

Produção de gasóleo dessulfurizado através de sistemas catalíticos eco- sustentáveis

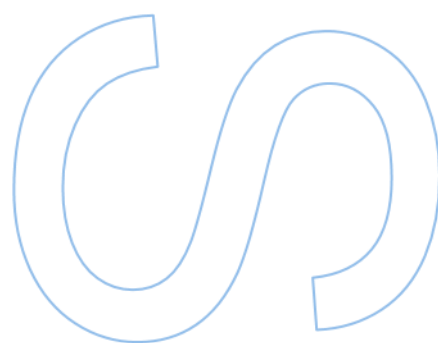
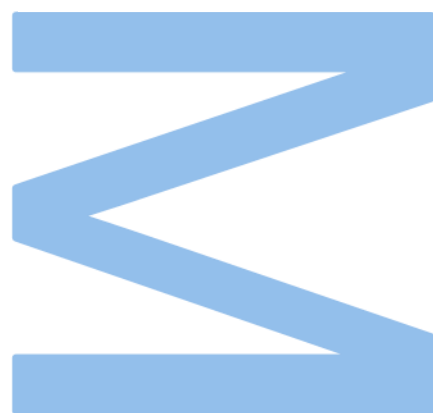
Luís Manuel Pinto Dias

Mestrado em Química

Departamento Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

2023/2024



Produção de gasóleo dessulfurizado através de sistemas catalíticos eco- sustentáveis

Luís Manuel Pinto Dias

Dissertação realizada no âmbito do Mestrado em Química
Departamento Química e Bioquímica
2023/2024

Orientador

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

Coorientador

Baltazar Manuel Romão de Castro, Professor Emérito FCUP &
Diretor REQUIMTE/LAQV

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer ao Professor Doutor Baltazar de Castro, pela oportunidade de realizar esta dissertação que tanta curiosidade me despertou e pelo gosto que me proporcionou no desenvolvimento deste trabalho.

À Doutora Salette Balula, minha orientadora, por ter fomentado e desafiado o meu interesse pela área da catálise e as suas mais diversas aplicações. Pela ajuda e apoio constantes ao longo destes longos anos. Pela paciência extraordinária que demonstrou para comigo e por ter sido sempre prestável e incansável sempre que necessário. Por ter acreditado e me apoiado mesmo quando eu próprio duvidei de mim. Um muito sincero obrigado, tenho perfeita noção que tê-la como coorientadora foi o único motivo pelo qual cheguei onde estou hoje e estou profundamente grato. Muito obrigado por tudo.

Ao Doutor Luis Cunha-Silva pelo apoio prestado com toda a componente inorgânica, e pela disponibilidade e prestabilidade que sempre me mostrou. Ao Doutor Carlos Granadeiro por toda a ajuda e disponibilidade que me prestou durante o desenvolver do trabalho. Ao mestre André Barbosa, Doutora Susana Ribeiro, Doutora Diana Julião e Doutora Fátima Mirante pela ajuda e companheirismo no laboratório.

Um particular obrigado ao Telmo Francisco e ao Válder Duarte por todo o apoio ao longo destes anos todos, um verdadeiro amigo. Não podia deixar de mencionar a Daniela Oliveira, muito obrigado pelo apoio.

Por fim gostaria de agradecer aos meus pais e à minha irmã por estarem sempre do meu lado.

Resumo

O objetivo proposto nesta dissertação consiste na preparação e caracterização de materiais com base em polioxometalatos essencialmente do tipo monolacunar, cataliticamente ativos e com caracter heterogéneo, para serem aplicados em sistemas de dessulfurização oxidativa de óleos modelo e gásóleo real.

Em uma primeira instância preparam-se dois tipos de POM monolacunar com diferentes catiões, $K_7[PW_{11}O_{39}].3H_2O$ e $ODA_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O$. O primeiro e o $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$ foram depois imobilizados nos MOFs: UiO-67, MIL140-B e Zr_6 -NDC por incorporação e *in situ*. Os POMs e POM@MOFs preparados foram caracterizados por RMN de ^{31}P , FTIR, XRD, Raman, ICP, SEM-EDS e *mapping*. Os materiais foram depois usados como catalisadores na dessulfurização oxidativa de um óleo modelo (vários compostos de enxofre) e um gásóleo cedido pela Galp. Dessulfurização completa do óleo modelo foi conseguida com os POMs após 2 horas de reação. O gásóleo real foi dessulfurizado 88%. Os catalisadores foram reciclados com sucesso e a sua estabilidade confirmada por RMN de ^{31}P . O sistema mais sustentável foi encontrado com ODAPW₁₁, num sistema sem uso de solvente, conseguindo-se dessulfurizar 88% do gásóleo real (2300 ppm de S). O compósito TBAPW₁₁@UiO-67 mostrou ser eficiente (85% dessulfurização após 2h) e reciclável, utilizando-se o [BMIM]PF₆ como solvente. No entanto, o seu desempenho catalítico, apesar de heterogéneo, não foi superior ao do ODAPW₁₁. Este último originou maior sustentabilidade e menor custo do processo de dessulfurização oxidativa.

Palavras-chave:

Polioxometalatos; Dessulfurização oxidativa; Redes metalo-orgânicas; Catalisadores heterogéneos; combustíveis limpos.

Abstract

The main goal for this dissertation is the preparation and characterization of materials based in on polyoxometalates, essentially the monolacunar Keggin type, able to be catalytically active and heterogeneous, to be applied in oxidative desulfurization with model oils and real diesel.

In a first instance, two types of monolacunar POMs with different cations were prepared, $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 3H_2O$ and $ODA_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 7H_2O$. The first and $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$ were immobilized in various MOF supports: UiO-67, MIL140-B and Zr6-NDC, by incorporation and in situ methods. The prepared POMs and POM@MOFs were characterized by ^{31}P NMR, FTIR, XRD, Raman, ICP, SEM-EDS and mapping. The materials were then used as catalysts in the oxidative desulfurization of a model oil (with various sulfur compounds) and a diesel provided by Galp. Complete desulfurization of model oil was achieved with POMs after 2 hours. The real diesel was 88% desulfurized. The catalysts were successfully recycled, and their stability was confirmed by ^{31}P NMR. The most sustainable system was found with ODAPW₁₁ catalyst, in a system without the use of solvent, managing to desulfurize 88% of real diesel (2300 ppm S). The TBAPW₁₁@UiO-67 composite showed to be efficient (85% desulfurization after 2 h) and recyclable, using [BMIM]PF₆ as solvent. However, its catalytic performance, despite being heterogeneous, was not superior to the ODAPW₁₁. The latter resulted in greater sustainability cost-efficiency for oxidative desulfurization process.

Keywords:

Polyoxometalates; Oxidative desulfurization; Metal-organic Frameworks; Heterogeneous catalysts; green fuels.

Índice Geral

1. Introdução geral	1
1.1. Polioxometalatos	2
1.1.1. Aplicação dos Polioxometalatos	5
1.2. Polímeros de Coordenação Porosos	6
1.2.1. Síntese de redes metalo-orgânicas	9
1.2.2. Propriedades e aplicações de redes metalo-orgânicas	12
1.2.3. Imobilização de polioxometalatos em redes metalo-orgânicas	12
1.3. Catálise	14
1.3.1. Catálise oxidativa	15
1.3.2. Dessulfurização oxidativa	16
1.3.3. Dessulfurização oxidativa catalisada por polioxometalatos e redes metalo-orgânicas	17
1.3.4. POMs híbridos como catalisadores para ODS	19
1.3.5. Materiais compósitos com POMs como catalisadores para ODS	24
1.3.6. Reciclagem e reutilização	25
1.3.7. Teste de lixiviação	26
1.4. Objetivo do trabalho	28
1.5. Referências bibliográficas	29
2. Secção experimental	35
2.1. Reagentes e solventes	36
2.2. Sínteses de Polioxometalatos (POMs)	37
2.2.1. Síntese de $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (PW_{11})	37
2.2.1. Síntese de $(ODA)_7[PW_{11}O_{39}]$ ($ODAPW_{11}$)	37
2.3. Síntese de Redes Metalo-orgânicas (MOFs)	38
2.3.1. Síntese do UiO-67	38
2.3.2. Síntese do MIL-140B	38
2.3.3. Síntese do Zr_6 -NDC	38
2.4. Síntese de materiais compósitos do tipo POM@MOF	39
2.4.1. Síntese do $TBA[PW_{11}O_{39}]@UiO-67$ <i>in situ</i> e $K_7[PW_{11}O_{39}]@UiO-67$ por incorporação	39
2.4.2. Síntese do $TBA[PW_{11}O_{39}]@MIL140-B$ <i>in situ</i> e $K_7[PW_{11}O_{39}]@MIL-140B$ por incorporação	39
2.4.3. Síntese do $TBA[PW_{11}O_{39}]@Zr_6-NDC$ <i>in situ</i>	40
2.4.4. Síntese do $PW_{12}O_{40}@UiO-67$ por incorporação	40

2.4.5. Síntese do TBA[PW ₁₁ O ₃₉]@UiO-67 por incorporação	40
2.5. Dessulfurização oxidativa (ODS)	41
2.6. Instrumentação e métodos	43
2.7. Referências bibliográficas	45
3. Polioxometalatos lacunares:	
preparação e aplicação em dessulfurização oxidativa	47
3.1. Caracterização dos polioxometalatos lacunares	48
3.1.1. FTIR - Espectroscopia de absorção no Infravermelho	48
3.1.2. RAMAN – Espetroscopia de Dispersão de Raman	50
3.1.3. TGA – Termogravimetria	51
3.1.4. Análise Elementar	52
3.1.5. RMN – Ressonância Magnética Nuclear	53
3.2. Dessulfurização oxidativa catalisada por polioxometalatos lacunares (PW₁₁ e ODAPW₁₁)	54
3.2.1. Dessulfurização oxidativa com o PW ₁₁	55
3.2.2. Dessulfurização oxidativa com o catalisador ODAPW ₁₁	60
3.2.3. Influência do catião no desempenho catalítico do monolacunar	63
3.2.4. Teste de lixiviação do ODAPW ₁₁	64
3.2.4. Aplicação do catalisador ODAPW ₁₁ em amostra de gasóleo bruto	65
3.3. Conclusões	71
3.4. Referências bibliográficas	72
4. Materiais compósitos POM@MOF:	
preparação e aplicação catalítica	75
4.1. Preparação e caracterização de MOFs e dos materiais compósitos	76
4.1.1. FTIR - Espectroscopia de infravermelho	77
4.1.2. XRD - Difração de raios-X de pós	80
4.1.3. ICP-OES	83
4.1.4. SEM-EDS	83
4.2. Atividade catalítica dos compósitos POM@MOFs	85
4.2.1. Atividade catalítica do TBAPW ₁₁ @UiO-67	85
4.2.2. Atividade catalítica para o TBAPW ₁₁ @MIL-140B	89
4.3. Conclusões	93
4.4. Referências bibliográficas	94
5. Considerações finais e prespectivas futuras	95
Anexos	100

Índice de Figuras

Figura 1.1. Diferentes estruturas de polioxometalatos.....	3
Figura 1.2. Representação poliédrica do anião de Keggin [$\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (a), e do anião de Keggin lacunar [$\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ (b).....	4
Figura 1.3. Representação esquemática do ODA.....	5
Figura 1.4. Diferentes estruturas porosas de acordo com as suas dimensões espaciais.....	7
Figura 1.5. Classificação de MOFs porosos por gerações.....	7
Figura 1.6. Representação esquemática da contração e expansão da rede 3D do $[\text{Zn}_3\text{I}_6(\text{tpt})_2]$.hóspede (hóspede = nitrobenzeno e cianobenzeno), na remoção e adição de moléculas hóspede.....	8
Figura 1.7. Da esquerda para a direita: comparação das dimensões do ligando, da estrutura, das cavidades tetraédricas e octaédricas dos MOFs isoestruturais UiO-66 e UiO-67, (a) e (b) respetivamente.....	11
Figura 1.8. Representação monomérica do MOF MIL-140B.....	11
Figura 1.9. Imagem ilustrativa de um material compósito do tipo POM@MOF, em particular o compósito PW_{11} @MIL-101.....	14
Figura 1.10. Estruturas dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo representativo de uma amostra de gasóleo.....	16
Figura 1.11. Esquema representativo do sistema de Dessulfurização oxidativa de combustíveis.....	18
Figura 1.12. Conversão de benzotiofeno em função do tempo de reação da emulsão. Condições experimentais de temperatura, 30 °C, $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2=1/3$ (rácio molar) e benzotiofeno (S:1000 ppm) em decalina (deca-hidro naftaleno). (a) $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$; (b) $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$; (c) $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	21
Figura 1.13. Influência do comprimento da cadeia $\text{C}_n\text{PW}_{10}\text{Ti}_2(\text{O}_2)_2$ (0.05 mmol) na oxidação de DBT a 90 °C, 500 ppm de DBT em 50 mL de decalina, a pressão atmosférica com um caudal de oxigénio de 0.04 m ³ /h.....	21
Figura 1.14. Conversão de compostos de enxofre em função do tempo de reação da emulsão a 20, 30, 35 e 40 °C. Condições experimentais de $\text{S}/\text{H}_2\text{O}_2=1/3$ (rácio molar) e compostos de enxofre (S:1000 ppm) em decalina e $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$ como catalisador.....	22
Figura 1.15. Influência do rácio molar de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Enxofre}$ (O/S) na reação a 30 °C e benzotiofeno (1000 ppm) em decalina e $[(\text{C}_{18}\text{H}_{37})\text{N}(\text{CH}_3)_3]_4[\text{H}_2\text{NaPW}_{10}\text{O}_{36}]$ como catalisador.....	22

