto: DBT (vermelho), 4-MDBT (laranja) e 4,6-MDBT (cinzento) no final de cada um dos cinco ciclos de PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST.

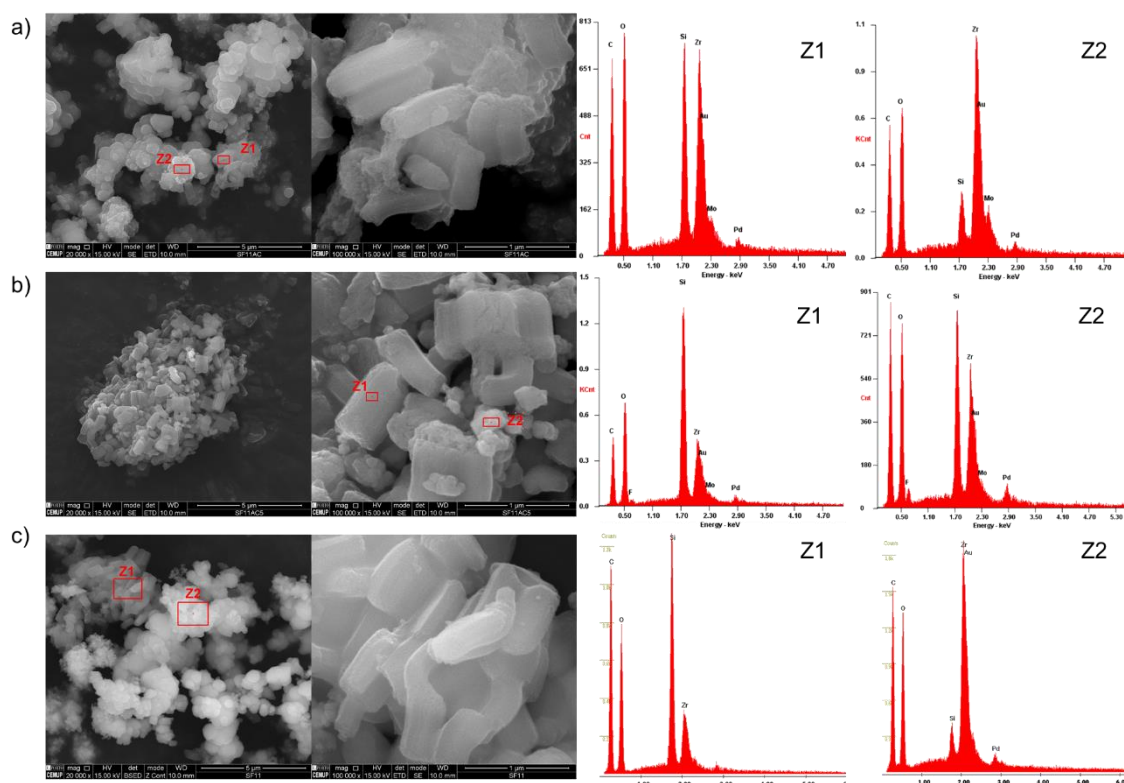


Figura 5.24. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST recuperada do sistema catalítico de ODS após a) 1 ciclo e b) 5 ciclos de reciclagem. Para efeitos comparativos incluiu-se a micrografia do material c) antes de aplicação no sistema de ODS.

5.4. Apreciações finais

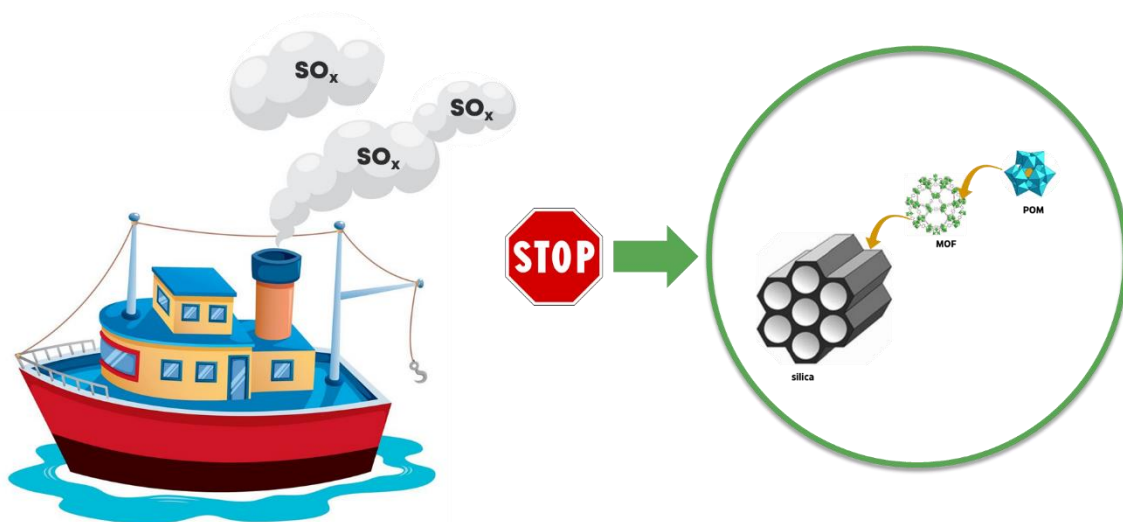
Os compósitos $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-ST}$ foram preparados por via de duas metodologias de preparação distintas e a sua caracterização permitiu confirmar a sua estrutura, bem como a presença do centro ativo PMo_{12} . Ao contrário do $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-ST}$, o compósito de IWI possuía uma maior quantidade de sílica do que MOF-808. Este resultado corrobora com a quantidade dos reagentes utilizados (detalhadas no Capítulo 7 da Secção Experimental). Para além disso, o $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$ apresenta uma quantidade de centro ativo PMo_{12} incorporada muito inferior ao compósito ST. Este resultado, pode estar diretamente relacionado com a quantidade de MOF presente em cada um dos compósitos. De facto, antevê-se que o POM tenha uma maior tendência de se imobilizar no MOF ao invés do SBA-15.

Com esta diferença estrutural tão marcada para os compósitos ST e IWI, apesar de apresentarem os mesmos elementos estruturais, estar-se-ia à espera de uma diferença do desempenho catalítico apreciável. De facto, não aconteceu, uma vez que, utilizando-se a mesma quantidade de centro ativo em ambos os compósitos, verificou-se que o $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-ST}$ apresenta um desempenho catalítico apenas ligeiramente superior ao do $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$. Este último, por sua vez apresenta um desempenho catalítico semelhante ao compósito sem a componente de sílica na sua estrutura, $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}$. Para além disso, os catalisadores $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$ e $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-ST}$, revelaram ser catalisadores heterogéneos, robustos, ativos e recicláveis por vários ciclos consecutivos de ODS. O $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-ST}$ demonstrou uma dessulfurização superior ao do IWI no primeiro ciclo. No entanto, o catalisador $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$ apresentou uma elevada atividade durante 10 ciclos de ODS, possibilitados pela grande quantidade de material necessária para se manter a mesma quantidade de centro ativo em reação. A análise por SEM-EDS deste compósito após um ciclo e 10 ciclos revela que a morfologia não variou significativamente. Concluiu-se que a estratégia de síntese por *wetness impregnation* é uma metodologia eficaz no sentido de aumentar a robustez de um compósito ativo em sistemas de ODS.

5.5. Referências Bibliográficas

1. S. C. Fernandes, A. Viana, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5**, 4032–4040.
2. C. Chen, N. Feng, Q. Guo, Z. Li, X. Li, J. Ding, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **513**, 891-902.
3. Z.-J. Lin, H.-Q. Zheng, J. Chen, W.-E. Zhuang, Y.-X. Lin, J.-W. Su, Y.-B. Huang and R. Cao, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 13009-13019.
4. S. Rojas-Buzo, P. García-García and A. Corma, *Catalysis Science & Technology*, 2019, **9**, 146-156.
5. C. Ardila-Suárez, A. M. Díaz-Lasprilla, L. A. Díaz-Vaca, P. B. Balbuena, V. G. Baldovino-Medrano and G. E. Ramírez-Caballero, *CrystEngComm*, 2019, **21**, 3014-3030.
6. K. Xuan, Y. Pu, F. Li, J. Luo, N. Zhao and F. Xiao, *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, **40**, 553-566.
7. B. H. Park, Y. Jung and S. Kim, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, **31**, 1931-1938.
8. J. Feng, Y. Zhong, M. Xie, M. Li and S. Jiang, *Catalysis Letters*, 2021, **151**, 86-94.
9. W. Liang, H. Chevreau, F. Ragon, P. D. Southon, V. K. Peterson and D. M. D'Alessandro, *CrystEngComm*, 2014, **16**, 6530-6533.
10. J. Kou and L.-B. Sun, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 12051-12059.
11. C. Rocchiccioli-Deltcheff, A. Aouissi, M. M. Bettahar, S. Launay and M. Fournier, *Journal of Catalysis*, 1996, **164**, 16-27.
12. C. M. Granadeiro, P. M. C. Ferreira, D. Julião, L. A. Ribeiro, R. Valença, J. C. Ribeiro, I. S. Gonçalves, B. De Castro, M. Pillinger, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Energies* 2018, **11**, 1-11.
13. T.-T. Li, L.-B. Sun, X.-Y. Liu, Y.-H. Sun, X.-L. Song and X.-Q. Liu, *Chemical Communications*, 2012, **48**, 6423-6425.
14. S.-W. Li, R.-M. Gao, R.-L. Zhang and J.-s. Zhao, *Fuel*, 2016, **184**, 18-27.
15. J. E. Efome, D. Rana, T. Matsuura and C. Q. Lan, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, **10**, 18619-18629.
16. H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson and O. M. Yaghi, *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**, 4369-4381.
17. E. Plessers, G. Fu, C. Y. X. Tan, D. E. De Vos and M. B. J. Roeffaers, *Catalysts*, 2016, **6**, 3014-3030.

18. K. Knozowska, R. Thür, J. Kujawa, I. Kolesnyk, I. F. J. Vankelecom and W. Kujawski, *Separation and Purification Technology*, 2021, **264**, 1-16.
19. M. Fournier, C. Feumi-Jantou, C. Rabia, G. Hervé and S. Launay, *Journal of Materials Chemistry*, 1992, **2**, 971-978.
20. B. Xu, L. Xu, G. Gao, Z. Li, Y. Liu, W. Guo and L. Jia, *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**, 1008-1013.
21. L. Yang, H. Naruke and T. Yamase, *Inorganic Chemistry Communications*, 2003, **6**, 1020-1024.
22. D. Julião, A. C. Gomes, M. Pillinger, L. Cunha-Silva, B. de Castro, I. S. Gonçalves and S. S. Balula, *Fuel Processing Technology*, 2015, **131**, 78-86.
23. S.-W. Li, Z. Yang, R.-M. Gao, G. Zhang and J.-s. Zhao, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**, 574-583.
24. H. Dong, G.-X. Yang, X. Zhang, X.-B. Meng, J.-L. Sheng, X.-J. Sun, Y.-J. Feng and F.-M. Zhang, *Chemistry - A European Journal* 2018, **24**, 17148-17154.
25. Y. Xu, C. Wang, G. Zhou, Y. Wu and J. Chen, *Applied Surface Science*, 2012, **258**, 6366-6372.
26. S. O. Ribeiro, B. Duarte, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Materials (Basel)*, 2018, **11**, 1196.
27. F. Mahmoudi and M. M. Amini, *Journal of Water Process Engineering*, 2020, **35**, 1-13.
28. N. S. Sanjini and S. Velmathi, *RSC Advances*, 2014, **4**, 15381-15388.
29. S. Weng, Z. Lin, Y. Zhang, L. Chen and J. Zhou, *Reactive and Functional Polymers*, 2009, **69**, 130-136.
30. T. M. Albayati, I. K. Salih and H. F. Alazzawi, *Heliyon*, 2019, **5**, 1-8.
31. T. F. Cai, H. P. Li and H. Zhao, *Petroleum Science and Technology*, 2014, **32**, 1713-1719.
32. M. Kruk, M. Jaroniec, C. H. Ko and R. Ryoo, *Chemistry of Materials*, 2000, **12**, 1961-1968.
33. A. Kondo, S. Takanashi and K. Maeda, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, **384**, 110-115.
34. J. Xu, J. Liu, Z. Li, X. Wang, Y. Xu, S. Chen and Z. Wang, *New Journal of Chemistry*, 2019, **43**, 4092-4099.



6. Sistemas de ODS em Combustíveis Marítimo

Neste capítulo estudou-se a dessulfurização de um óleo modelo mais representativo do fuel óleo pesado (HFO, *heavy fuel oil*), usado até recentemente nos combustíveis marítimos. Trata-se de um óleo modelo com uma matriz mais complexa, contendo os mesmos compostos de enxofre usados no óleo usado nos capítulos anteriores, misturados com alceno e alcanos alifáticos e aquilbenzeno. Esta escolha teve por base o trabalho reportado por Xiuxiu Sun et al., que analisaram a constituição básica de HFOs e identificaram quatro classes principais, presentes em determinadas frações mássicas: alcanos, alcenos, alquilbenzenos e poliaromáticos.¹ Assim, o óleo modelo preparado neste capítulo foi constituído por: DBT, 4-MDBT e 4,6-MDBT, numa concentração de enxofre total de 1500 ppm, dissolvido numa mistura de solventes, como decano, dodecano, hexadecano, oct-1-eno e *o*-xileno (Figura 6.1). As quantidades de cada componente encontram-se descrita na Tabela 6.1. A preparação deste óleo modelo mais complexo, aqui abreviado como OMC (óleo modelo complexo), está descrita em maior detalhe no Capítulo 7.

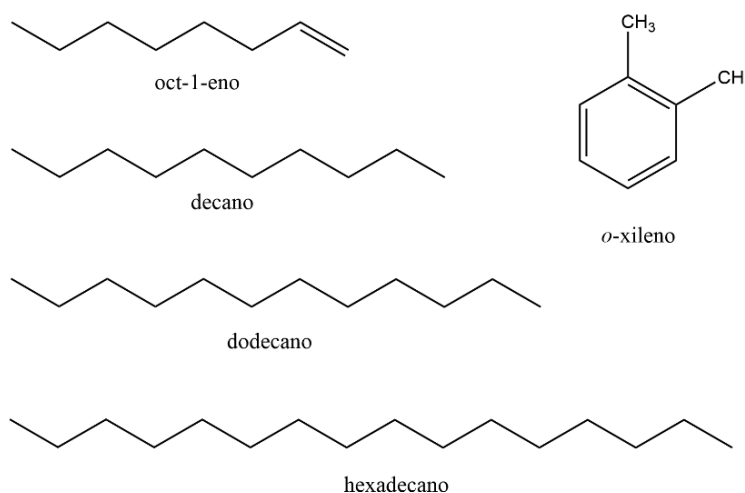


Figura 6.1. Estruturas moleculares dos compostos presentes no óleo modelo complexo.

Tabela 6.1. Composição do óleo modelo mais complexo, OMM.

Fórmula Molecular	Solvente	Quantidade	Fração mássica (%)
C_8H_{16}	octeno	6,5 mL	6
C_8H_{10}	<i>o</i> -xileno	26,9 mL	30
$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	decano	40,48 mL	38
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	dodecano	13,3 mL	13
$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	hexadecano	9,9743 g	13

6.1. Desempenho Catalítico num Óleo Modelo Complexo

Devido ao escasso tempo laboratorial disponível para o estudo da dessulfurização do OMC, este foi realizado apenas com o compósito $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI}$. A seleção deste material deve-se à maior quantidade do mesmo, disponível no laboratório, bem como aos menores custos associados à sua preparação. As condições do sistema de dessulfurização aplicado com o OMC foram idênticas às anteriormente usadas com o OM aplicado no Capítulo 5: 0,75 μmol de centro ativo no catalisador heterogêneo $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI}$, 750 μL do OMC, 750 μL de metanol como solvente de extração e 50 μL de H_2O_2 a 70 °C. Os resultados desta reação catalítica são apresentados na Figura 6.2. É possível constatar que o OMC é muito mais difícil de dessulfurizar do que o OM, apesar do seu conteúdo de enxofre ser semelhante. Apesar da extração inicial não ser muito distinta entre o OM e o OMC, na etapa da dessulfurização oxidativa (após os 10 min) observa-se uma eficiência muito menor, quando o OMC é usado, não se conseguindo atingir uma dessulfurização total superior a 70 %, mesmo após 6 h. Esta menor eficiência de dessulfurização do OMC deve-se à menor eficiência catalítica na presença de uma matriz mais complexa do óleo. Assim, apesar da elevada eficiência catalítica deste catalisador num óleo modelo mais simples, quando foi aplicado num óleo modelo mais pesado, sob as mesmas condições experimentais, não foi capaz de manter o seu desempenho. O seu melhor desempenho foi observado para a dessulfurização de DBT, atingindo-se o valor de 98.8 % após 1 hora reacional.

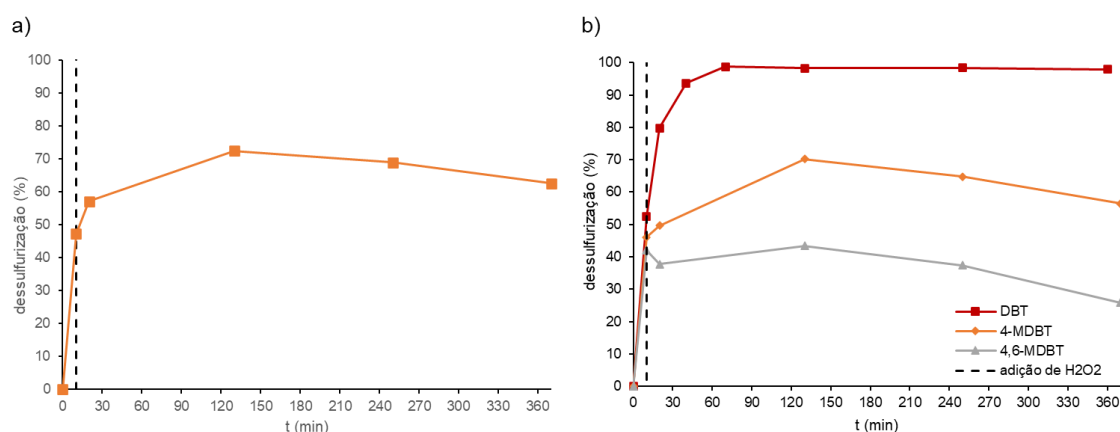


Figura 6.2. Perfil de dessulfurização do OMC utilizando como catalisador heterogêneo o $\text{PMo}_{12}@MOF-808@SBA-15-IWI}$ a). Perfil de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre presentes no OMC.

6.1.1. Estabilidade do Catalisador

A estabilidade do catalisador, sujeito a um ambiente com uma matriz mais complexa, foi estudada. Assim, o catalisador sólido foi recuperado do meio reacional após reação e caracterizado por SEM-EDS. Comparando as imagens de alta resolução obtidas para as amostras antes e após aplicação catalítica, verifica-se que a morfologia se manteve inalterada (Figura 6.3). A única modificação é o desaparecimento da maioria dos agregados pouco uniformes sobre as partículas alongadas de sílica. Os dois espectros de EDS são igualmente idênticos, identificando-se o Zr e o Si, correspondentes ao suporte híbrido. O elemento de Mo do centro ativo não foi identificado devido a este estar provavelmente a baixo do limite de detecção da técnica.