Figura 1.16. Percentagem de conversão na oxidação do benzotiofeno na presença de diversos catalisadores derivados de Keggin (lacunar PW_{11} representado por $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_5Na_2[PW_{11}O_{39}]$; o Keggin PW_{12} representado por $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]H_2[PW_{12}O_{40}]$ e vários mono-substituídos de Ti, Mn, Fe, Co, Ni e Cu). Condições reacionais: $T = 30^\circ C$, benzotiofeno (S: 1000 ppm) em decalina, H_2O_2 /benzotiofeno = 3, 1h).....	24
Figura 1.17. Dados de dessulfurização de um óleo modelo com vários compostos de enxofre, utilizando o líquido iónico $[BMIM]PF_6$ como solvente de extração e H_2O_2 como oxidante à temperatura de $50^\circ C$, usando um polioxometalato de Keggin como catalisador PMo_{12} (azul) no seu estado homogéneo, como catalisador híbrido $ODAPMo_{12}$ (laranja) e o material compósito $PMo_{12}@MIL-101$ (cinzento).....	25
Figura 1.18. Ciclos sucessivos para a oxidação de DBT (500 ppm, 50mL) na presença de $C_{18}PW_{10}TiO_{38}(O_2)_2$ (0.05mmol) a $90^\circ C$ com fluxo de O_2 de $0.04\text{ m}^3/h$	26
Figura 1.19. Dados de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo contendo vários compostos de enxofre, obtidos para 3 ciclos consecutivos, utilizando-se o catalisador $PMo_{12}@MIL-101(Cr)$, a $50^\circ C$ e na presença de o líquido iónico $[BMIM]PF_6$ como solvente de extração.....	26
Figura 1.20. Dessulfurização do óleo modelo (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT, 0.75 mL) utilizando-se o $UiO-66$ como catalisador heterogéneo (curva verde), e o correspondente teste de lixiviação (remoção do catalisador sólido após 30 min de reação).....	27
Figura 3.1. Espectros de FTIR de PW_{11} (azul) e $ODAPW_{11}$ (verde).....	49
Figura 3.2. Espectros de Raman de PW_{11} (azul) e $ODAPW_{11}$ (verde).....	50
Figura 3.3. Perfil termogravimétrico obtido para os POMs monolacunares a) PW_{11} (azul) e b) $ODAPW_{11}$ (verde).....	51
Figura 3.4. Perfil de dessulfurização do OM catalisada por PW_{11} na ausência de solvente de extração (sistema monofásico, cinzento) e na presença de solvente de extração acetoneitrilo (rosa) e líquido iónico (azul), com $50\text{ }\mu L$ de H_2O_2 e $70^\circ C$	56
Figura 3.5. Perfil de dessulfurização total catalisado por PW_{11} na presença de líquido iónico ($[BMIM]PF_6$), com adição de $50\text{ }\mu L$ de H_2O_2 (amarelo), $75\text{ }\mu L$ de H_2O_2 (laranja) e $100\text{ }\mu L$ de H_2O_2 (azul), a $70^\circ C$	57
Figura 3.6. Perfil de dessulfurização total catalisada por PW_{11} , realizada por ciclos consecutivos, na presença de líquido iónico ($[BMIM]PF_6$) com adição de $100\text{ }\mu L$ de H_2O_2 : no 1º ciclo (azul), num 2º ciclo (laranja) e num 3º ciclo (amarelo), a $70^\circ C$	58
Figura 3.7. Taxa de conversão oxidativa dos compostos de enxofre presentes no OM, obtidos ao fim de 2 horas, catalisada por PW_{11} , utilizando-se LI $[BMIM]PF_6$ como solvente de extração, com adição de $100\text{ }\mu L$ de H_2O_2 , a $70^\circ C$ no 1º ciclo (azul), 2º	

ciclo	(laranja)	e	3º	ciclo
(amarelo).....				59

Figura 3.8. Perfil de dessulfurização do OM, utilizando-se o catalisador ODAPW₁₁ na ausência de solvente de extração (verde), e na presença de solvente de extração: acetonitrilo (rosa) e líquido iónico [BMIM]PF₆ (azul), a 70 °C e utilizando 100 µL de H₂O₂ como oxidante.....60

Figura 3.9. Perfil de dessulfurização do OM, catalisado por ODAPW₁₁ (4 µmol) durante três ciclos consecutivos, na ausência de solvente de extração com adição de 100 µL de H₂O₂, a 70 °C: no 1º ciclo (verde), num 2º ciclo (laranja) e num 3º ciclo (amarelo).....61

Figura 3.10. Taxa de conversão dos compostos de enxofre presentes no OM ao fim de 2 horas de dessulfurização catalisada por ODAPW₁₁ (4 µmol), em [BMIM]PF₆ com adição de 40 µL de H₂O₂, no 1º ciclo (verde), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo), a 70 °C.....62

Figura 3.11. Perfil de dessulfurização do OM realizada a 70 °C, catalisada com o PW₁₁ em [BMIM]PF₆, na presença de 100 µL de H₂O₂ (azul), e ODAPW₁₁ em sistema monofásico com 40 µL de H₂O₂ (verde).....63

Figura 3.12. Perfil de dessulfurização total do OM a 70 °C, retirando-se o catalisador sólido ODAPW₁₁ ao fim de 5 minutos da adição do agente oxidante (lixiviação, laranja), e quando o mesmo permanece na reação durante 2 horas (ODS, verde), utilizando o sistema bifásico com acetonitrilo e 100 µL de oxidante H₂O₂, a 70 °C.....65

Figura 3.13. Amostras 69-72 obtidas após tratamento do gasóleo com DMF em diferentes proporções e com LI (amostra 73).....67

Figura 3.14. Amostras 89-92 obtidas após ODS com ODAPW₁₁ utilizando gasóleo com pré-tratamento em DMF. 69

Figura 4.1. Espetros de FTIR de UiO-67 (azul), MIL-140B (laranja) e Zr₆-NDC (verde) para efeitos de comparação.....76

Figura 4.2. Espetros de FTIR de UiO-67 (azul), TBAPW₁₁@UiO-67 (verde), PW₁₁@UiO-67 (laranja) e PW₁₂@UiO-67 (rosa).....77

Figura 4.3. Espetros de FTIR do suporte MIL-140B (laranja) e o compósito TBAPW₁₁@MIL-140B (castanho).....79

Figura 4.4. Padrões de difração de raio-X de pós para os materiais suporte UiO-67 (azul), MIL-140B (laranja) e Zr₆-NDC (verde).....79

Figura 4.5. Espetros de difração de raio-X de pós para os compósitos com POM imobilizado em UiO-67 ou sintetizados in situ para: o UiO-67 (azul), TBAPW₁₁@UiO-67 (verde), PW₁₁@UiO-67 (laranja) e PW₁₂@UiO-67 (rosa).....81

Figura 4.6. Espetros de difração de raio-X de pós para o MIL-140B (laranja) e o PW ₁₁ @MIL-140B (cinzento).....	81
Figura 4.7. Micrografias de SEM com ampliação (esquerda) e espetro de EDS do MOF UiO-67 (direita).....	82
Figura 4.8 Análises de SEM - <i>mapping</i> do compósito TBAPW ₁₁ @UiO-67 (em cima à esquerda) e respetivo espetro de EDS (em cima à direita). Imagens de <i>mapping</i> elementar de EDS para o compósito TBAPW ₁₁ @UiO-67: W (em baixo à esquerda a verde) e Zr (em baixo à direita a vermelho).....	83
Figura 4.9 Micrografias de SEM (esquerda) e espetro de EDS (direita) do MOF MIL-140.....	84
Figura 4.10. Perfil de dessulfurização total do OM, catalisada pelo compósito TBAPW ₁₁ @UiO-67 a 70 °C e utilizando-se 100 µL de H ₂ O ₂ como oxidante, na ausência de solvente de extração (sistema monofásico, cinzento) e na presença de solvente de extração: acetonitrilo (rosa) e líquido iónico [BMIM]PF ₆ (vermelho).....	85
Figura 4.11. Perfil de dessulfurização total do óleo modelo, catalisado pelo compósito TBAPW ₁₁ @UiO-67 na presença de [BMIM]PF ₆ como solvente de extração, com adição de 100 µL de H ₂ O ₂ , a 70 °C: no 1º ciclo (vermelho), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo).....	86
Figura 4.12. Taxa de conversão dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo ao fim de 2 horas da reação de oxidação catalítica, a 70 °C, com o TBAPW ₁₁ @UiO-67, utilizando-se como solvente de extração o [BMIM]PF ₆ , com adição de 100 µL de H ₂ O ₂ em reações consecutivas: 1º ciclo (vermelho), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo).....	87
Figura 4.13. Perfil de dessulfurização total do óleo modelo catalisado pelo compósito TBAPW ₁₁ @UiO-67 (contendo 4 µmol de TBAPW ₁₁) no sistema bifásico 1:1 OM:LI ([BMIM]PF ₆), a 70 °C, utilizando 100 µL de H ₂ O ₂	88
Figura 4.14. Taxa de conversão para cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo ao longo das 6 horas de reação de oxidação, utilizando-se um sistema bifásico com [BMIM]PF ₆ e com adição de 100 µL de H ₂ O ₂ , na presença do catalisador heterogéneo TBAPW ₁₁ @UiO-67 (contendo 4 µmol de TBAPW ₁₁), a 70 °C.....	88
Figura 4.15. Perfil de dessulfurização do óleo modelo, catalisada com o compósito PW ₁₁ @MIL-140B (contendo 4 µmol de PW ₁₁), em sistema monofásico, sem o uso de solvente de extração, a 70°C e utilizando-se 100 µL de oxidante H ₂ O ₂	90
Figura 4.16. Taxa de conversão de oxidação dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo, obtido ao fim de 2 horas de reação, em sistema monofásico, com adição de 100 µL de H ₂ O ₂ e utilizando-se o catalisador heterogéneo PW ₁₁ @MIL-140B (contendo 4 µmol de PW ₁₁), a 70°C.....	91

Figura A.1. Curva de calibração do 1-benzotiofeno (1-BT).....	100
Figura A.2. Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT).....	100
Figura A.3. Curva de calibração do 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT).....	101
Figura A.4. Curva de calibração do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).....	101

Índice de Tabelas

Tabela 3.1. Bandas vibracionais de estiramento assimétrico identificadas para os POMs lacunares PW ₁₁ e ODAPW ₁₁ sintetizados, comparação com os valores reportados na literatura para os POMs lacunares do tipo Keggin K ₇ [PW ₁₁ O ₃₉], (*PW ₁₁) e *TBAPW ₁₁	50
Tabela 3.2 Atribuição das Bandas vibracionais observados nos espectros de Raman dos POMs lacunares PW ₁₁ e ODAPW ₁₁ sintetizados, com base em dados reportados na literatura.....	51
Tabela 3.3. Resultados da análise elementar de N, C e H para o [(C ₁₈ H ₃₇ N(CH ₃) ₃) ₇ [PW ₁₁ O ₃₉].7H ₂ O.....	53
Tabela 3.4. Valores experimentais e teóricos de desvio químico para o PW ₁₁ e o ODAPW ₁₁ sintetizados.....	53
Tabela 3.5. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização extrativa com vários solventes e vários tempos de agitação à temperatura ambiente. Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 8754).....	66
Tabela 3.6. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização extrativa com DMF (apenas um ensaio com LI, FCUP 73) com várias razões gasóleo:DMF e várias temperaturas. Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 8754).....	67
Tabela 3.7. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização oxidativa com o catalisador ODAPW ₁₁ , em condições monofásicas, com adição de 300 µL de H ₂ O ₂ , a 50 °C. Reação oxidativa durante 2 e 4 horas. Gasóleo bruto (amostras 79-82) e gasóleo com pré-tratamento em DMF) amostras 89-92). Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 20846).....	69
Tabela 4.1. Bandas de estiramento assimétrico e estiramento simétrico para o UiO-67, MIL-140B e Zr ₆ -NDC.....	77
Tabela 4.2. Bandas vibracionais atribuídas para os POMs nos materiais compósitos.....	78
Tabela 4.3. Valores de 2Θ (°) para os picos de difração mais relevantes obtidos nos difratogramas dos MOFs UiO-67, MIL-140B e Zr ₆ -NDC.....	80
Tabela 4.4. Resultados obtidos para a análise de ICP-OES.....	82

Lista de Abreviaturas

1-BT	1-benzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
[BMIM]PF₆	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
MIL	<i>Materials of Institut Lavoisier</i>
MOF	rede metalo-orgânicas, do inglês <i>metal-organic framework</i>
OM	óleo modelo
ODA	trimetiloctadecilamónio
ODS	dessulfurização oxidativa, do inglês <i>oxidative desulfurization</i>
PCP	polímero de coordenação poroso
POM	polioxometalato
ppm	partes por milhão
XRD	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	tetrabutilamónio
TGA	análise termogravimétrica
UiO	Universitetet i Oslo

1. INTRODUÇÃO GERAL

1.1. – Polioxometalatos

O primeiro polioxometalato (POM) de que há registo foi sintetizado em 1826 por *Berzelius*, através da obtenção de um precipitado amarelo (12-molibdofosfato de amónio) na reação entre o molibdato de amónio e o ácido fosfórico. A partir desta descoberta foram sintetizados diversos polioxometalatos, principalmente com base em molibdénio e tungsténio. Todavia, foi apenas em 1934 que se obteve a primeira determinação estrutural de um POM, denominado por Keggin, autor da sua descoberta estrutural[1]. E só nos finais da década de 1970 é que diversos grupos começaram a interessar-se por esta família de óxidos metálicos, atendendo ao desenvolvimento de técnicas como por exemplo a Ressonância Magnética Nuclear, a Difração de Raios-X de monocristal, a espectrometria de massa e também às suas aplicações variadas em áreas como a catálise, a bioquímica, a química analítica e outras[2].