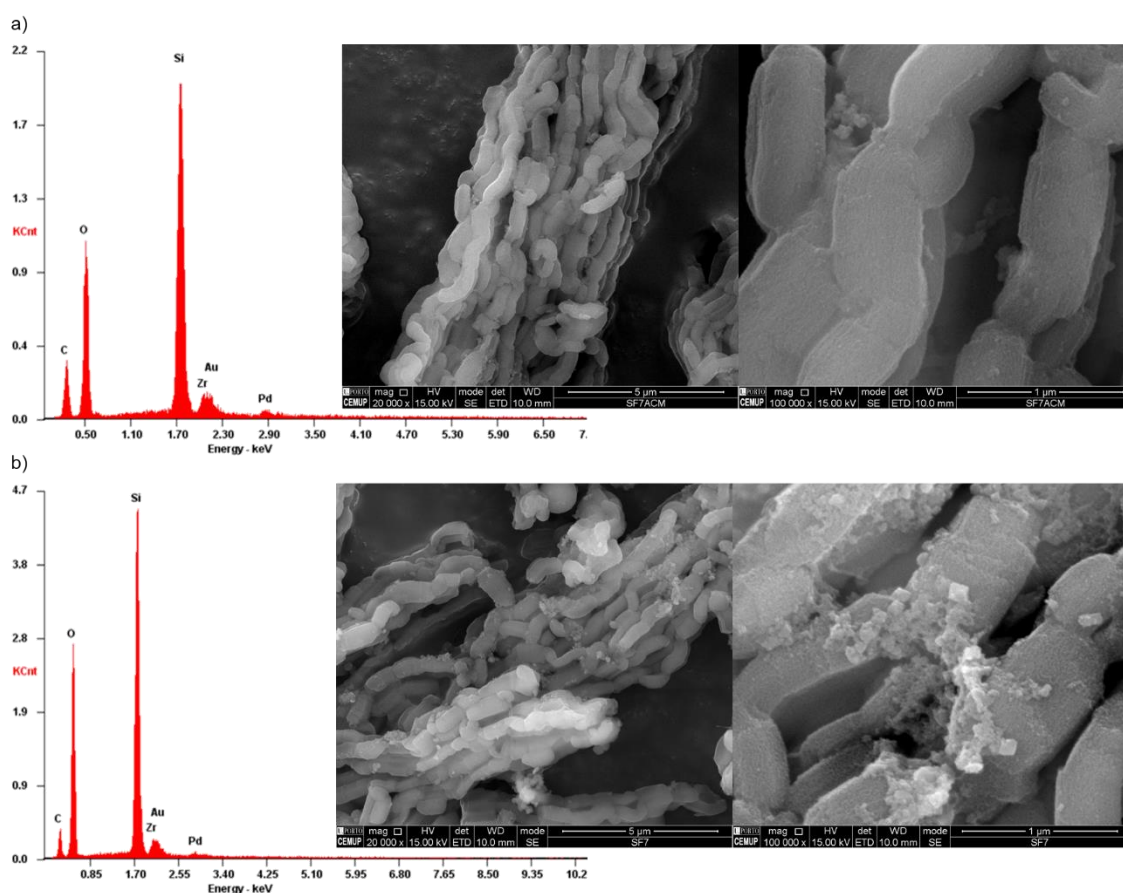


Figura 6.3. Micrografias obtidas por SEM e espectros de EDS para a amostra de $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$ a) recuperada do sistema catalítico de ODS no óleo modelo mistura e b) original.

6.2. Apreciações Finais

Neste capítulo preparou-se um óleo modelo de enxofre contendo uma mistura de vários componentes alcenos e alcanos, alifáticos e aromáticos, no intuito de simular um fuel óleo pesado, usado até recentemente nos combustíveis marítimos. Os resultados de dessulfurização com este OMC, revelaram ser inferiores aos obtidos no Capítulo 6 para um óleo modelo contendo apenas os compostos de enxofre refratários, dissolvidos em decano. Esta menor eficiência para com o OMC deve-se ao menor desempenho do catalisador $\text{PMo}_{12}@\text{MOF-808}@\text{SBA-15-IWI}$ para a oxidação dos compostos de enxofre. Neste ambiente, o compósito demonstrou apenas um aumento da dessulfurização na componente oxidativa de aproximadamente 50 % (extração inicial) para 62,5% após as 2 h. Contudo, o catalisador foi capaz de remover completamente o DBT no período de uma hora. A caracterização por SEM-EDS do catalisador, após ter sido aplicado neste ambiente, demonstra um baixo nível de degradação, o que aponta para um nível bom de estabilidade. Embora os resultados obtidos neste estudo preliminar não terem sido satisfatórios, um estudo de otimização de condições experimentais poderia promover uma melhoria da eficiência catalítica deste compósito na dessulfurização de OMC.

6.3. Referências Bibliográficas

1. X. Sun, X. Liang, G. Shu, H. Yu and H. L. J. E. Liu, *Energy*, 2019, **185**, 961-970.

7. Secção Experimental

7.1. Materiais, Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos polioxometalatos, polímeros de coordenação e no processo de dessulfurização oxidativa foram adquiridos comercialmente e utilizados sem tratamento prévio.

Os reagentes utilizados na síntese dos polioxometalatos monossustituídos de zinco foram o fosfato de sódio monobásico anidro ($\text{H}_2\text{NaO}_4\text{P}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), fosfato de sódio di-hidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), acetato de zinco di-hidratado ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, M&B, 98 %), ácido clorídrico (HCl, Sigma-Aldrich, 36.5-38 %), (KCl) e brometo de tetrabutilamónio ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$, Sigma-Aldrich, 99 %).

Nas sínteses dos suportes e compósitos foi utilizado Pluronic P123 (Aldrich), ortosilicato de tetraetilo ($\text{C}_6\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$, Aldrich, 98 %, TEOS), nitrato de cromo (III) nonahidratado (Acros Organics, 99 %), ácido 1,4-benzoldicarboxílico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$, Aldrich, 98 %, ácido tereftálico), ácido fluorídrico (HF, Sigma-Aldrich, 40-45 %), ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico ($\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_6$, Aldrich, 95 %, BTC), trietilamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$, Sigma-Aldrich, 99.5 %), cloreto de zircónio (IV) (ZrCl_4 , Aldrich, 99,5 %), ácido fosfomolibdico hidratado ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, PanReacAppliChem ITW Reagents) e ácido fórmico (CH_2O_2 , Fisher Chemical, 90 %).

A preparação de óleos modelos recorreu aos seguintes compostos: dibenzotiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, Aldrich, 98 %, DBT), 4-metil-dibenzotiofeno ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$, Aldrich, 96 %, 4-MDBT) e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$, Alfa Aesar, 97 %, 4,6-MDBT),

Os solventes utilizados nas sínteses e nos estudos catalíticos: etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Honeywell, 99,8 %), acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$, Honeywell, 99.5), dimetilformamida ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$, Fisher Chemical, 99,5 %, DMF), metanol (CH_3OH), 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ([BMIM]PF₆, Aldrich, 97,0 %), acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Carlo Erba, 99,9 %), acetonitrilo (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99,8 %, MeCN), decano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$, Aldrich, 95 %), tetradecano ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, Aldrich, 99 %), peróxido de hidrogénio (H_2O_2 aquoso 30 %, Aldrich), poly(ethylene glycol) (PEG-200, Aldrich).

7.2. Procedimentos Experimentais de Síntese

7.2.1. Síntese do Compósito de Európio $\text{EuW}_{10}\text{@MOF-808}$

O compósito $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\text{@MOF-808}$ seguiu o procedimento sugerido pela literatura, por síntese solvotérmica, utilizando-se o método de *bottle-around-ship*.^{1, 2} Assim, dissolveu-se 351,5 mg de ZrCl_4 , 108,9 mg de ácido trimésico e 0,1931 g de $\text{K}_9[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (previamente sintetizado pelo grupo) em 9 mL de ácido acético e 15 mL de DMF. Esta mistura foi colocada no banho de ultrassom durante 30 minutos, até solubilização completa. Posteriormente, foi submetido a 130 °C durante 48 horas na estufa. Após o arrefecimento, o sólido obtido foi lavado várias vezes com DMF e etanol. Para finalizar, o precipitado branco foi seco sob vácuo (175 mbar) a 60 °C durante 12 horas.

7.2.2. Síntese do Polioxometalato PW_{11}Zn em diferentes sais

7.2.2.1. Síntese do KPW_{11}Zn

A síntese do sal de potássio do monossubstituído de zinco $\text{K}_5[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ seguiu o procedimento reportado na literatura.³ Num balão de fundo redondo dissolveu-se $\text{H}_2\text{NaO}_4\text{P}$ (0,2811 g) e $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6,5947 g) em 40 mL de água desionizada. A solução foi deixada em refluxo durante 4 horas a 90 °C. Após arrefecimento, o pH da solução foi ajustado para 4,8, utilizando uma solução de HCl 4M. Depois, adicionou-se $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ à solução e acertou-se o pH novamente para 4,8, após completa dissolução. Para provocar a precipitação do composto, foi introduzido KCl em excesso na solução. Tendo a precipitação ocorrido, procedeu-se à filtração sob vácuo, seguida de secagem na bomba de vácuo a 60 °C (175 mbar).