Estruturalmente, os polioxometalatos (POMs) são tidos como agregados aniónicos com uma estrutura formada por óxidos de metais de transição do tipo, $[MO]_x$, constituídos por um metal de transição ligado a oxigénios formando uma geometria octaédrica (mais comum), bipiramidal pentagonal ou bipiramidal quadrangular[2].

Os POMs podem ser subdivididos em isopolianióes ($[M_xO_y]^{m-}$) e heteropolianióes ($[X_zM_xO_y]^{n-}$, $z \leq x$). Os isopolianióes são aniões constituídos por oxigénio e um metal de transição, $M = Mo, W, V, Nb, Ti$, cuja carga e raio iónico adequados com orbitais d vazias permitem a ligação π dos M-O denominados terminais. Os heteropolianióes possuem pelo menos um heteroátomo X ligado, $X = P^{5+}, As^{5+}, Co^{2+}$. Caso o heteroátomo seja primário é imprescindível para manter a estrutura básica do heteropolianião, ou seja, o polioxoanião é destruído se o heteroátomo for removido ou substituído quimicamente. Se o heteroátomo for secundário pode ser libertado sem que ocorra a destruição do polioxoanião[2].

Os POMs apresentam diversas propriedades e características que atraem o interesse dos investigadores, são elas: robustez à degradação oxidativa, elevada estabilidade térmica, elevada dimensão iónica, potenciais armazenadores de eletrões (Mo e W geralmente no estado mais elevado de oxidação), suscetibilidade de receção de eletrões de forma reversível e irreversível. O contra-catião é o responsável pela determinação da solubilidade do heteropolianião ao qual está ligado, isto acontece porque estes compostos possuem uma rede de energia baixa e uma energia de solvatação do anião também baixa. Esta característica é relevante especialmente em catálise em fase líquida, uma vez que a solubilidade destes compostos é determinante no procedimento experimental, nomeadamente, saber que sais de K^+ , Na^+ e NH_4^+ são

solúveis em água e sais de tetra-n-butilamónio são solúveis em alguns solventes orgânicos polares. Sais com catiões surfactídeos são solúveis em solventes orgânicos apolares e os ácidos são geralmente solúveis em água e numa grande gama de solventes orgânicos[3].

Os POMs apresentam diversas estruturas metálicas, sendo as mais conhecidas as de Lindqvist, Anderson-Evans, Keggin e Wells-Dawson, figura 1.1[2, 4].

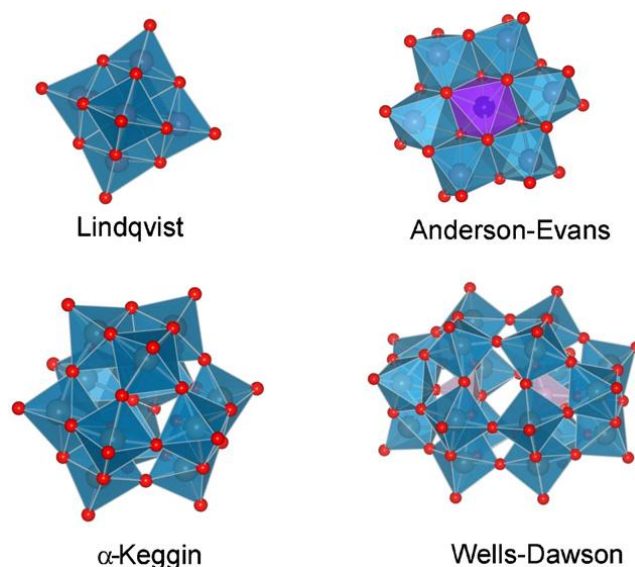


Figura 1.1.1. Diferentes estruturas de polioxometalatos[2].

Neste trabalho de Mestrado em particular, o POM em estudo foi o $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, um derivado lacunar do anião de Keggin, figura 1.2. A estrutura do anião de Keggin consiste em um heteropolianião de fórmula geral $\alpha\text{-}[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, em que $\text{M} = \text{Mo}^{6+}$, W^{6+} e $\text{X} = \text{P}^{5+}$, As^{5+} , Ge^{4+} , Si^{4+} , B^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , entre outros e apresenta uma simetria tetraédrica. O grupo central XO_4 está rodeado por doze octaedros MO_6 formando quatro grupos de três octaedros (cada M_3O_{13}) que partilham arestas entre si. Cada grupo MO_6 partilha três átomos de oxigénio dentro do mesmo grupo M_3O_{13} e outros dois com octaedros de grupos M_3O_{13} vizinhos. Todos os átomos adenda M apresentam também um átomo de oxigénio terminal que corresponde a uma ligação dupla[2].

A partir de rotações sucessivas de 60° de um grupo M_3O_{13} do isómero α do anião de Keggin, teoricamente, pode obter-se os isómeros β , γ , δ e no caso do isómero ϵ , os quatro grupos M_3O_{13} são rodados. Através da remoção de um ou mais octaedros (MO_x) do anião de Keggin e respetivos isómeros, é possível obter os respetivos aniões lacunares. O derivado monolacunar de Keggin, $\alpha\text{-}[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(p+4)-}$ obtém-se através da remoção de um grupo MO^{4+} e origina um anião de Keggin

monolacunar com 5 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes. O derivado trilacunar de Keggin, α -[XM₉O₃₄]^{(p+6)-} obtém-se através da remoção de três grupos de simetria octaédrica M₃O₆⁶⁺. Ambas as estruturas lacunares apresentam várias possíveis pontes de coordenação e podem originar diversos outros POMs [2, 5].

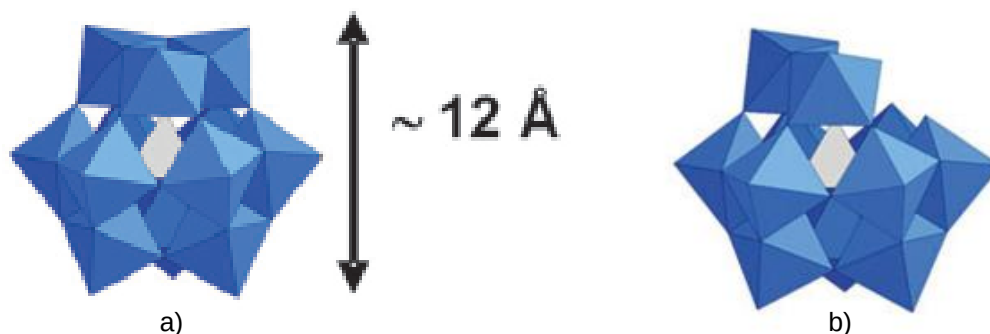


Figura 1.2. Representação poliédrica do anião de Keggin [PW₁₂O₄₀]³⁻ a), e do anião de Keggin lacunar [PW₁₁O₃₉]⁷⁻ (b)[5].

Os POMs têm sido largamente estudados, em grande parte, devido às suas aplicações na área da catálise, mais especificamente os heteropolioxometalatos apresentam aplicações nas áreas da catálise ácida e da catálise de reações de oxidação e redução. A maioria dos heteropolioxometalatos são compostos por tungsténio e/ou molibdénio, contudo estes podem ser facilmente modificados através da substituição destes metais por outros, formando-se POMs substituídos[6]. Os POMs de tungsténio, particularmente os que possuem estrutura do tipo Keggin são tão ácidos quanto o ácido sulfúrico, mas possuem estabilidade térmica e não são voláteis e, portanto, podem ser utilizados em reações catalíticas que envolvem uma forte acidez de Brønsted, como por exemplo as reações de *cracking* ou isomerização de alcanos. Se for um polioxomolibdato, este pode ser reduzido mais facilmente que tungsténio e ser utilizado em reações de *redox* tão difíceis quanto a oxidação de alcanos com oxigénio ou peróxidos. De forma a ajustar estas propriedades, outros metais de transição podem ser adicionados a estas estruturas de POMs, modificando as suas propriedades redox, levando-os a agir como centros catalíticos, e o polioxometalato será o que confere as propriedades adicionais como a acidez, *redox*, estabilidade entre outros[2].

As propriedades redox dos POMs são largamente afetadas pela reduzida solubilidade em solventes orgânicos comuns, devido à sua natureza cristalina e elevada energia de rede. De forma a ultrapassar este obstáculo diversos sistemas catalíticos utilizando catalisadores anfífilos/híbridos derivados de POMs do tipo

Keggin, quer homogêneos, quer heterogêneos têm sido estudados, em particular utilizando o sal de trimetiloctadecilamônio ($C_{18}H_{37}(CH_3)_3$, ODA), figura 1.3[7].

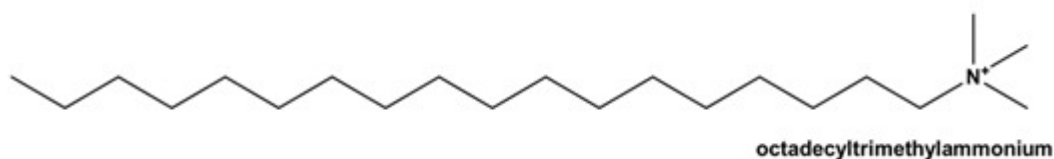


Figura 1.3. Representação esquemática do ODA.

Os POMs possuem uma grande diversidade estrutural e de composição, bem como propriedades ácido-base que lhe conferem uma importante aplicabilidade catalítica. Contudo, detêm área superficial específica reduzida, baixa estabilidade em condições catalíticas em sistemas homogêneos e elevada solubilidade em meio aquoso. Assim, existem grandes esforços efetuados para conferir aos POMs meios de forma a aumentar a sua área superficial, mantendo a sua elevada atividade catalítica, tornando-os catalisadores heterogêneos (fácil recuperação e reciclagem). Assim, a imobilização dos POMs é efetuada em vários materiais de suporte, sendo alguns exemplos a sílica mesoporosa, zeólitos, polímeros, MOFs (*Metal-Organic Frameworks*), entre outros. A imobilização em MOFs tem atraído particular interesse na área da catálise[4, 5, 8].

1.1.1 - Aplicação dos Polioxometalatos

Os POMs em particular os derivados de Keggin substituídos com metais de transição têm recebido uma especial atenção como catalisadores para oxidações de substratos orgânicos utilizando-se como oxidantes o oxigénio molecular (O_2) e o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , o qual é considerado ser um oxidante eco-sustentável e com alto teor de oxigénio). A maioria das reações que utilizam o H_2O_2 como agente oxidante, correspondem essencialmente a sistemas homogêneos, em que o catalisador está presente num solvente miscível com o oxidante, ou em sistemas bifásicos, em que o catalisador se encontra numa das duas fases líquidas imiscíveis. Os POMs podem, no entanto, ser aplicados como catalisadores heterogêneos quando imobilizados num suporte sólido (por exemplo uma sílica funcionalizada ou um polímero de coordenação), preparando-se assim novos catalisadores heterogêneos, de forma a ser possível a sua fácil recuperação no final da reação. Quando submetidos à heterogeneização tornam-se catalisadores eco-sustentáveis, que podem ser aplicados em variados processos catalíticos, como por exemplo, a dessulfurização

oxidativa (ODS). Em ODS os POMs possuem uma boa eficácia catalítica, quando usados na presença do oxidante H_2O_2 . Nestes sistemas os compostos de enxofre presentes nos combustíveis líquidos são oxidados nas correspondentes sulfonas e/ou sulfóxidos, os quais são facilmente removidos por processos de extração líquido-líquido[3, 9].

Para além da sua utilização como catalisadores, os POMs, também se têm mostrado promissores no campo da medicina, uma vez que tendo em atenção a estrutura, composição química, carga iónica e tamanho do POM, bem como as características do vírus é possível utilizar os POMs como agentes anti-virais[3].

A utilização de POMs em determinações de P, Si, As e proteínas em química analítica, em revestimentos de superfícies metálicas, na preparação de sensores seletivos, em pigmentos para tintas e na ciência de materiais são outras das muitas aplicações em que os POMs se têm mostrado eficientes. Todas estas aplicações são muito importantes devido ao seu grande impacto social, o que garante que se continue a investigar neste âmbito[10].

1.2 - Polímeros de Coordenação Porosos

Até meados da década de noventa, considerava-se a existência de dois tipos de materiais porosos, nomeadamente, os materiais inorgânicos e os com base em carbono[11]. Por outro lado, a partir dessa década começaram a surgir materiais híbridos como os Polímeros de Coordenação Porosos (PCPs), entre os quais os *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), com poros mais flexíveis e ajustáveis[12, 13]. Os MOFs porosos possuem espaços de coordenação acessíveis e formam redes infinitas de iões metálicos e ligandos. Estas características tornam estes materiais muito importantes na área dos materiais porosos e, de acordo com a sua flexibilidade estrutural, seletividade, tamanho dos poros, geometria e funcionalidade dos ligandos, formam-se diferentes estruturas em termos de arranjo espacial, figura 1.4[11, 14-16].

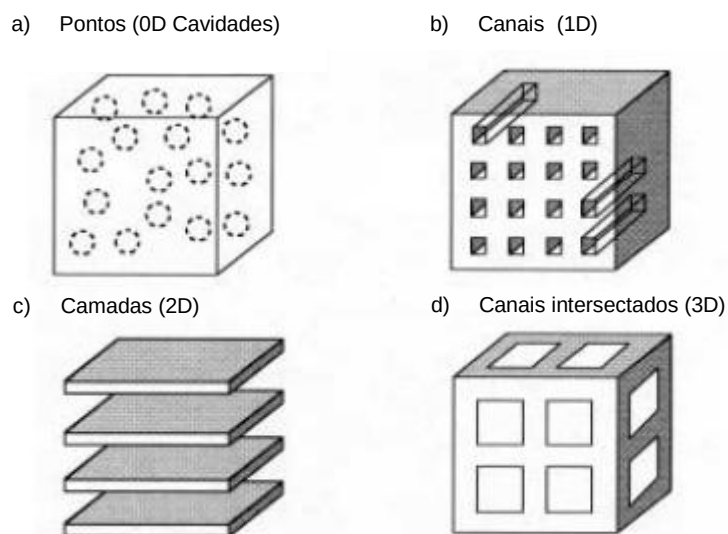


Figura 1.4. Diferentes estruturas porosas de acordo com as suas dimensões espaciais[11].