7.2.2.2. Síntese do $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ ($\text{TBA} = (\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$)

A preparação do polioxometalato $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$) (sal de TBA) seguiu o procedimento sugerido pela literatura.³ Sob agitação, 1 g de $\text{K}[\text{PW}_{11}\text{Zn}]$ foi dissolvido na menor quantidade possível de água (~ 15 mL). Posteriormente, foi adicionada 1,1 g de TBABr (brometo de tetrabutilamónio). Após dissolução, filtrou-se e secou-se o composto sob vácuo a 60 °C (175 mbar).

7.2.2.3. Síntese do $[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$ ($\text{TMA} = (\text{CH}_3)_4\text{N}$)

A preparação do polioxometalato $((\text{CH}_3)_4\text{N})_2\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($[\text{TMA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$) (sal de TMA) seguiu um procedimento idêntico ao $[\text{TBA}]\text{PW}_{11}\text{Zn}$, usando apenas TMACl (cloreto de tetrametilamónio) em vez de TBABr.

7.2.3. Síntese dos Materiais Suportes

7.2.3.1. MIL-101

A preparação decorreu seguindo o procedimento descrito na literatura.⁴ Uma mistura de 800 mg de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 332,26 mg de ácido tereftálico e 0,1 mL HF em 10 mL de água desionizada foi colocada sob agitação contínua durante 30 minutos. Depois foi transferida para uma autoclave com Teflon e submetida a um aquecimento a 220 °C durante 9 horas. Por fim, foi lavada com DMF duas vezes e com etanol durante 6 horas a 60 °C e seca a 100 °C, sob vácuo (200 mbar).

7.2.3.2. SBA-15

A metodologia selecionada para a síntese de SBA-15 seguiu um procedimento descrito pela literatura.^{5, 6} Num balão de fundo redondo dissolveu-se 1,0 g de P123, 30 mL de HCl aq. 2 M e adicionou-se ainda 7,5 mL de água desionizada, sob agitação contínua. Após completa dissolução da mistura, foi adicionado 2,2 g de TEOS gota-a-gota e a solução foi mantida sob agitação a 40 °C durante 24 horas. De seguida, a solução foi transferida para autoclaves com Teflon e deixada no forno a 100 °C durante 24h. Após arrefecimento lento, foi filtrada sob vácuo e calcinada a 550 °C durante 5 h (rampa = 1 °C/min).

7.2.3.3. MIL-101@SBA-15

O procedimento experimental foi adaptado de um método reportado anteriormente.⁷ Preparou-se uma solução de 0,0804 g de SBA-15 (previamente sintetizado) e 48 mL de água desionizada. De seguida, foi submergida num banho de ultrassom durante 30 minutos. Adicionaram-se 4,0008 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e 1,6641 g de ácido tereftálico, sendo que após cada adição, a solução manteve-se no banho de ultrassom durante 30 minutos. A mistura foi então transferida para autoclaves e sofreu um aquecimento de 220 °C durante 8 horas. Depois o sólido obtido foi lavado com água desionizada, DMF e etanol. O material foi transferido para um balão de fundo redondo, ao qual se adicionou 100 mL de etanol. A mistura permaneceu em refluxo a 80 °C durante 12 h e depois foi filtrada ainda quente. Por fim, o material foi seco por aquecimento (60 °C) a pressão reduzida (200 mbar).

7.2.4. Síntese do $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$

O procedimento para a preparação do compósito $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ foi adaptado de um método de imobilização descrito anteriormente pelo grupo de investigação Balula et al.^{5, 8} Uma solução de $\text{K}_5\text{PW}_{11}\text{Zn}$ (0.2956 g em 10 mL de água desionizada) foi adicionada a 0,175 g de MIL-101@SBA-15 e a mistura permaneceu em agitação contínua durante 72h à temperatura ambiente. De seguida, o material obtido foi recuperado por centrifugação, lavado com água e seco a 80 °C sob pressão reduzida (200 mbar).

7.2.5. Síntese do $\text{PMo}_{12}\text{@MIL-101@SBA-15}$

A preparação deste compósito seguiu o procedimento experimental adotado para o análogo $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101@SBA-15}$ (7.2.4), sendo que neste caso, se usaram 0,1825 g de PMo_{12} .

7.2.6. Sínteses de $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15}$

7.2.6.1. MOF-808@SBA-15-ST

A preparação do suporte foi adaptada do método descrito na literatura.^{2, 7} Uma mistura de 0,0412 g de SBA-15, 1,1658 g de ZrCl_4 , 0,3576 g de BTC, 30 mL de ácido acético e 50 mL de DMF foi colocada num banho de ultrassom durante 30 minutos. Depois, foi distribuída em autoclaves e submetida a um aquecimento de 130 °C durante 48h. Após arrefecimento (lento), o material foi lavado com DMF e etanol várias vezes e seco a 80 °C durante a noite.

7.2.6.2. $\text{PMo}_{12}\text{@MOF-808@SBA-15-ST}$

O procedimento do compósito decorreu de forma semelhante ao do suporte MOF-808@SBA-15 (7.2.6.1), sendo que as quantidades foram: 0,0420 g de SBA-15, 1,1654 g ZrCl_4 , 0,3566 g de BTC e 0,272 mg de PMo_{12} .

7.2.6.3. $\text{MOF-808@SBA-15-IWI}$

O suporte híbrido MOF-808@SBA-15-IWI foi preparado e cedido por Daniel de la Flor, Dra. Clara López-Aguado e Dr. Pedro Leo. do Departamento de Tecnologia Química e Ambiental, da Escola Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología (ESCET) da Universidade Rey Juan Carlos.

7.2.6.4. PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI

O procedimento de síntese do compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI pelo método de *wetness impregnation*, foi adaptado de um método descrito na literatura. Primeiro, preparou-se uma mistura de 0,0443 g de ácido trimésico, 0,0625 g de trietilamina e 1,7 mL de DMF, para desprotonar o ligando. Depois, 500 mg de SBA-15 (ativado previamente) foram impregnadas (*via wet impregnation*) com a solução de ligando. De seguida, secas a 70 °C num evaporador rotativo por 1,5 h. O material obtido foi submetido a um fluxo de azoto saturada com HCl e depois purgado com fluxo de azoto apenas para remover excesso de HCl. Via *wetness impregnation*, uma mistura do precursor metálico e do polioxometalato foi adicionada gota-a-gota ao material. A mistura foi obtida dissolvendo 0,0902 g de ZrCl₄ e 21,2 mg de PMo₁₂ em 1,2 mL de água milipore. Após aquecimento a 70 °C no evaporador rotativo por 1,5 h, acrescentou-se 7 mL de ácido fórmico e 7 mL de DMF ao material. A solução obtida foi distribuída em autoclaves e a síntese solvotérmica decorreu a 100 °C durante 72 h. O produto obtido foi lavado com água, DMF e acetona e por fim seco a 100 °C durante a noite.

7.3. Ensaios Catalíticos – Dessulfurização Oxidativa

Os catalisadores foram estudados em sistemas de dessulfurização oxidativa, o que requereu a preparação de dois óleos modelos: óleo modelo simples (OM) e óleo modelo complexo (OMC). Desta forma, foram dissolvidos compostos de enxofre (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT) numa concentração de 500 ppm cada, em decano para o OM e numa mistura de solventes para o OMC. A mistura de solventes era composta por 40,5 mL de decano, 13,3 mL de dodecano, 9,9743 g de hexadecano, 6,5 mL de oct-1-eno e 26,9 mL de o-xileno Tabela 6.1. A seleção destes solventes teve também em conta que os tempos de retenção dos compostos de enxofre, para que não houvesse sobreposição dos picos de retenção aquando da quantificação por cromatografia gasosa. Evitando a coincidência dos tempos de retenção dos solventes e das espécies de enxofre, é possível integrar os picos individualmente e quantificar a concentração de cada composto refratário. As reações decorreram em reatores catalíticos de borossilicato imersos em banhos parafínicos de temperatura controlada (50 °C ou 70 °C).

Num estudo exemplar, a um reator eram adicionadas quantidades exatas de catalisador (quantificadas pelo número de moles de centro ativo), 750 µL de óleo modelo e uma quantidade de solvente de extração ([BMIM]PF₆, metanol, acetonitrilo, PEG-200 ou etanol), numa proporção óleo modelo/solvente de extração de 1:1. Após 10 minutos de agitação contínua a temperatura controlada, foi adicionada uma dada quantidade de

agente oxidante, peróxido de hidrogénio a 30 % (50, 75 ou 150 μL). Periodicamente, foram retiradas, da fase do óleo modelo, alíquotas de 20 μL para um *vial* que continha 20 μL de solução padrão interno. Esta amostra foi então injetada no cromatógrafo gasoso. A percentagem de cada composto de enxofre presente no óleo modelo (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT) foi quantificada pelas razões das áreas dos picos de cada composto de enxofre e do padrão interno (com base nas curvas de calibração, em anexo nas Figuras A4-6). O método de análise por CG está apresentado na Tabela 7.1 e Figura 7.1.

Tabela 7.1. Método de análise por CG.

Velocidade do aumento de T ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo total (min)
—	60	0
20	140	4
5	200	16
20	270	21,5

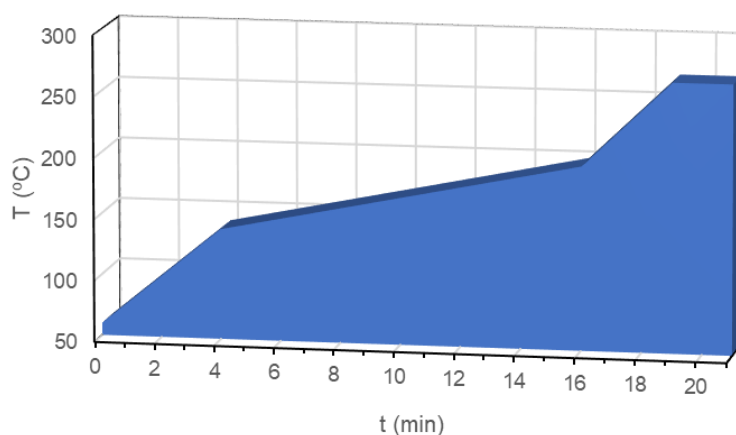


Figura 7.1. Representação esquemática do perfil da variação de temperatura usada no método cromatográfico.

7.3.1. Método de Calibração

A técnica de quantificação dos compostos de enxofre presentes no óleo, requereu uma calibração prévia para os compostos em estudo, preparando-se soluções padrões de concentrações de aproximadamente: 3 ppm, 10 ppm, 30 ppm, 100 ppm, 250 ppm e 500 ppm. As curvas de calibração traçadas são apresentadas no Anexo 4-6.

7.3.2. Procedimento de Reutilização

Os procedimentos para a reutilização dos catalisadores no sistema ODS, consistiram na remoção da fase superior (o óleo modelo dessulfurizado) no final de cada ciclo e adição de novo óleo modelo. O novo ciclo de ODS decorreu de forma regular, após os 10 minutos de extração inicial, foi adicionado o oxidante (Figura 7.2).

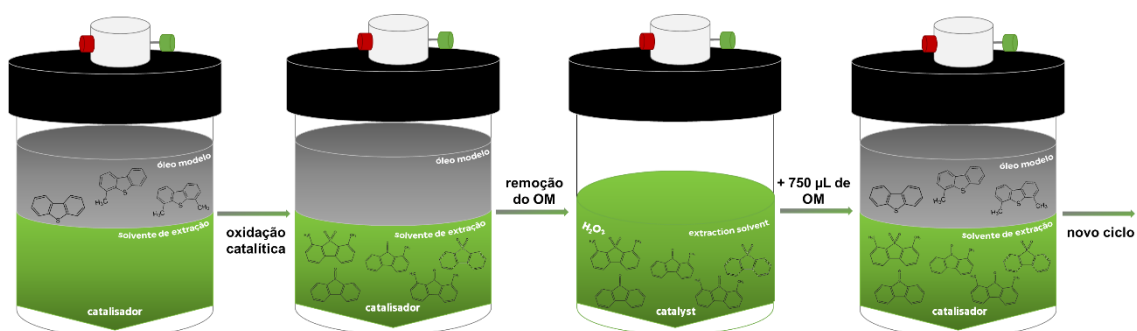


Figura 7.2. Representação esquemática de reutilização.

7.3.3. Procedimento de Reciclagem

A capacidade de reciclagem do catalisador heterogêneo foi avaliada no final de cada ciclo de ODS. Ou seja, no final de um ciclo foi retirada a fase superior (óleo dessulfurizado) e a fase inferior contendo o catalisador é transferida para um *eppendorf*. Após lavagem com acetonitrilo (3 vezes), o catalisador sólido foi recuperado e seco no exsiccador, sendo pesado posteriormente. O produto seco foi usado novamente num novo ciclo de ODS, adicionando-se a um reator uma quantidade ajustada de óleo modelo, solvente de extração e oxidante, de forma a manterem-se as condições reacionais em ciclos de ODS consecutivos (Figura 7.3).

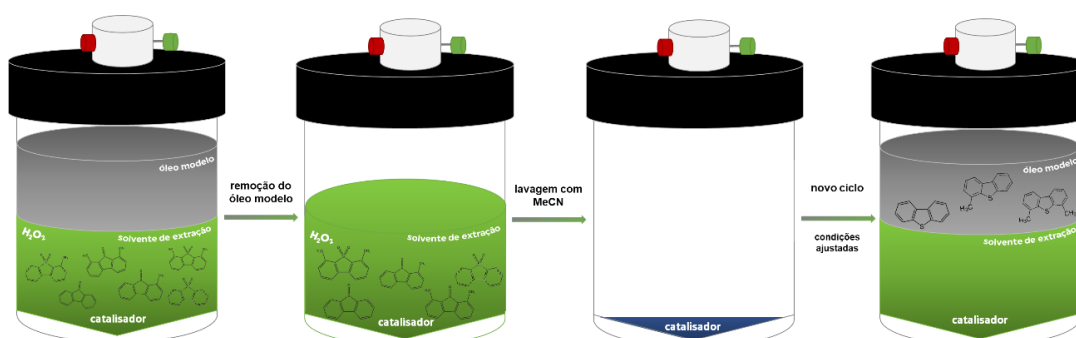


Figura 7.3. Esquema representativo do procedimento de reciclagem.

7.4. Técnicas de Caracterização e Instrumentação

7.4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho (FTIR)

Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho de forma a identificarem-se as principais bandas de vibração presentes nos materiais e daí antever a estrutura molecular dos materiais e compostos preparados no âmbito deste projeto. Os espectros vibracionais foram obtidos num espectrofotómetro Jasco, modelo FT/IR-460 Plus no modo transmitância, geralmente num intervalo de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} , com uma resolução de 2 cm^{-1} e sob 64 varrimentos. À exceção dos casos indicados, os espectros de absorção dos materiais foram obtidos a partir da preparação de pastilhas de brometo de potássio (KBr, Sigma) contendo uma pequena quantidade do composto a analisar. O espectro FTIR do suporte híbrido, MOF-808@SBA-15-IWI, preparado pelo grupo de investigação da Universidade Rey Juan Carlos (7.2.6.3.), foi obtido por um espectrofotómetro FT-IR Varian Excalibur Series 3100 e UMA 600 acoplado por ATR (refletância total atenuada, do inglês *attenuated total reflectance*) nessa instituição.

7.4.2. Estudos óticos de luminescência

As medições de fotoluminescência do polioxometalato de európio e dos materiais de európio preparados neste projeto, foram realizadas usando um espectrómetro Jobin Yvon-Spex HR460 acoplado a um fotomultiplicador Hamamatsu H9170-75. A fonte de excitação utilizada foi uma lâmpada de arco de xénon (150 ou 450 W) acoplada a um monocromador Jobin Yvon-Spex TRIAX 180 ou 320.

7.4.3. Difração de raio-X de pós (PXRD)

A caracterização por difração raios-X de pós (PXRD) foi efetuada com o intuito de obter informação sobre a estrutura cristalina dos materiais compósitos e suportes. A comparação dos difratogramas ou padrões de difração com padrões reportados previamente na literatura permitiu identificar os índices de Miller e, conseqüentemente, a estrutura cristalina dos compostos sintetizados. Os difratogramas foram adquiridos na Universidade de Aveiro usando um difratómetro X'Pert MPD Philips com fonte de radiação de Cu ($\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), equipado com detetor X'Celerator e uma configuração Bragg-Brentano $\Theta/2\Theta$ (40 kV, 50 mA), por varrimento contínuo num intervalo entre 3 e 50 $^\circ$.

7.4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas foram realizadas de modo a avaliar a estabilidade térmica dos materiais compósitos e suportes e a determinar o número de águas de hidratação dos POMs preparados neste projeto. Os ensaios de caracterização por TGA dos vários sais de $PW_{11}Zn$, assim como os restantes compostos, foram efetuados na Universidade Rey Juan Carlos, Madrid, Espanha, usando um aparelho Mettler Toledo TGA/DSC1 thermobalance. As curvas termogravimétrica foram obtidas em atmosfera de ar, com caudal de $100\text{ cm}^3/\text{min}$, uma velocidade de aquecimento dinâmica de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, até à temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$.

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

Os estudos de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) foram realizados com o intuito de obter imagens de elevada resolução e ampliação, que permitissem estudar a morfologia superficial dos materiais. Aliados a SEM, realizaram-se estudos de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS) de modo a identificar os elementos presentes nas amostras. A preparação das amostras dos compósitos e suportes consistiu na dispersão dos pós sobre um filme autocolante de carbono colocado sobre um suporte de alumínio e, posteriormente, procedeu-se ao seu revestimento com um filme fino de Au/Pd. As análises de SEM/EDS decorreram no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) e foram realizadas num microscópio eletrónico de varrimento FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrómetro EDAX Genesis X4M, operando geralmente a 15 kW .

7.4.6. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os ensaios de caracterização por ressonância magnética nuclear de ^{31}P (^{31}P RMN) foram também realizados no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) usando-se um espectrómetro BRUKER AVANCE III 400. Esta técnica foi utilizada para caracterizar os vários sais dos compostos monossustituídos de zinco $PW_{11}Zn$. Para isso, preparam-se soluções em acetonitrilo deuterado ou água deuterada, dependendo do contra-cátion presente (TBA^+ e TMA^+ ou K^+), respetivamente.

7.4.7. Análise Elementar (AE)

A análise elementar de C, N e H foi realizada para os derivados do polioxometalato $PW_{11}Zn$ num aparelho THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112 na Universidade de Santiago de Compostela.

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

Para quantificar os metais de transição presentes nos compósitos, bem como o silício presente nos materiais com sílica, recorreu-se à técnica de espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). ICP-OES foi realizada com o intuito de quantificar elementos representativos das estruturas, molibdénio ou tungsténio para os POMs, zircónio ou crómio para os MOFs e silício para a sílica. Estes valores permitiram quantificar o POM presente nos compósitos, e conhecer a quantidade de Cr ou Zn proveniente dos MOFs e Si da sílica, nos materiais híbridos. Estes ensaios foram realizados na Universidade de Santiago de Compostela, em Espanha, num equipamento PerkinElmer Optima 4300 DV.