Os MOFs porosos foram também classificados em três categorias/gerações diferentes, figura 1.5. A primeira geração consiste em redes microporosas sustentadas estruturalmente pelas moléculas hóspede no seu interior e que colapsa irreversivelmente quando estas são retiradas. A segunda geração possui redes estáveis e robustas com porosidade permanente e sem moléculas hospedadas nos poros. Por fim, a terceira geração possui redes flexíveis e dinâmicas que respondem a estímulos exteriores (luz, campo elétrico, moléculas hóspedes) e altera os seus canais e poros de forma reversível[11].

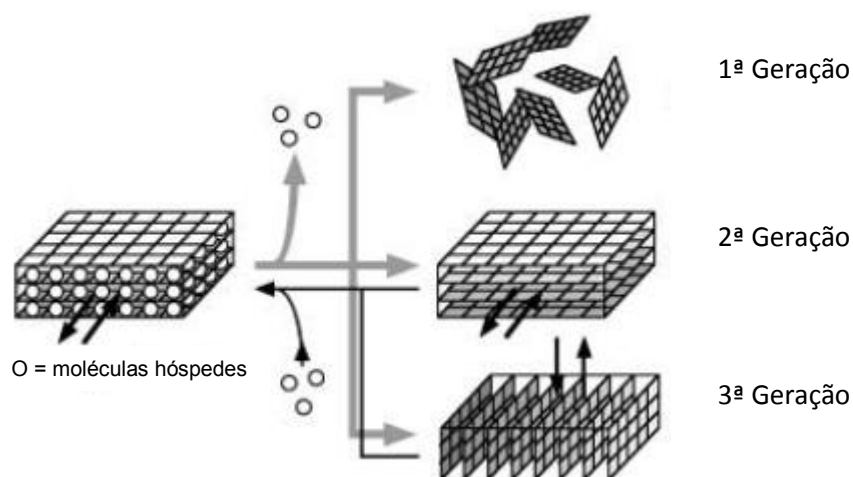


Figura 1.5. Classificação de MOFs porosos por gerações[11].

A adequabilidade da aplicação dos MOFs depende de algumas das características intrínsecas a estes materiais: preparação de uma estrutura adequada e com possibilidade de ajuste estrutural, isto é, o tamanho e a distribuição dos poros e dos ligandos e centros metálicos presentes no material; flexibilidade, a estrutura rearranja-se conforme a presença ou ausência de moléculas a hospedar no seu interior, isto é, a existência de poros dinâmicos (MOFs de 3ª geração), figura 1.6[15].

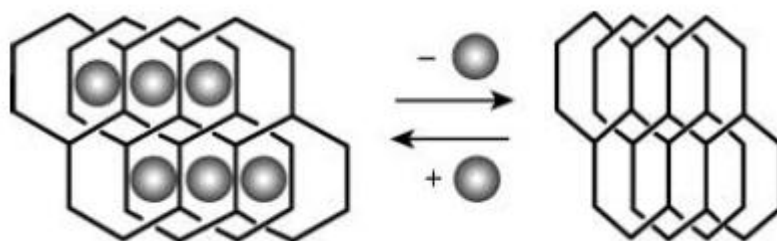


Figura 1.6. Representação esquemática da contração e expansão da rede 3D do $[Zn_3I_6(tpf)_2] \cdot \text{hóspede}$ (hóspede = nitrobenzeno e cianobenzeno), na remoção e adição de moléculas hóspede[11, 15].

De forma geral considera-se que as estruturas dos MOFs são constituídas por dois componentes, o centro metálico e os ligandos orgânicos. Uma vez que existe uma enorme variedade quer de iões que servem de centros metálicos, quer de ligandos a utilizar na criação de MOFs, é possível obter um número quase ilimitado de diferentes estruturas[17]. Os ligandos orgânicos são considerados como unidades orgânicas de construção secundárias (SBU) e agem como juntas que fazem a conexão com os centros metálicos, considerados como unidades inorgânicas de construção secundárias, que por sua vez funcionam como articulações na arquitetura final do MOF. Os dois componentes são então ligados um ao outro através de ligações de coordenação e outras interações intermoleculares formando uma rede com uma topologia bem definida. O número de coordenação e a geometria dos centros metálicos define os vértices das SBU inorgânicas na rede orgânica sendo assim possível prever a estrutura da rede final. Contudo, nem sempre é fácil prever a estrutura da rede no final, uma vez que na reação entre os iões metálicos e os ligandos orgânicos, os iões metálicos livres possuem demasiados locais propícios à formação de ligações. Outros fatores como a estrutura do ligando, o tipo de metal utilizado, o rácio metal-ligando, o solvente e a origem dos aniões, influenciam a geometria das SBUs. Estas propriedades do centro metálico e dos ligandos orgânicos determina, por norma, a função do material formado, relativamente a diversas

propriedades físicas, como por exemplo, a porosidade, a superfície e tamanho dos poros[17, 18].

Uma vez que a estabilidade das redes metalo-orgânicas é controlada maioritariamente pela componente inorgânica e a força da ligação entre o centro metálico inorgânico e o ligando orgânico e estas ligações de coordenação possuem uma natureza reversível, pode gerar-se uma fraca estabilidade dos MOFs. Esta é considerada como sendo a maior desvantagem que os MOFs podem apresentar. Para contrariar este problema é então necessário prestar uma grande atenção quanto aos ligandos e centros metálicos utilizados na síntese dos MOFs, escolhendo os mais adequados de forma a aumentar a estabilidade[19].

1.2.1- Síntese de redes metalo-orgânicas

Comparativamente com os materiais porosos tradicionais, os MOFs apresentam uma maior facilidade de síntese, uma maior diversidade de centros metálicos e ligandos orgânicos multifuncionais disponíveis para originar materiais multifuncionais com poros de grandes dimensões, grande capacidade de armazenamento e uma área superficial superior[17]. Assim, a síntese dos MOFs deve ser direcionada de forma a garantir a obtenção de estruturas com as propriedades pretendidas, tais como o tamanho dos poros, a sua forma e a sua funcionalidade[20].

Os MOFs podem ser conceptualizados de forma a serem multifuncionais, isto é, apresentarem diversas propriedades desejadas ao mesmo tempo, por exemplo luminescência, magnetismo e ótica. Esta aproximação conceptual é designada por síntese reticular e baseia-se na identificação da forma como os blocos que vão constituir a estrutura final se vão reticular para formar a rede metalo-orgânica e apresentar as propriedades desejadas[17, 21].

A modificação direta das propriedades dos MOFs durante a síntese é alcançada tendo em conta os reagentes iniciais utilizados, permitindo a criação de materiais com adsorção seletiva de moléculas, mas também a forma como se ligam entre si[21].

Um dos objetivos da síntese de MOFs é também a inclusão de centros quirais, grupos reativos, centros de oxidação-redução, ou locais que possam funcionar como microreatores dentro de um MOF. Assim, para obter um material com as propriedades desejadas é necessário alguma previsão de como se vai formar o MOF utilizando determinados reagentes[21]. O tamanho e o ambiente químico das cavidades são definidos pelo comprimento e funções dos ligandos orgânicos[21].

Existem diversos parâmetros e aspetos a ter em conta durante a síntese dos MOFs, uma vez que podem afetar a estrutura e reatividade do material formado. Estes são: as características estruturais dos ligandos, a alcalinidade do ligando, a funcionalidade química do ligando, a força da ligação metal-ligando, o número de coordenação do centro metálico, o estado de oxidação do centro metálico, o solvente (e a sua polaridade), o pH da solução, os requisitos estéricos do contra-íão, a temperatura da reação, a duração da reação e o rácio metal-ligando, entre outros. De acordo com o MOF que se pretende sintetizar será então necessário adotar um tipo de síntese específico e depois ter em conta os parâmetros atrás[12, 17, 18].

Os MOFs podem então ser sintetizados através de síntese por difusão lenta; síntese em meio heterogéneo; síntese ionotérmica; síntese eletroquímica; síntese livre de solvente; síntese sonoquímica; síntese assistida por microondas e, mais habitualmente, síntese solvotérmica e síntese hidrotérmica[15]. Na síntese hidrotérmica, em que o solvente é a água, existem então alguns fatores que influenciam a estabilidade estrutural dos MOFs: a força da ligação metal-ligando, a alcalinidade do ligando, o número de coordenação do centro metálico, o estado de oxidação do centro metálico, a funcionalidade química do ligando e as dimensões das SBUs. Em contrapartida, pode-se aumentar a estabilidade dos MOFs em um meio aquoso recorrendo a: funcionalização dos ligando orgânicos *in situ*, modificação do ligando e/ou do centro metálico após a síntese, encadeamento, tratamento térmico, dopagem por iões metálicos (imobilização), incorporação de nanocompósitos *in situ* durante a síntese, entre outros[12, 18, 22, 23].

Os MOFs designados por UiO-66 e UiO-67 apresentam unidades isoestruturais, e consistem em unidades octaédricas Zr_6 que estão ligadas a 12 outras subunidades através de ligandos $Zr_6O_4(OH)_4(CO_2)_{12}$. No caso do UiO-66, o ligando é o ácido benzeno-1,4-dicarboxílico, e no caso do UiO-67 é o bifenil-4,4'-dicarboxilato. O UiO-67 possui uma estrutura cúbica de faces centradas (fcc). Este MOF exhibe dois tipos de cavidades, são elas, super-tetraédricas ($\phi \sim 11.5 \text{ \AA}$) e super-octaédrica ($\phi \sim 18 \text{ \AA}$) acessíveis através de janelas triangulares microporosas ($\phi \sim 8 \text{ \AA}$)[5].

Como pode ser observado na figura 1.7, ao sintetizar-se MOFs com o mesmo centro metálico, mas ligandos de maior dimensão, o MOF que possui os ligandos de comprimento e tamanho superior (UiO-67) irá possuir um tamanho da estrutura final e dos poros superior em relação ao MOF que possui o mesmo centro metálico, mas ligandos mais pequenos (UiO-66). De realçar também que o UiO-67 é um dos MOFs que apresenta maior estabilidade térmica, mecânica e química, o que o torna adequado para diversos estudos[20, 24].

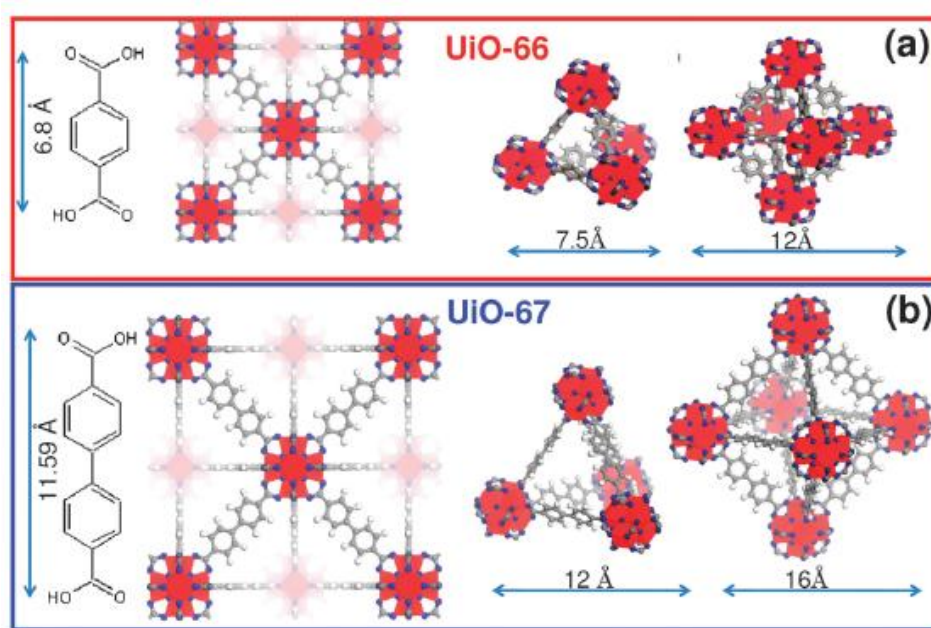


Figura 1.7. Da esquerda para a direita: comparação das dimensões do ligando, da estrutura, das cavidades tetraédricas e octaédricas dos MOFs isoestruturais UiO-66 e UiO-67, (a) e (b) respetivamente[20].

No MOF MIL-140B ($\text{ZrO}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)$), apresentado na figura 1.8, cada átomo de Zr coordena com três grupos μ_3 -oxo e quatro átomos de oxigénio do carboxilato dos ligandos no centro metálico ZrO_7 . A cadeia SBU pode ser considerada como sendo a conexão de dois dímeros que partilham o mesmo canto paralelamente um ao outro no poliedro do $\text{Zr}(\mu_3\text{-O})_3\text{O}_4$. No MIL-140, cada cadeia SBU conecta-se a seis outras cadeias através dos ligandos do tipo dicarboxilato, delineando canais triangulares na sua estrutura[23, 25].