7.4.9. Cromatografia gasosa (CG)

A quantificação dos compostos de enxofre presentes nos óleos modelos ao longo das reações catalíticas de ODS foi efetuada num cromatógrafo gasoso Bruker 430-GC-FID, utilizando o hidrogénio como gás de arrasto, com uma velocidade linear de $55 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e utilizando uma coluna capilar de SPB-5 Supelco (30 metros de comprimento, $250 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro interno e $25 \text{ }\mu\text{m}$ de espessura de filme). O tempo total por análise foi de 19 minutos (método de GC apresentado na Figura 7.1). O padrão escolhido para a quantificação foi o tetradecano e foi adicionado ao óleo modelo numa razão de 1:1 para injeção.

7.5. Referências Bibliográficas

1. S. C. Fernandes, A. Viana, B. de Castro, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, **5**, 4032–4040.
2. Z.-J. Lin, H.-Q. Zheng, J. Chen, W.-E. Zhuang, Y.-X. Lin, J.-W. Su, Y.-B. Huang and R. Cao, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**, 13009-13019.
3. S. O. Ribeiro, D. Julião, L. Cunha-Silva, V. F. Domingues, R. Valença, J. C. Ribeiro, B. de Castro and S. S. Balula, *Fuel*, 2016, **166**, 268-275.
4. P. M. P. de Sousa, R. Grazina, A. D. S. Barbosa, B. de Castro, J. J. G. Moura, L. Cunha-Silva and S. S. Balula, *Electrochimica Acta*, 2013, **87**, 853-859.
5. F. Mirante, S. O. Ribeiro, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Topics in Catalysis*, 2017, **60**, 1140-1150.
6. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science (New York, N.Y.)*, 1998, **279**, 548-552.
7. C. Chen, N. Feng, Q. Guo, Z. Li, X. Li, J. Ding, L. Wang, H. Wan and G. Guan, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **513**, 891-902.
8. S. O. Ribeiro, B. Duarte, B. de Castro, C. M. Granadeiro and S. S. Balula, *Materials (Basel)*, 2018, **11**, 1196.

8. Considerações Finais e Perspetivas Futuras

Um dos maiores desafios da indústria petrolífera é o tratamento de alguns combustíveis, nomeadamente a remoção de enxofre. Estes procedimentos para combustíveis menos pesados, como gasolina e gasóleo encontram-se bem estabelecidos (hidrodessulfurização, HDS). No entanto, as recentes legislações impostas para os combustíveis marítimos, que até recentemente tinham por base o fuel óleo pesado, fazem com que haja a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de dessulfurização que se adapte às propriedades químicas e físicas deste último (elevada complexidade de moléculas pesadas alifáticas e aromáticas, elevado teor de enxofre, alta viscosidade). A dessulfurização oxidativa (ODS) é um método que tem vindo a demonstrar o seu potencial na remoção de compostos de enxofre, principalmente aqueles compostos que são os mais difíceis de tratar pelo método de HDS. O ODS, combina dois processos em simultâneo: extração e oxidação. O primeiro requer um solvente adequado e sustentável e o segundo um catalisador ativo, robusto e reciclável. Assim, para garantir uma alta eficiência no ODS é importante a aplicação de um catalisador heterogéneo ativo. Os centros ativos catalíticos selecionados para o desenvolvimento deste trabalho foram os polioxometalatos (POMs). Estes compostos podem ser preparados com diferentes estruturas e diferentes solubilidades, de acordo com a natureza do seu contra-íão, apresentando, assim, uma natureza homogénea. A sua imobilização em materiais suportes porosos, como as redes metalo-orgânicas (MOF), conferem-lhe um carácter heterogéneo, e possibilitam a sua remoção do meio reacional e a sua reciclagem, aumentando o seu interesse industrial.

Assim, o presente trabalho de dissertação focou-se no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos baseados em polioxometalatos e na investigação da sua eficiência catalítica em processos de dessulfurização. Os ensaios catalíticos em sistemas de ODS utilizaram um óleo modelo (OM), inicialmente, representativo do teor de enxofre de um gasóleo, contendo os compostos mais refratários no tratamento por HDS (dibenzotiofenos: DBT, 4-MDBT e 4,6-MDBT, 500 ppm de cada) em decano, e posteriormente um óleo modelo mais complexo (OMC), contendo a mesma composição de enxofre, mas ainda uma mistura de outros compostos aromáticos e alifáticos de maior peso molecular, a simular um fuel óleo pesado (decano, dodecano, hexadecano, oct-1-eno e o-xileno). Os sistemas de ODS estudados neste projeto tiveram por base um sistema bifásico líquido-líquido de óleo modelo e um solvente de extração imiscível e o H_2O_2 como oxidante. De uma forma geral, os sistemas eram constituídos por 750 μL de OM e 750 μL de solvente de extração. As quantidades de oxidante variaram entre 50, 75, 100 e 150 μL e as temperaturas entre 50 e 70 $^{\circ}\text{C}$. Os POMs selecionados como centros ativos, apresentavam três diferentes estruturas: o do tipo Lindqvist,

$K_9[Eu(W_5O_{18})_2]$ (abreviado como EuW_{10}), do tipo Keggin, o ácido fosfomolibdico $H_3PMo_{12}O_{40}$ (abreviado como PW_{12}) e o polianião monossustituído de zinco $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$ (abreviado como $PW_{11}Zn$) preparado nos sais de $KPW_{11}Zn$, e $[TBA]PW_{11}Zn$ (TBA, tetrabutilamônio) e $[TMA]PW_{11}Zn$ (TMA, tetrametilamônio). Os materiais suportes selecionados foram os MOFs, nomeadamente o MOF-808 e MIL-101, preparados neste trabalho e ainda o UiO-66-NH₂ e ZIF-8. No intuito de melhorar a robustez dos catalisadores preparados, preparam-se suportes híbridos MOF@SBA-15, com o MOF-808 e o MIL-101.

Com base no centro ativo do tipo Lindqvist EuW_{10} , preparou-se um compósito através de sua imobilização *in situ* na rede metalo-orgânica MOF-808. Adotou-se o método *bottle-around-ship*, isto é, construindo a estrutura porosa na presença do POM. O material compósito obtido $EuW_{10}@MOF-808$ foi caracterizado por várias técnicas, nomeadamente, espectroscopia de infravermelho (FTIR), fluorescência, difração de raios-X de pó (PXRD), microscopia eletrônica de varrimento / espectroscopia dispersiva de raios-X (SEM-EDS) e espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), que indicou uma boa preparação do material. O potencial do EuW_{10} como catalisador homogêneo foi confirmado num sistema bifásico de ODS usando $[BMIM]PF_6$ como solvente de extração, 0,3 μ mol de catalisador e 75 μ L de H₂O₂ a 70 °C. Num período de duas horas, o catalisador homogêneo dessulfurizou completamente o OM e manteve a sua atividade catalítica por cinco ciclos de reutilização. Em condições semelhantes, o catalisador heterogêneo $EuW_{10}@MOF-808$ apresentou uma diminuição da atividade catalítica. O desempenho do compósito e do homogêneo EuW_{10} foi ainda comparado com outros dois compósitos, preparados previamente pelo grupo de investigação: $EuW_{10}@ZIF-8$ e $EuW_{10}@UiO-66-NH_2$. Na Figura 8.1, destaca-se as diferenças entre os valores de dessulfurização obtidos usando os catalisadores EuW_{10} , $EuW_{10}@MOF-808$, $EuW_{10}@ZIF-8$ e $EuW_{10}@UiO-66-NH_2$ em sistema de ODS com condições semelhantes: 3 μ mol catalisador, $[BMIM]PF_6$, 150 μ L H₂O₂ e 70 °C. O último destacou-se por apresentar uma atividade catalítica semelhante ao catalisador homogêneo, atingindo a dessulfurização completa do OM após 4 horas. Para além disso, o compósito $EuW_{10}@UiO-66-NH_2$ apresentou ainda uma boa estabilidade estrutural, sendo possível reciclá-lo por, pelo menos, três ciclos de ODS consecutivos. Uma correlação entre o tamanho da janela e do poro do MOF com o tamanho do POM incorporado, e a eficiência catalítica do compósito, foi assim estabelecida, apresentando o MOF UiO-66-NH₂ uma estrutura mais adequada para imobilizar a estrutura de Lindqvist.

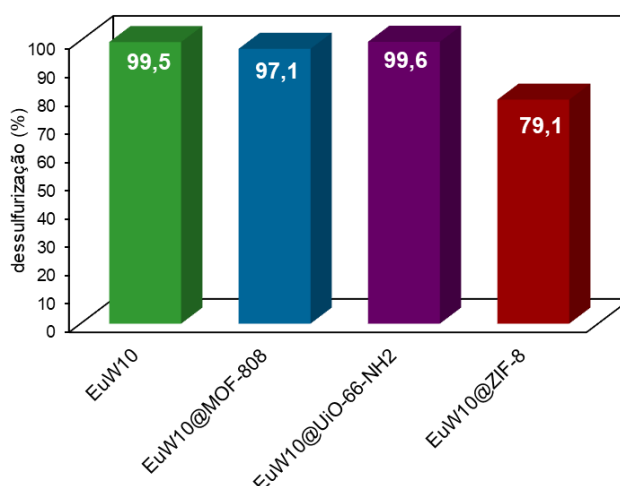


Figura 8.1. Valores de dessulfurização oxidativa após 6 h, catalisada por EuW₁₀, EuW₁₀@MOF-808, EuW₁₀@ZIF-8 e EuW₁₀@UiO-66-NH₂ nas mesmas condições experimentais (0,3 μ mol catalisador, [BMIM]PF₆, 150 μ L H₂O₂ e 70°C).

A natureza do contra-catião presente na estrutura do POM, foi outro efeito a ser estudado neste projeto de tese. Neste sentido, procedeu-se à preparação de três diferentes sais do POM monossustituído PW₁₁Zn: potássio KPW₁₁Zn, tetrabutylamónio ([TBA]PW₁₁Zn) e tetrametilamónio ([TMA]PW₁₁Zn). Depois da confirmação da sua síntese por técnicas de espectroscopia vibracional (FTIR), análise elementar de N, C e O, termogravimetria (TGA) e de ressonância magnética nuclear (RMN) de ³¹P em solução, estes que foram testados como catalisadores heterogéneos em ODS, usando-se diferentes solventes de extração: acetonitrilo (MeCN), metanol (MeOH), PEG-200 e etanol. Apesar da elevada atividade catalítica encontrada para os três sais PW₁₁Zn, o KPW₁₁Zn revelou o melhor desempenho catalítico, principalmente utilizando-se MeOH como solvente de extração (dessulfurização praticamente completa após 2 h). Concluiu-se, assim, que o metanol seria o solvente de extração mais adequado a ser utilizado nos estudos de ODS deste projeto. Posteriormente, os centros ativos PMo₁₂ e PW₁₁Zn foram submetidos a estudos de otimização, sob condições idênticas, de forma a selecionar-se as condições experimentais ODS, a aplicar nos respetivos compósitos. Estes ensaios catalíticos revelaram que, para obter-se valores de dessulfurização completa ao fim de 3 h, o PW₁₁Zn necessitava de uma quantidade de oxidante superior (75 μ L) à que é necessário para o PMo₁₂ (50 μ L).

Atendendo aos catalisadores heterogéneos preparados neste projeto, uma das preocupações a resolver foi o facto da robustez do suporte MOF nem sempre ser suficiente para garantir a estabilidade estrutural e reciclagem prolongada do catalisador em ambientes reacionais mais severos, como os necessários para a dessulfurização de fuel óleo pesado. Desta forma, este projeto de tese, teve como principal objetivo

aumentar a robustez dos catalisadores ativos POMs@MOFs. A estratégia adotada foi a incorporação destes últimos no suporte mesoporoso inorgânico SBA-15. Assim, preparou-se uma série de compósitos com suporte híbrido MOF@SBA-15: PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15, PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MOF-808@SBA-15 por dois métodos de preparação diferentes). Os compósitos (e os respetivos suportes híbridos: MIL-101@SBA-15 e MOF-808@SBA-15) foram caracterizados por FTIR, PXRD, TGA, SEM-EDS e ICP-OES.

A preparação dos materiais PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 baseou-se na difusão dos POMs na estrutura suporte MIL-101@SBA-15, em solução aquosa. Após caracterização, os compósitos foram aplicados como catalisadores heterogêneos sob os parâmetros otimizados para os catalisadores homogêneos: 750 µL OM, 750 µL MeOH, 75 µL H₂O₂, 1,5 µmol de centro ativo a 70 °C. O desempenho catalítico dos dois materiais foi semelhante, obtendo-se dessulfurizações de 99,9 % e 99,8 % ao fim de 4 h, para o compósito PW₁₁Zn@MIL-101@SBA-15 e PMo₁₂@MIL-101@SBA-15, respetivamente (Figura 8.2). O compósito PMo₁₂@MIL-101@SBA-15 foi reciclado por 7 ciclos consecutivos, não apresentando perda apreciável de atividade durante os ciclos de ODS.

De seguida estudaram-se dois métodos de síntese para o compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15. O compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST (ST, *one-pot*) foi preparado por um método *in situ*, contando com a presença dos precursores do MOF para que esta estrutura se formasse na presença do POM e da sílica. O PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI (IWI, *incipient wetness impregnation*) seguiu uma técnica de *wetness impregnation*, onde se utilizou uma quantidade de sílica bastante superior aos precursores do MOF. A caracterização permitiu concluir a preparação adequada dos dois materiais. O desempenho catalítico dos dois materiais foi avaliado sob as condições anteriormente otimizadas: 0,75 µmol de centro ativo, 750 µL de OM, 750 µL de MeOH e 50 µL de H₂O₂ a 70 °C. Os resultados foram comparados com os catalisadores PMo₁₂ homogêneo e o compósito PMo₁₂@MOF-808 (preparado anteriormente a este projeto de tese). A maior atividade catalítica foi atribuída ao compósito PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST, que atingiu 98,6 % de dessulfurização ao fim de uma hora, superando o resultado obtido para o PMo₁₂ homogêneo no mesmo intervalo de tempo. Investigou-se a capacidade de reciclagem para os catalisadores heterogêneos PMo₁₂@MOF-808, PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-ST e PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI. Embora todos os eles apresentassem boa reciclabilidade, o PMo₁₂@MOF-808@SBA-15-IWI destacou-se por conseguir ser reciclado por 10 ciclos de ODS consecutivos.

Na Figura 8.2 são apresentados os vários resultados de dessulfurização em condições otimizadas para os catalisadores com suportes híbridos $\text{PW}_{11}\text{Zn}@ \text{MIL-101}@ \text{SBA-15}$ e $\text{PMo}_{12}@ \text{MIL-101}@ \text{SBA-15}$, $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808}$, $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808}@ \text{SBA-15-ST}$ e $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808}@ \text{SBA-15-IWI}$. Incluiu-se também os resultados obtidos para os catalisadores homogêneos PW_{11}Zn e PMo_{12} e os heterogêneos $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808}$ e $\text{MOF-808}@ \text{SBA-15-IWI}$. Comparando de uma forma simplista os catalisadores estudados, verifica-se que os compósitos preparados com suportes híbridos demonstraram elevadas atividades catalíticas (superiores a 90 %), o que sugere que a aplicação de materiais $\text{POM}@ \text{MOF-808}@ \text{SBA-15}$ é bastante promissora.

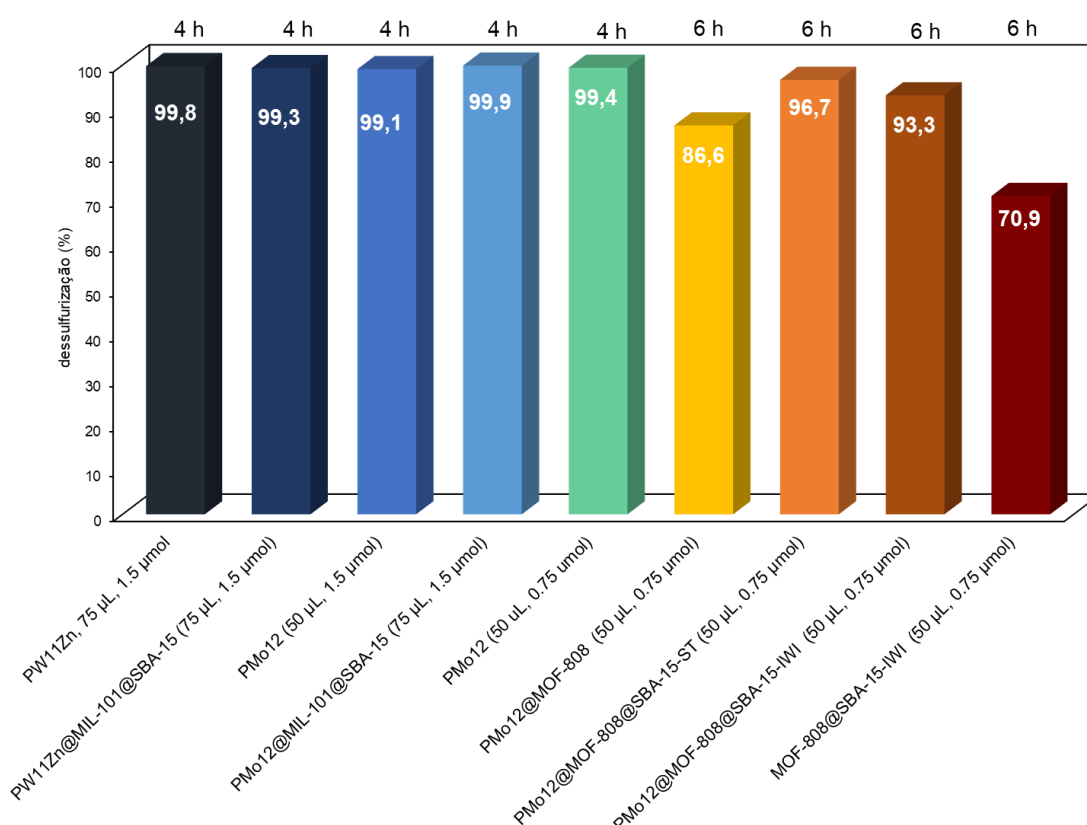


Figura 8.2. Valores de dessulfurização oxidativa em MeOH, por vários catalisadores, em condições ligeiramente diferentes (entre parêntesis inclui-se a quantidade de H_2O_2 e centro ativo), para uma comparação generalista. Os tempos de reação são mencionados acima de cada barra, correspondente ao respetivo catalisador.

Por fim, estudou-se a dessulfurização do óleo modelo complexo, representativo do fuel óleo pesado. Atendendo às condições experimentais, ao desempenho catalítico e à sustentabilidade do processo, utilizou-se o compósito $\text{PMo}_{12}@ \text{MOF-808}@ \text{SBA-15-IWI}$ nas condições previamente otimizadas e usadas com o OM. Nestas condições, o catalisador apresentou menor eficiência catalítica, obtendo-se apenas 62,5 % de dessulfurização após 6 h. Contudo, conseguiu-se alcançar uma dessulfurização

completa do DBT (98,8 %) após apenas 1 h. Este resultado, é indicador que estes compósitos híbridos são potenciais catalisadores para o tratamento de fuel óleo pesado.