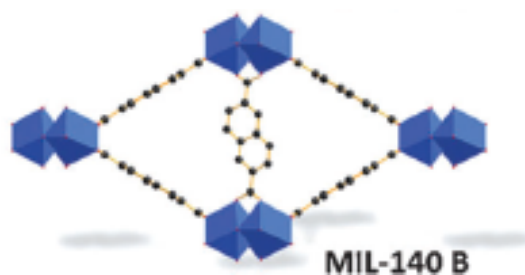


Figura 1.8. Representação monomérica do MOF MIL-140B[23].

1.2.2- Propriedades e aplicações de redes metalo-orgânicas

Os MOFs são materiais microporosos, com poros uniformes e de fácil ajuste em relação ao seu tamanho, através da utilização de ligandos adequados. Estes materiais possuem também, locais de adsorção bem definidos. Uma das suas propriedades a que se atribui maior importância é a sua elevada área superficial que, no geral, são superiores a $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, e por vezes até superiores a $5000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (ex. MIL-101), o que os torna atrativos para diversas aplicações[17]. Os MOFs são largamente utilizados devido a possuírem um conjunto vasto de propriedades vantajosas como: estrutura geométrica bem definida (elevada cristalinidade), elevada estabilidade termomecânica, elevada estabilidade química, flexibilidade estrutural, elevada área superficial (devido à elevada porosidade), poros acessíveis e de grandes dimensões, superfície fácil de modificar, poros e estrutura porosa (rede de canais) que permite ajuste, seletividade, baixa densidade e ausência de volume morto[17, 20, 22].

Devido à larga gama de propriedades que apresentam é possível utilizar os MOFs em diversas áreas de investigação, bem como na indústria. Algumas das aplicações mais conhecidas são a separação e armazenamento/captura de gases (N_2 , H_2 , CO_2) por adsorção para a área da energia, separação molecular, incorporação de fármacos, sensores, magnetismo e catálise[13, 17, 18, 25-27]. Dentro destas aplicações a mais pertinente para os estudos a realizar é a catálise e, os MOFs, podem ser utilizados em diversos tipos de catálise, nomeadamente a catálise ácida de Lewis, a catálise oxidativa, a catálise biomimética, a eletrocatalise, a catálise por hidrogenação e a fotocatalise[16, 23].

1.2.3- Imobilização de polioxometalatos em redes metalo-orgânicas

A incorporação de POMs em MOFs é uma das principais aplicações dos MOFs na área da catálise, uma vez que, devido ao conjunto de propriedades anteriormente referidas que os MOFs apresentam (secção 1.2.2) torna este tipo de material ideal para servir de suporte aos POMs (secção 1.1.1), criando um novo material com propriedades catalíticas desejáveis. Os POMs que se encontram imobilizadas no interior das cavidades dos MOFs continuam a ser acessíveis a outros reagentes devido à elevada porosidade destes materiais suporte. Esta dinâmica de imobilização e acessibilidade torna estes materiais compósitos POM@MOFs muito interessantes para a catálise heterogénea, armazenamento gasoso, deteção química, incorporação de fármacos e outras aplicações pertinentes[22, 28].

As moléculas presentes no interior dos poros possuem uma elevada importância uma vez que a sua natureza é fundamental para que os MOFs sejam aplicados convenientemente, isto é, as moléculas no interior dos poros são importantes para a formação de MOFs com determinadas propriedades específicas, que se devem essencialmente à natureza das moléculas encapsuladas no interior das suas cavidades, deixando, no entanto, espaço para que outras moléculas reagentes possam aceder a estas moléculas hóspede, criando-se assim um material verdadeiramente poroso com a ocupação do poro por variadas moléculas pretendidas [29].

Os MOFs porosos que apresentem uma elevada área superficial, são ótimos recetores de espécies hóspede, que podem ser acomodadas no interior das suas cavidades. Se as moléculas hóspede possuírem tamanho adequado às cavidades do MOF, as janelas do MOF podem, em alguns casos, possuir flexibilidade (liberdade de rotação, torção e vibração) para abrir e permitir a entrada da molécula e em seguida fechar para adsorver a molécula na cavidade. Podendo, no entanto, apenas ocorrer uma imobilização nos poros do MOF destas moléculas por difusão[29, 30].

De acordo com a sua morfologia porosa, as cavidades presentes no MOF podem funcionar como nanoreatores, uma vez que pode acomodar no seu interior moléculas cataliticamente ativas com tamanho e forma adequada. Para além disso, as cavidades de maior dimensão de alguns MOFs podem promover um efeito de concentração dos componentes da reação catalítica (catalisadores, substratos e outros), podendo assim aumentar o rendimento da reação e diminuir a sua duração [31].

Os POMs possuem uma grande diversidade estrutural e composicional e apresentam propriedades ácido-base que podem ser aproveitadas para aplicações catalíticas. Contudo, possuem área superficial específica reduzida, baixa estabilidade em condições catalíticas e elevada solubilidade em meio aquoso (seção 1.1). Assim, é necessário encontrar formas de acomodar estes compostos em outros materiais, que sejam estáveis e possuam uma elevada área superficial, ou seja, combinar a elevada atividade catalítica dos POMs com as vantagens dos catalisadores heterogéneos (fácil recuperação e reciclagem). Uma das formas é a imobilização dos POMs nos MOFs[5].

A impregnação destas unidades iónicas nanoestruturadas nos poros dos MOFs é um método eficiente de heterogeneização dos POMs, permitindo formar novos materiais compósitos catalíticos (POM@MOF). A incorporação de POMs lacunares do tipo Keggin (os átomos de oxigénio da região lacunar são muito reativos e coordenam facilmente com metais de transição presentes nos MOFs), produzem novos materiais

catalíticos, fáceis de recuperar e reciclar, tornando-se assim os sistemas catalíticos mais sustentáveis, a nível ambiental e económico, figura 1.9[31-33].

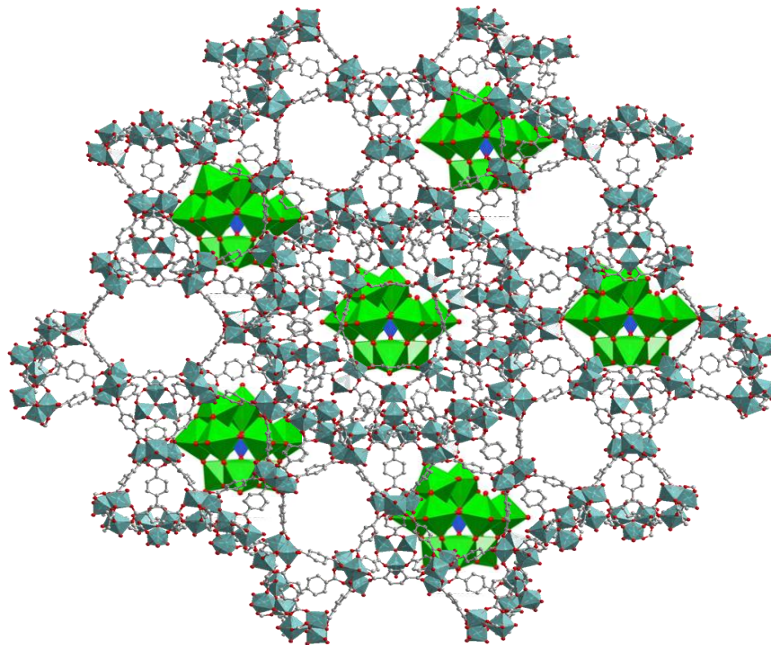


Figura 1.9. Imagem ilustrativa de um material compósito do tipo POM@MOF, em particular o compósito $PW_{11}@MIL-101$.

1.3 - Catálise

A catálise é a ocorrência de uma reação de forma mais rápida e eficiente devido à introdução de uma pequena porção de um agente estranho à reação (catalisador) que proporciona um novo percurso reacional energeticamente mais favorável e seletivo. Normalmente, o catalisador intervém na reação, sendo regenerado no fim do ciclo catalítico.

Quando o catalisador e os reagentes estão dispersos em uma mesma fase, estamos em presença de uma catálise homogénea, na qual existe uma elevada seletividade e atividade química, mas também alguma dificuldade em isolar o catalisador do meio reacional, o que origina problemas na regeneração e separação do catalisador no final da reação. Quando o catalisador se encontra numa fase diferente da dos reagentes e produtos, estamos na presença de uma catálise heterogénea. Neste caso, a reação ocorre na interface entre a fase do catalisador e a dos reagentes. Na catálise heterogénea, o catalisador possui uma maior durabilidade e regenerabilidade, tornando-se fácil a sua separação do meio reacional e, acima de

tudo, a sua maior estabilidade permite a sua utilização em uma maior variedade de condições experimentais de temperatura e pressão por exemplo[34]. Os catalisadores heterogéneos dividem-se em catalisadores uniformes, em que possuem locais cataliticamente ativos (zeólitos e superfícies metálicas) e multifásicos, em que o material serve como suporte da espécie cataliticamente ativa (por exemplo complexos metálicos suportados em sílica ou carvão ativado). Os MOFs são catalisadores heterogéneos multifásicos[34].

Na catálise heterogénea ocorrem várias etapas, são elas: i) a difusão dos reagentes até à superfície do catalisador heterogéneo e sua interação com o centro ativo catalítico; ii) a ativação dos reagentes para reagirem entre si e formarem o(s) produto(s); iii) a dessorção, ou seja saída dos produtos da superfície do catalisador e, iv) a regeneração do catalisador[34].

A reciclagem dos catalisadores é um fator extremamente importante na catálise uma vez que a não degradação dos catalisadores, isto é, a não diminuição da performance catalítica, permite a sua reutilização em várias reações consecutivas, aumentando a viabilidade económica das reações, o que é muito importante para a implementação industrial[35].

Teoricamente, os tamanhos dos poros dos MOFs podem ser adaptados/feitos à medida de uma forma sistemática permitindo uma otimização em aplicações catalíticas específicas. O elevado teor em centros ativos que estes materiais podem incorporar e a elevada cristalinidade destes materiais, torna-os materiais muito promissores para a aplicação catalítica numa grande diversidade de reações, nomeadamente reações de oxidação, de *Streeker*, de *Friedel-Crafts*, de cicloadição, eletrocatalise, entre outras[18, 36].

Neste projeto de mestrado utilizaram-se os MOFs e os POM@MOF como catalisadores heterogéneos numa área de elevado interesse ambiental, que é a dessulfurização oxidativa, onde os compostos de enxofre dos combustíveis são extraídos após a sua oxidação catalítica[11, 14, 28, 33, 37].

1.3.1- Catálise oxidativa

Os processos oxidativos presentes na indústria e na química fina são geralmente não seletivos, o que torna um dos objetivos atuais da investigação, a procura de novos sistemas eficientes capazes de oxidar compostos orgânicos com elevada seletividade e elevada rapidez. A otimização destes processos centra-se sempre na utilização de oxidantes com elevada percentagem de oxigénio ativo, sob condições eco-sustentáveis. O peróxido de hidrogénio é um oxidante barato, seletivo e

possui uma percentagem elevada em oxigénio ativo (47 %), e o seu sub-produto é a água. Contudo, este oxidante possui uma instabilidade considerável e a presença de alguns metais de transição podem catalisar a sua decomposição[38]. Assim, é necessário ter em conta as condições reacionais na utilização de peróxido de hidrogénio como oxidante, bem como a natureza do catalisador, de forma a evitar-se a decomposição não eficiente do oxidante. Quando o oxidante é o oxigénio molecular, o catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica não seletiva. Para além disso, o catalisador deve permanecer estável em condições fortemente oxidantes e a sua reciclagem deve ser um processo simples e quantitativo[39, 40].

1.3.2 - Dessulfurização oxidativa

Os efeitos ambientais adversos associados à libertação de óxidos de enxofre durante a combustão de combustíveis fósseis forçaram as autoridades governamentais a implementar limites em relação às quantidades de enxofre presentes nos combustíveis fósseis (<10 ppm para transportes terrestres e mais recentemente 500 ppm para transportes marítimos), que por sua vez levou as indústrias relacionadas com a refinação do petróleo a dar grande relevo à investigação na área da dessulfurização de combustíveis fósseis[28]. Atualmente o processo industrial convencional utilizado para remover compostos de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS), o qual opera eficientemente em condições bastante dispendiosas, requerendo elevada pressão de hidrogénio, elevada temperatura, ocorrendo assim um elevado consumo de hidrogénio. Este processo é eficiente na remoção de tióis, sulfitos e dissulfitos, mas é menos eficaz na remoção de compostos heterocíclicos de enxofre como o dibenzotiofeno (DBT), 1-benzotiofeno (1-BT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), figura 1.10[7]. A dessulfurização oxidativa (ODS) é um método alternativo ou complementar do HDS, mostrando-se eficiente na obtenção de combustíveis com teores vestigiais de enxofre, em condições amenas de temperatura (~70 °C), e operando com elevada seletividade, tornando-se assim economicamente mais viável e sustentável que o HDS[8, 28, 33, 37, 41, 42].

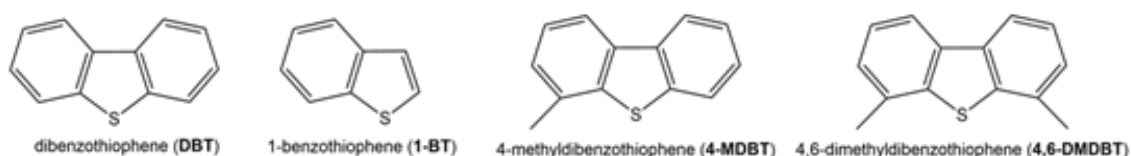


Figura 1.10. Estruturas dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo representativo de uma amostra de gasóleo.

O processo ODS pode operar usando-se vários oxidantes, como o O_2 , H_2O_2 , O_3 , NO_2 , agentes oxidantes sólidos, entre outros, variando a percentagem de oxigénio ativo entre eles. O oxigénio molecular, apesar de possuir maior percentagem de oxigénio ativo é difícil de controlar devido à reduzida seletividade. À exceção do oxigénio molecular, o peróxido de hidrogénio é o oxidante preferencialmente utilizado em dessulfurização oxidativa. O peróxido de hidrogénio é instável em condições de temperatura elevada, e na presença de impurezas não adequadas, podendo decompor-se. Contudo, se um catalisador adequado for utilizado, este não irá catalisar a decomposição não eficiente do peróxido de hidrogénio, promovendo assim a sua estabilidade, bem como direcionar a sua eficiência na presença do substrato a oxidar[43, 44].

O peróxido de hidrogénio é um bom oxidante quer em meio ácido, quer em meio básico, podendo assim ser ativado seletivamente para realizar uma determinada reação de oxidação. A reatividade do peróxido de hidrogénio pode ser efetuada de três formas distintas: com complexos metálicos contendo Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , W^{6+} ou Pd^{2+} e Pt^{2+} originando grupos peroxo ou hidropoxo coordenados (a ligação peróxido O-O permanece intacta); formação de complexos oxometálicos altamente reativos, através da utilização do H_2O_2 como dador de oxigénio a metais, como Fe^{2+} , Ru^{2+} e Mn^{2+} ; através da decomposição de H_2O_2 e formação de radicais $OH^\bullet$, na presença de alguns metais como, por exemplo, Fe^{2+} e Ti^{3+} [14, 33, 43].

As reações de oxidação de compostos de enxofre aquando da presença de H_2O_2 , são influenciadas de forma significativa pelos solventes, e pela solubilidade dos compostos de enxofre na mistura reacional[14, 33].

1.3.3- Dessulfurização oxidativa catalisada por polioxometalatos e redes metalo-orgânicas

A utilização de peróxido de hidrogénio como oxidante e POMs como catalisadores (com a sua flexibilidade estrutural para incorporar diversos elementos metálicos na sua rede), levou à criação de sistemas eficientes de ODS (remoção da maioria dos compostos refratários de enxofre, sem consumo de hidrogénio e a baixas temperaturas)[14, 33, 41]. O processo de dessulfurização oxidativa envolve duas etapas principais:

- i. Oxidação catalítica, em que os compostos orgânicos de enxofre são oxidados seletivamente nos respetivos sulfóxidos e sulfonas;

- ii. Extração líquido-líquido com um solvente apropriado onde são removidos os produtos oxidados.

O oxidante utilizado na etapa catalítica doa um ou dois átomos de oxigénios que resultam num correspondente sulfóxido ou sulfona, figura 1.11[14, 37].

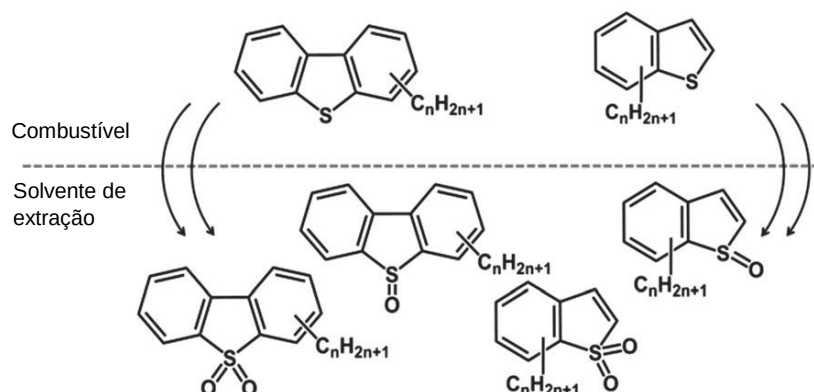


Figura 1.11. Esquema representativo do sistema de Dessulfurização oxidativa de combustíveis[14].

Nos sistemas bifásicos, como o apresentado anteriormente na figura 1.11, os solventes de extração convencionais como o acetonitrilo, metanol, dimetilformamida, apresentam toxicidade, volatilidade e inflamabilidade, limitando as suas aplicações. Neste contexto surgem agentes extratores sustentáveis, nomeadamente os líquidos iónicos (não voláteis, não explosivos, facilmente recicláveis e fáceis de manusear), que extraem eficazmente os compostos oxidados (sulfonas e/ou sulfóxidos), ocorrendo assim a transferência dos compostos de enxofre para uma fase mais polar[37].

A boa solubilidade dos POMs é o fator mais limitante da sua utilização como catalisadores porque impossibilita a sua recuperação e a reutilização. Este problema tem vindo a ser estudado e a alternativa que tem sido adotada é a sua imobilização homogénea em diversos suportes sólidos de forma a obter novos materiais cataliticamente ativos. Os materiais utilizados como suporte para os POMs podem ser: sílica mesoporosa, TiO_2 , nanocompósitos de Al_2O_3 , materiais microporosos como zeólitos e MOFs. Uma vez que os MOFs possuem estruturas com cavidades acessíveis, largas, regulares e que podem funcionar como nanoreatores são utilizados preferencialmente como materiais de suporte. Assim, é possível obter materiais híbridos do tipo POM@MOF com elevada atividade catalítica e fácil recuperação e reutilização. O MOF MIL-101(Cr) apresenta elevada porosidade combinada com

elevada estabilidade térmica e química, sendo um candidato ideal como suporte para os POMs[33]. Para além do MOF MIL-101(Cr), outros MOFs, como o UiO-66 e o UiO-67, são candidatos adequados como suportes para formar catalisadores heterogêneos do tipo POM@MOF, que são promissores para processos de dessulfurização oxidativa[14, 20, 28, 42].

1.3.4- POMs híbridos como catalisadores para ODS

Os POMs pertencem a uma larga classe de agregados aniônicos do tipo metal-oxigénio com diversas estruturas e continuam a receber especial atenção por parte dos investigadores devido à sua elevada eficácia na remoção de compostos de enxofre. Em particular, os POMs do tipo Keggin são os mais utilizados em catálise devido à sua acidez, propriedades de oxidação-redução e estabilidade térmica. Para além disso, a atividade catalítica dos POMs do tipo Keggin, $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (abreviado como PM_{12}), é largamente afetada pela natureza do contra-catião, do átomo central(X) e do metal de transição (M). Materiais híbridos baseados em POMs do tipo Keggin e vários catiões orgânicos tornam-se um foco a nível global devido à sua aplicação em ODS[28, 45].

Catalisadores híbridos baseados em POMs são, por exemplo, obtidos através da modificação dos POMs com unidades orgânicas (polímeros orgânicos, líquidos iónicos metálicos e surfactantes com cadeias alquílicas de comprimentos variados), obtendo-se então catalisadores híbridos/anfifílicos com uma maior eficiência catalítica, de recuperação e reutilização sem comprometer a estrutura inorgânica do POM[28, 45].

Ao longo dos últimos anos o número de estudos dedicados aos POMs tem vindo a aumentar e observa-se que a adição de catiões com cadeias alquílicas compridas ao centro catalítico ativo do POM, provoca a atuação da cadeia como uma jaula dinâmica que aumenta a probabilidade de interação entre o substrato, oxidante e o centro catalítico, aumentando, assim, a eficiência catalítica. Para além da melhoria quanto à atividade catalítica, os POMs com estrutura anfifílica, também permitem uma fácil e rápida recuperação do catalisador no sistema reacional, uma vez que apresenta um comportamento igual ou semelhante ao heterogêneo[28, 45]. Sais de amónio quaternário com catiões grandes lipófilos podem atuar como catalisadores de transferência de fase. A utilização de catalisadores do tipo Keggin, PW_{12} e Keggin monolacunar, $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (abreviado como PW_{11}) em conjunto com o sal de amónio quaternário, octadeciltrimetilamónio (abreviado como ODA), forma um catalisador

hidrofílico-lipófilico com elevada reatividade e seletividade para a oxidação de compostos refratários de enxofre (DBT e derivados). O processo de ODS ocorre devido à interação da fase do óleo modelo e do solvente de extração, em que se formam gotas uniformes de elevada área superficial que funcionam como reatores. Neste trabalho vai, em parte, observar-se precisamente o efeito da introdução de uma cadeia alquílica longa ligada ao centro catalítico ativo do POM do tipo Keggin lacunar (PW_{11}), nomeadamente o surfactante catiónico (ODA)[28, 45, 46].

Existem diversos parâmetros que influenciam a atividade catalítica nos processos de dessulfurização oxidativa, desde o próprio catalisador às condições reacionais. A eficiência de catalisadores anfifílicos que possuem amónios quaternários (catiões com cadeia curta como o tetrabutilamónio TBA, $TBAPW_{11}Zn$; cadeia longa, $ODAPW_{11}Zn$) é cataliticamente superior à dos catalisadores que não o possuem (ex. $(BMI)_5[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}].4H_2O$), uma vez que formam emulsões metaestáveis em forma de micelas, quando presentes na mistura do óleo modelo ou mesmo do gasóleo real e de uma solução aquosa de agente oxidante (H_2O_2), demonstrando elevada atividade oxidativa e fácil remoção e reciclagem após a reação catalítica[8, 28, 45, 46]. Os catalisadores com amónio quaternário devem promover um maior contacto entre o óleo/diesel e a fase de extração, em que os catiões agem como agentes de transferência de fase[28, 45, 46]. Dependendo do comprimento da cadeia associada ao amónio quaternário também se verifica que ocorrem diferenças relativamente à rapidez de formação de micelas e a sua respetiva atividade catalítica, sendo superior em catalisadores com o catião $(C_{18}H_{37})N^+(CH_3)_3$, em relação a $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2$, apresentado na figura 1.12. Para o catalisador $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]_7PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2$ (abreviado como $C_{18}PW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2$) são ainda comparados os resultados obtidos com os catalisadores homólogos $C_nPW_{10}Ti_2O_{38}(O_2)_2$, com uma cadeia mais curta, figura 1.13[46, 47]. O ODA torna-se o catião de amónio quaternário de eleição para formar catalisadores híbridos do tipo Keggin a utilizar nos processos de dessulfurização oxidativa, uma vez que as gotículas possuem uma elevada atividade catalítica intrínseca, permitindo a oxidação seletiva do dibenzotiofeno (abreviado como DBT) e os seus derivados, nas respetivas sulfonas, as quais são de seguida extraídas pelo solvente de extração polar (CH_3CN , e o líquido iónico $[BMIM]PF_6$)[46].

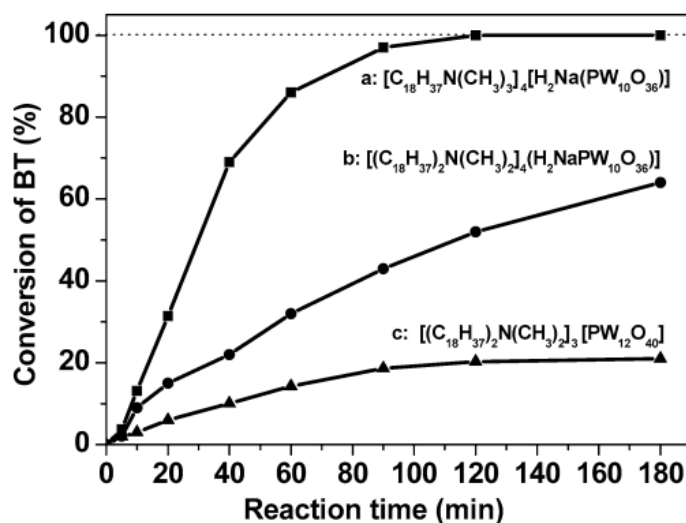


Figura 1.12. Conversão de benzotiofeno em função do tempo de reação da emulsão. Condições experimentais de temperatura, 30 °C, $S/H_2O_2=1/3$ (rácio molar) e benzotiofeno (S:1000 ppm) em decalina (deca-hidro naftaleno). (a) $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$; (b) $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4(H_2NaPW_{10}O_{36})$; (c) $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_3[PW_{12}O_{40}]$ [46].

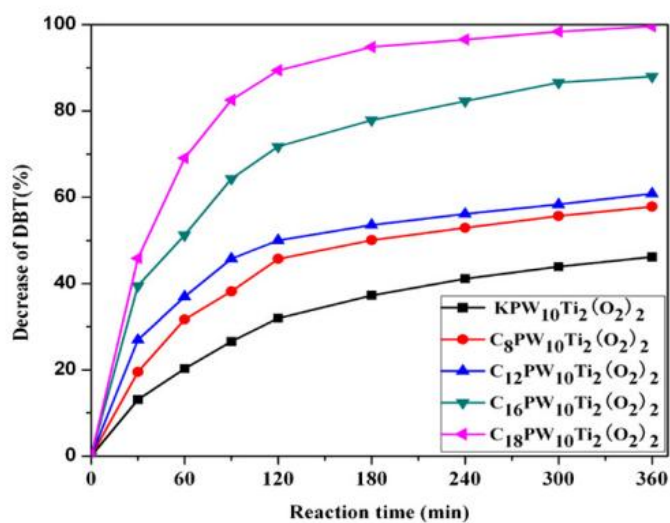


Figura 1.13. Influência do comprimento da cadeia $C_nPW_{10}Ti_2(O_2)_2$ (0.05 mmol) na oxidação de DBT a 90 °C, 500 ppm de DBT em 50 mL de decalina, a pressão atmosférica com um caudal de oxigénio de $0.04 \text{ m}^3/\text{h}$ [47].

A atividade catalítica dos catalisadores é também fortemente influenciada pela temperatura (figura 1.14), em que se observa que numa reação com um mesmo catalisador ($[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$), a diferentes temperaturas (20, 30, 35 e 40 °C), a atividade catalítica é tanto maior quanto maior a temperatura e permite então obter uma percentagem de conversão dos compostos de enxofre superior mais rapidamente, sendo mais eficaz para os compostos de enxofre com maior densidade eletrónica nos átomos de enxofre, nomeadamente $4,6\text{-MDBT} > \text{DBT} > 5\text{-MDBT} > \text{BT}$.