Os principais objetivos deste trabalho foram alcançados com sucesso uma vez que foi possível preparar com sucesso compósitos POM@MOF@sílica capazes de dessulfurizar completamente um óleo modelo simples usando um solvente de extração mais atraente que os líquidos iónicos ou acetonitrilo, o metanol. As perspetivas futuras deste trabalho passariam por tentar otimizar as condições experimentais para vários dos compósitos preparados neste trabalho, em particular, o PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI, de forma a avaliar a possibilidade de dessulfurizar completamente um óleo modelo complexo, e, posteriormente aplicar em fuel óleo pesado real.

Anexos

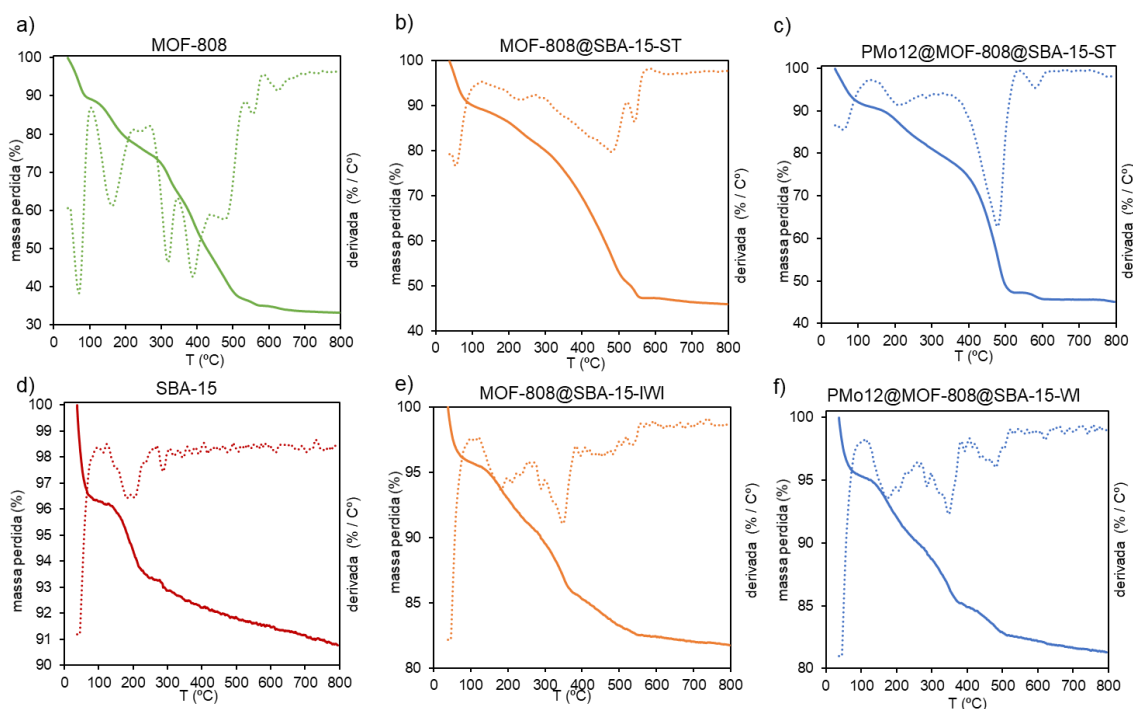


Figura A. 1. TGA e DTG de amostras de a) MOF-808, b) MOF-808@SBA-15-ST, c) PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST, d) SBA-15, e) MOF-808@SBA-15-IWI e f) PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST.

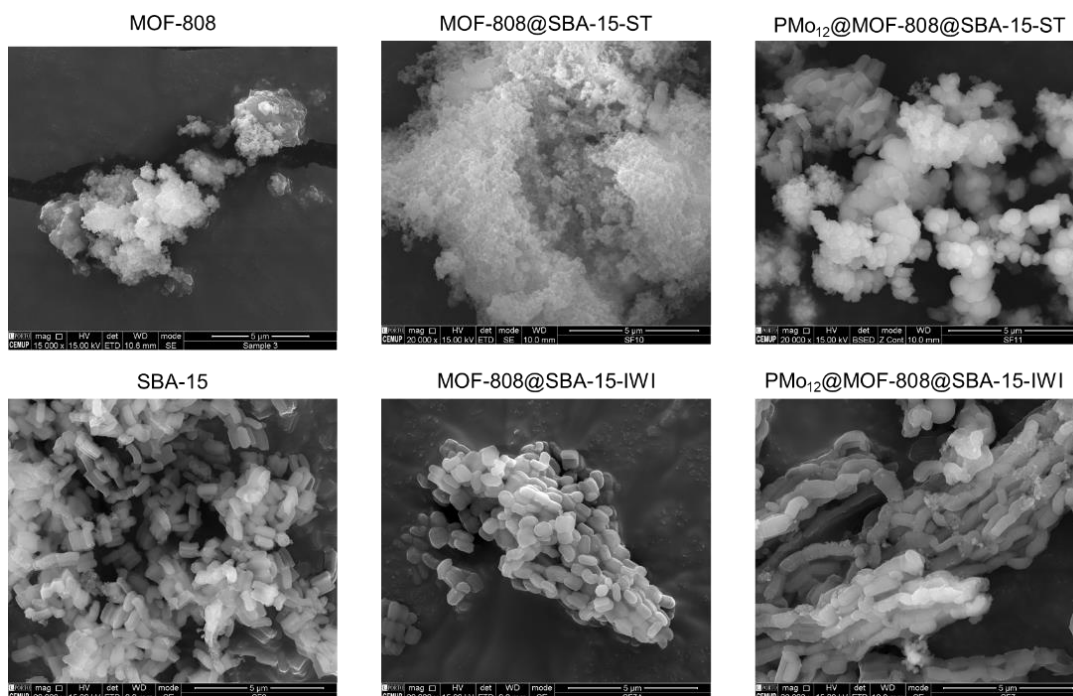


Figura A. 2. Micrografias SEM, com a mesma ampliação, obtidas para os materiais MOF-808, SBA-15, MOF-808@SBA-15-ST, PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-ST, MOF-808@SBA-15-IWI e PMo_{12} @MOF-808@SBA-15-IWI para comparação.

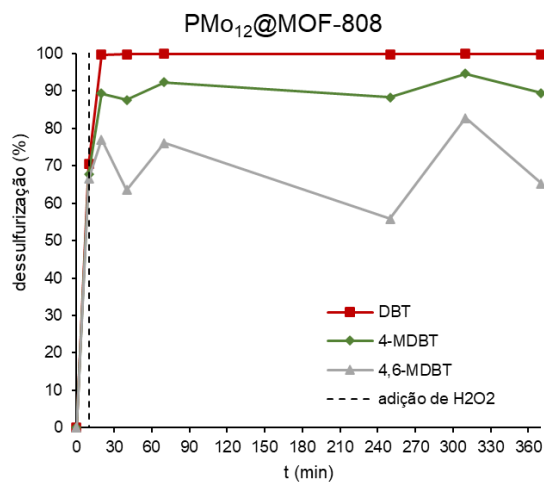


Figura A. 3. Perfil cinético PMo₁₂@MOF-808.

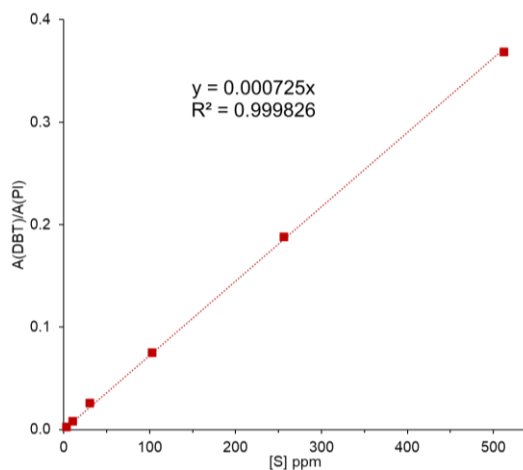


Figura A. 4. Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT).

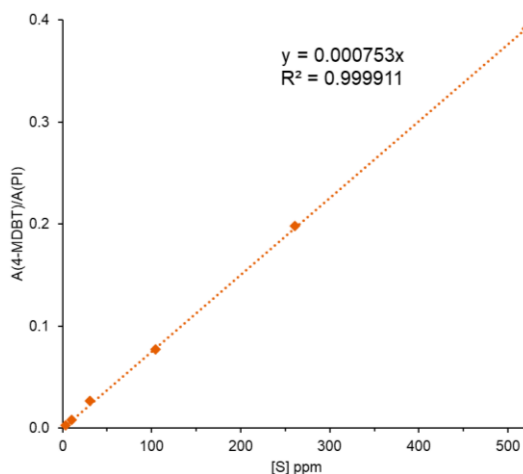


Figura A. 5. Curva de calibração do 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT).

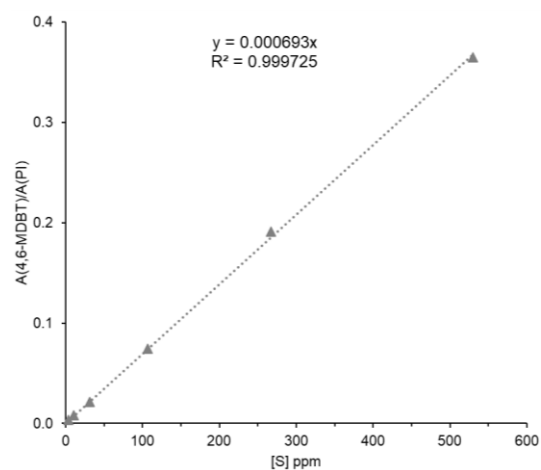


Figura A. 6. Curva de calibração do 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-MDBT).