Neste caso a oxidação dos compostos de enxofre com este catalisador dá-se através de uma reação de adição eletrofílica de átomos de oxigénio[46].

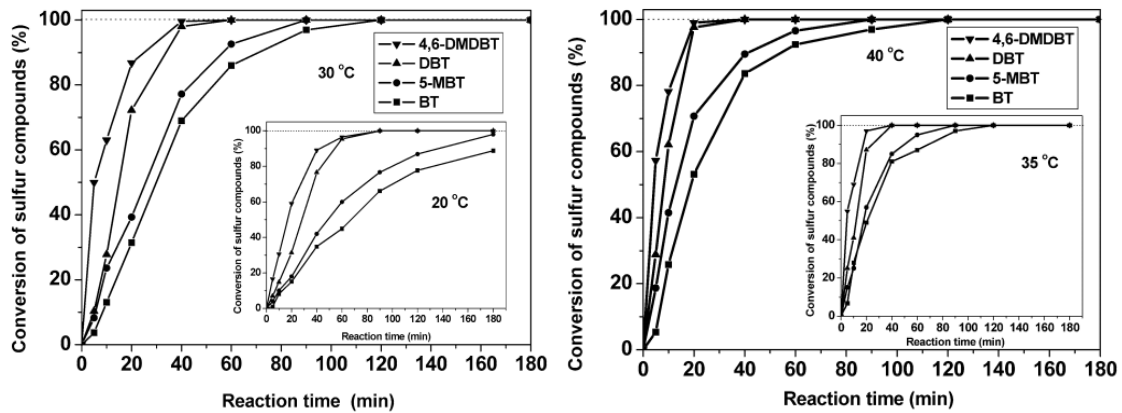


Figura 1.14. Conversão de compostos de enxofre em função do tempo de reação da emulsão a 20, 30, 35 e 40 °C. Condições experimentais de $S/H_2O_2=1/3$ (rácio molar) e compostos de enxofre (S:1000 ppm) em decalina e $[(CH_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ como catalisador[46].

Outro fator com elevada influência nestes sistemas reacionais, é a quantidade de agente oxidante adicionado (figura 1.15), em que se observa que até um determinado rácio de agente oxidante/enxofre ocorre uma otimização da conversão da reação de oxidação do composto de enxofre. Deve-se então encontrar as condições reacionais ótimas para conduzir o processo de dessulfurização oxidativa, isto é, que ocorra a temperaturas mais baixas possíveis, com a menor quantidade de agente oxidante e no menor tempo possível, de modo a que o processo seja mais sustentável e mais economicamente viável, sem que comprometa a eficiência na remoção dos compostos de enxofre, quer nos óleos modelos, quer posteriormente no gasóleo real[46].

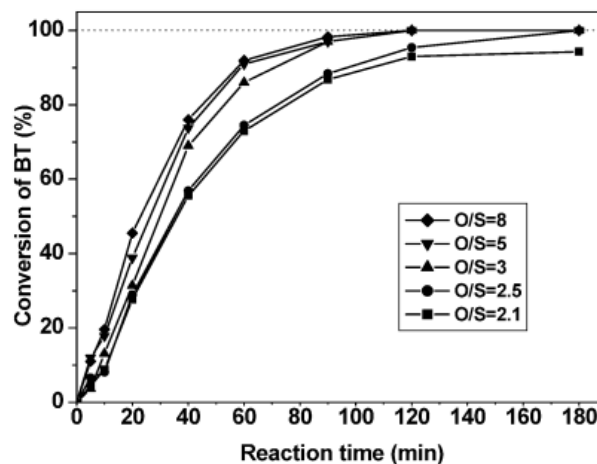


Figura 1.15. Influência do rácio molar de H_2O_2 /Enxofre (O/S) na reação a 30 °C e benzotiofeno (1000 ppm) em decalina e $[(C_{18}H_{37})N(CH_3)_3]_4[H_2NaPW_{10}O_{36}]$ como catalisador[46].

As longas cadeias alquílicas na superfície do POM aglomerado adsorvem as moléculas pouco polares de enxofre através de interações do tipo hidrofóbico-hidrofóbico (para aumentar a interação com o centro catalítico ativo), onde são oxidadas a sulfonas pelas espécies ativas de POM, que consequentemente escapam facilmente devido à sua elevada polaridade. Assim, as cadeias alquílicas hidrofóbicas atuam como armadilhas/jaulas para as moléculas que contêm enxofre, resultando na melhoria da eficiência catalítica dos catalisadores POM anfífilos/híbridos (com cadeias do tipo ODA por exemplo) relativamente aos POMs (sem as cadeias alquílicas, apenas com um contra-catião K^+ , por exemplo). Apesar dos surfactantes aumentarem a probabilidade de interação das moléculas de enxofre com o POM, acabam por limitar a eficiência catalítica ao dificultarem a interação entre o agente oxidante (geralmente H_2O_2) e o POM para a formação da espécie POM ativa correspondente, principalmente se possuírem várias cadeias alquílicas[7, 46]. POMs anfífilos com cadeia alquílica única de surfactante possuem então uma função dupla de capturar quer o substrato (compostos de enxofre), quer o agente oxidante[7, 9, 46, 48].

A presença de cadeias catiónicas com diferente número de átomos de carbono, nos compostos de POMs monolacunares do tipo Keggin, com amónio quaternário, confere heterogeneidade aos catalisadores ativos e a possibilidade de fácil remoção e recuperação após a sua utilização catalítica em sistemas de ODS bifásicos, do tipo óleo modelo-solvente de extração[45]. O catalisador homogéneo $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$ é suscetível a formar o correspondente composto solúvel peroxo ativo, enquanto que o catalisador heterogéneo $ODA_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O$ possui a capacidade de ser ativado na sua forma sólida pela sua interação com o oxidante H_2O_2 , sem perder a sua estrutura monolacunar do tipo Keggin, mostrando-se, assim, que a natureza do catião também influencia a estabilidade do catalisador e consequentemente a sua recuperação e reutilização[45].

Os catalisadores anfífilos $[ODA]_5Na_2[PW_{11}O_{39}]$ (denominado de PW_{11} na figura 1.15) e $[ODA]H_2[PW_{12}O_{40}]$ (denominado de PW_{12} na figura 1.15) agrupam-se na interface das micelas. O catalisador lacunar $[ODA]_5Na_2[PW_{11}O_{39}]$ demonstra maior rapidez na formação da espécie ativa polioxoperoxometalato, quando comparado com o POM de Keggin $[ODA]H_2[PW_{12}O_{40}]$, na presença do oxidante, H_2O_2 . Por outro lado, a atividade catalítica do $[ODA]_5Na_2[PW_{11}O_{39}]$ pode ser largamente bloqueada pela coordenação de metais de transição $PW_{11}M$ ($M = Ti, Mn, Fe, Co, Ni$ e Cu , figura 1.16) se estes estiverem presentes na solução reacional[49]. Isto acontece porque quando ocorre a coordenação ao metal, a estrutura de tipo-Keggin intacta não consegue

transformar-se eficazmente no polioxoperoxometalato ativo, formado através da interação com o peróxido de hidrogénio. A capacidade de coordenação dos metais de transição, em que, uma interação mais forte entre o metal (manganês ou níquel) e a espécie lacunar, pode reduzir ainda mais a capacidade catalítica dos catalisadores, figura 1.16[49].

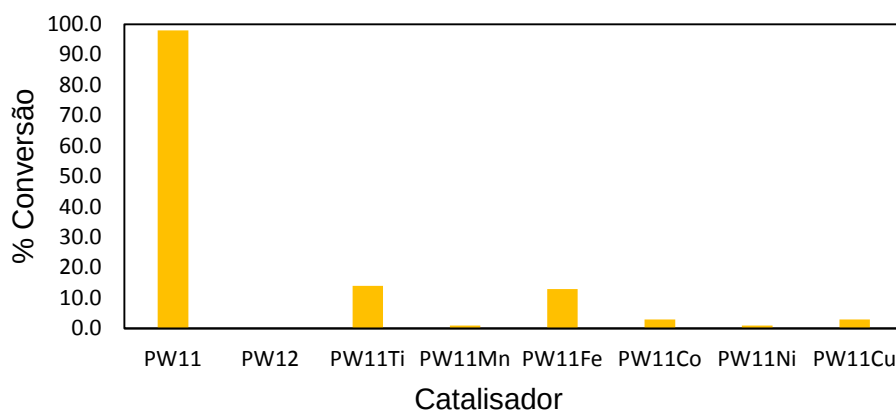


Figura 1.16. Percentagem de conversão na oxidação do benzotiofeno na presença de diversos catalisadores derivados de Keggin (lacunar PW₁₁ representado por [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]₅Na₂[PW₁₁O₃₉]; o Keggin PW₁₂ representado por [C₁₈H₃₇N(CH₃)₃]H₂[PW₁₂O₄₀] e vários mono-substituídos de Ti, Mn, Fe, Co, Ni e Cu). Condições reacionais: T = 30°C, benzotiofeno (S: 1000 ppm) em decalina, H₂O₂/benzotiofeno = 3, 1h)[49].

1.3.5 - Materiais compósitos com POMs como catalisadores para ODS

A elevada seletividade e versatilidade dos POMs permite a fácil substituição do seu metal e a posterior imobilização num suporte sólido, seja por encapsulação, coprecipitação ou impregnação, permite a criação de um material compósito cataliticamente ativo do tipo POM@MOF, com características mais adequadas para catálise. Quando se imobiliza um polioxometalato num substrato é então obtido um material compósito do tipo POM@MOF e dependendo do POM e do MOF utilizados, as características do compósito formado serão diferentes. Assim sendo, a escolha dos materiais a utilizar na formação do compósito é crucial, uma vez que queremos otimizar o processo em estudo, neste caso, as reações de dessulfurização oxidativa recorrendo a um catalisador heterogéneo (fácil recuperação) com maior atividade catalítica, em relação aos seus POMs homólogos, figura 1.17[4, 31].

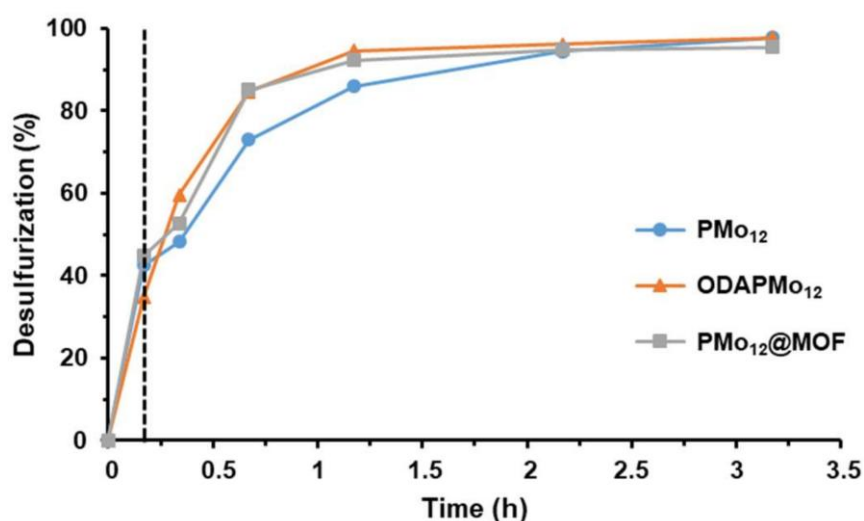


Figura 1.17. Dados de dessulfurização de um óleo modelo com vários compostos de enxofre, utilizando o líquido iónico [BMIM]PF₆ como solvente de extração e H₂O₂ como oxidante à temperatura de 50 °C), usando um polioxometalato de Keggin como catalisador PMo₁₂ (azul) no seu estado homogêneo, como catalisador híbrido ODAPMo₁₂ (laranja) e o material compósito PMo₁₂@MIL-101 (cinzento)[31].

1.3.6 - Reciclagem e reutilização

A grande vantagem da catálise heterogênea é a fácil recuperação do catalisador utilizado na reação, uma vez que este se encontra numa outra fase e não perde atividade catalítica considerável. Este catalisador é então utilizado em seguida para efetuar novos ciclos das mesmas reações. Nas figuras 1.18 e 1.19, apresentam-se dois sistemas distintos, onde no primeiro ocorre a perda de atividade do catalisador heterogêneo ao longo dos ciclos catalíticos, enquanto no segundo a atividade do catalisador é mantida para pelo menos 3 ciclos de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo contendo vários compostos de enxofre[14, 31, 47].

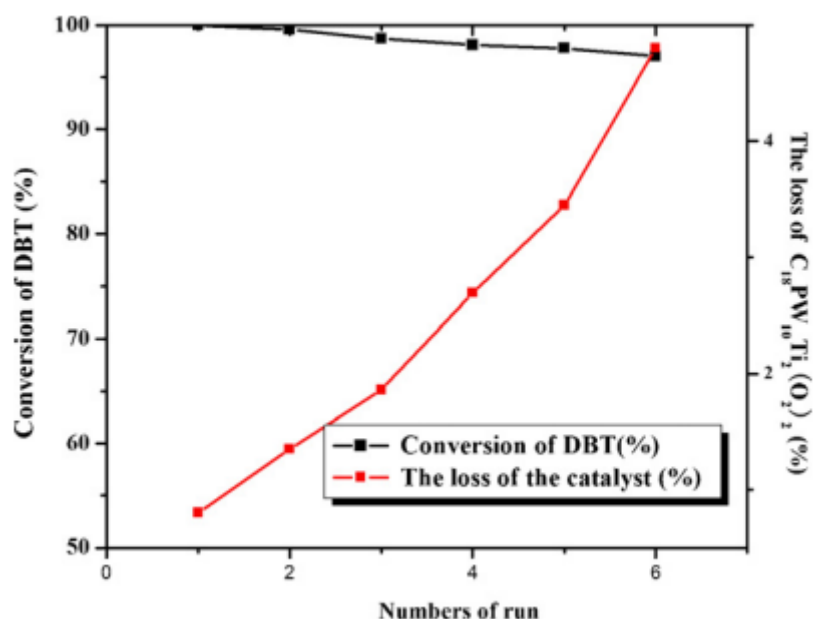


Figura 1.18. Ciclos sucessivos para a oxidação de DBT (500 ppm, 50mL) na presença de $C_{18}PW_{10}TiO_{38}(O_2)_2$ (0.05mmol) a 90°C com fluxo de O_2 de 0.04 m³/h.[31]

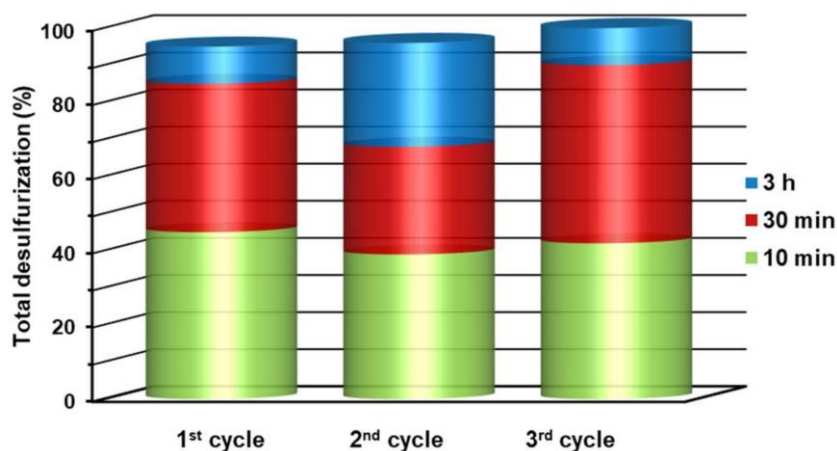


Figura 1.19. Dados de dessulfurização oxidativa de um óleo modelo contendo vários compostos de enxofre, obtidos para 3 ciclos consecutivos, utilizando-se o catalisador $PMo_{12}@MIL-101(Cr)$, a 50 °C e na presença de o líquido iónico [BMIM]PF₆ como solvente de extração [50].

1.3.7- Teste de lixiviação

O teste de lixiviação é o processo que permite verificar se de facto um catalisador é heterogéneo ou não. Para isso, o catalisador sólido é removido do meio reacional após um determinado momento do decorrer da reação. No caso de a dessulfurização oxidativa ter parado após a remoção do catalisador sólido, pode-se

concluir que o catalisador é heterogéneo, uma vez que foi removido com sucesso do meio reacional e não existiam espécies ativas em solução. Neste caso pode concluir-se que o catalisador não sofreu qualquer lixiviação (perda de centro ativo do catalisador heterogéneo para o meio reacional). Quando ocorre lixiviação do catalisador, os centros ativos catalíticos que se encontram na solução reacional contribuem para o processo de dessulfurização. Mas em ciclos de reciclagem catalíticos consecutivos, a atividade do catalisador diminui, como apresentado na figura 1.19. Na figura 1.20 apresenta-se um exemplo onde não ocorreu lixiviação do catalisador sólido, uma vez que a eficiência da dessulfurização catalítica não aumentou após a remoção do catalisador sólido. Existem, no entanto, exemplos na literatura que utilizam materiais compósitos do tipo POM@MOF com PW_{11} e SiW_{11} como centros ativos catalíticos, onde pode ter ocorrido alguma lixiviação[14, 31]. Do segundo ciclo para o terceiro a atividade catalítica mantém-se o que indica que pode ter ocorrido alguma lixiviação das espécies cataliticamente ativas apenas durante o primeiro ciclo reacional.

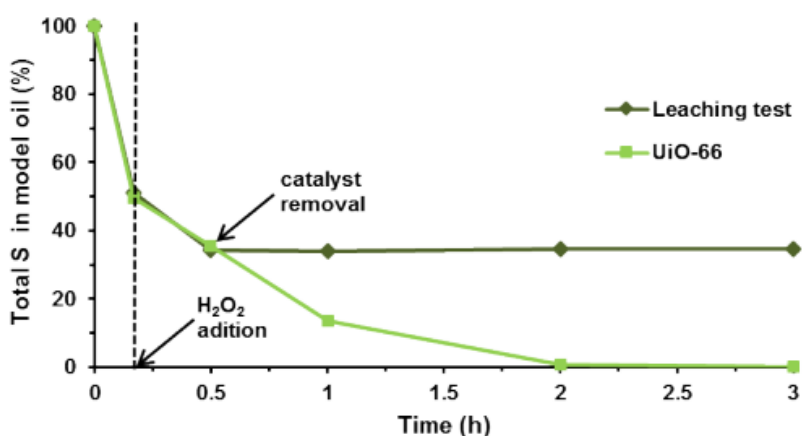


Figura 1.20. Dessulfurização do óleo modelo (DBT, 4-MDBT, 4,6-MDBT, 0.75 mL) utilizando-se o UiO-66 como catalisador heterogéneo (curva verde), e o correspondente teste de lixiviação (remoção do catalisador sólido após 30 min de reação)[14].

1.4- Objetivo do trabalho

Esta dissertação tem como finalidade a preparação de novos materiais para ajudar na remoção dos compostos de enxofre presentes no gasóleo, através de processos catalíticos oxidativos. Para alcançar este objetivo, várias etapas foram desenvolvidas. A primeira etapa centra-se na preparação de materiais catalíticos, nomeadamente o POM do tipo monolacunar $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ (abreviado como PW_{11}), com dois diferentes catiões: o sal de potássio e o sal de trimetiloctadecilamónio (ODA). Sendo o PW_{11} o centro ativo catalítico, este foi incorporado em várias estruturas de MOFs como materiais de suporte. Assim, prepararam-se as redes metalo-orgânicas UiO-67, MIL-140B, Zr_6 -NDC e os compósitos correspondentes, incorporando POM PW_{11} . A segunda etapa a cumprir foca-se na caracterização dos materiais preparados, recorrendo a diversas técnicas, como por exemplo, RMN de ^{31}P , FTIR, PXRD entre outras. Os materiais catalíticos preparados com sucesso foram testados em sistemas de dessulfurização oxidativa, utilizando-se, inicialmente, um óleo modelo contendo os principais componentes de enxofre presentes no gasóleo bruto, nomeadamente o 1-benzotiofeno (1-BT), o dibenzotiofeno (DBT), o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Por fim, aplicou-se o sistema catalítico mais promissor à dessulfurização de um gasóleo real.

1.5- Referências bibliográficas

1. Keggin, J.F., *The structure and formula of 12-phosphotungstic acid*. Proceedings of the Royal Society London A, 1934. **144**: p. 75-100.
2. Putaj, P. and F. Lefebvre, *Polyoxometalates containing late transition and noble metal atoms*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(15): p. 1642-1685.
3. Simões, J.A.M., et al., *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*. Vol. 90(Julho-Setembro). 2003. p. 45-41.
4. Buru, C.T. and O.K. Farha, *Strategies for incorporating catalytically active polyoxometalates in metal-organic frameworks for organic transformations*. ACS applied materials & interfaces, 2020. **12**(5): p. 5345-5360.
5. Salomon, W., et al., *Immobilization of polyoxometalates in the Zr-based metal organic framework UiO-67*. Chemical Communications, 2015. **51**(14): p. 2972-2975.
6. Hill, C.L., *Introduction: Polyoxometalates Multicomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems*. Chemical Reviews, 1998. **98**(1): p. 1-2.
7. Nisar, A., J. Zhuang, and X. Wang, *Construction of Amphiphilic Polyoxometalate Mesosstructures as a Highly Efficient Desulfurization Catalyst*. Advanced Materials, 2011. **23**(9): p. 1130-1135.
8. Mirante, F., et al., *Solvent-Free Desulfurization System to Produce Low-Sulfur Diesel Using Hybrid Monovacant Keggin-Type Catalyst*. Molecules, 2020. **25**(21): p. 4961.
9. Lü, H., et al., *Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with molecular oxygen using emulsion catalysis*. Chemical Communications, 2007(2): p. 150-152.
10. Katsoulis, D.E., *A survey of applications of polyoxometalates*. Chemical Reviews, 1998. **98**(1): p. 359-388.
11. Kitagawa, S., R. Kitaura, and S.i. Noro, *Functional porous coordination polymers*. Angewandte Chemie International Edition, 2004. **43**(18): p. 2334-2375.

12. Qadir, N.u., S.A.M. Said, and H.M. Bahaidarah, *Structural stability of metal organic frameworks in aqueous media – Controlling factors and methods to improve hydrostability and hydrothermal cyclic stability*. Microporous and Mesoporous Materials, 2015. **201**: p. 61-90.
13. Ferreira, C.E.S., S.S. Balula, and L. Cunha-Silva, *Recent Advances in Catalytic Compounds Developed by Thermal Treatment of (Zr-Based) Metal–Organic Frameworks*. Compounds, 2024. **4**(2): p. 315-337.
14. Granadeiro, C.M., et al., *Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66 (Zr)*. Chemical communications, 2015. **51**(72): p. 13818-13821.
15. Kitagawa, S. and R. Matsuda, *Chemistry of coordination space of porous coordination polymers*. Coordination Chemistry Reviews, 2007. **251**(21-24): p. 2490-2509.
16. Mirante, F., et al., *Membrane-Supported Layered Coordination Polymer as an Advanced Sustainable Catalyst for Desulfurization*. Molecules, 2021. **26**(9): p. 2404.
17. Qiu, S. and G. Zhu, *Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(23-24): p. 2891-2911.
18. Kuppler, R.J., et al., *Potential applications of metal-organic frameworks*. Coordination Chemistry Reviews, 2009. **253**(23-24): p. 3042-3066.
19. Cavka, J.H., et al., *A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(42): p. 13850-13851.
20. Chavan, S., et al., *H₂ storage in isostructural UiO-67 and UiO-66 MOFs*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012. **14**(5): p. 1614-1626.
21. Rowsell, J.L. and O.M. Yaghi, *Metal–organic frameworks: a new class of porous materials*. Microporous and mesoporous materials, 2004. **73**(1-2): p. 3-14.
22. Khan, N.A., et al., *Facile synthesis of nano-sized metal-organic frameworks, chromium-benzenedicarboxylate, MIL-101*. Chemical engineering journal, 2011. **166**(3): p. 1152-1157.

23. Bai, Y., et al., *Zr-based metal–organic frameworks: design, synthesis, structure, and applications*. Chemical Society Reviews, 2016. **45**(8): p. 2327-2367.
24. Faria, R.G., et al., *Hf-Based UiO-66 as Adsorptive Compound and Oxidative Catalyst for Denitrogenation Processes*. Compounds, 2021. **1**(1): p. 3-14.
25. Liang, W., et al., *Tuning the cavities of zirconium-based MIL-140 frameworks to modulate CO₂ adsorption*. Chemical communications, 2015. **51**(56): p. 11286-11289.
26. Murray, L.J., M. Dincă, and J.R. Long, *Hydrogen storage in metal–organic frameworks*. Chemical Society Reviews, 2009. **38**(5): p. 1294-1314.
27. Zhang, D.-S., et al., *Fluorous Metal-Organic Frameworks with Enhanced Stability and High H₂/CO₂ Storage Capacities*. Scientific Reports, 2013. **3**(1): p. 3312.
28. Ribeiro, S.O., et al., *Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates*. Fuel, 2016. **166**: p. 268-275.
29. Fletcher, A.J., K.M. Thomas, and M.J. Rosseinsky, *Flexibility in metal-organic framework materials: Impact on sorption properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(8): p. 2491-2510.
30. Rosseinsky, M., *Recent developments in metal–organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility*. Microporous and Mesoporous Materials, 2004. **73**(1-2): p. 15-30.
31. Granadeiro, C.M., et al., *Monovacant polyoxometalates incorporated into MIL-101 (Cr): Novel heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2013. **453**: p. 316-326.
32. Pires, J., et al., *Effect on selective adsorption of ethane and ethylene of the polyoxometalates impregnation in the metal-organic framework MIL-101*. Adsorption, 2014. **20**: p. 533-543.
33. Julião, D., et al., *Desulfurization of model diesel by extraction/oxidation using a zinc-substituted polyoxometalate as catalyst under homogeneous and heterogeneous (MIL-101 (Cr) encapsulated) conditions*. Fuel processing technology, 2015. **131**: p. 78-86.
34. Atkins, P., *Shriver and Atkins' inorganic chemistry*. Fifth Edition ed. 2010: Oxford University Press, USA. 690-721.

35. Hermannsdörfer, J. and R. Kempe, *Selective palladium-loaded MIL-101 catalysts*. Chemistry–A European Journal, 2011. **17**(29): p. 8071-8077.
36. Huang, Y.-B., et al., *Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions*. Chemical Society Reviews, 2017. **46**(1): p. 126-157.
37. Ribeiro, S., et al., *Catalytic oxidative desulfurization systems based on Keggin phosphotungstate and metal-organic framework MIL-101*. Fuel processing technology, 2013. **116**: p. 350-357.
38. Lousada, C.M., et al., *Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on transition metal and lanthanide oxides*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2013. **379**: p. 178-184.
39. Simões, M., et al., *Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **144**(3): p. 461-468.
40. Weng, Z., J. Wang, and X. Jian, *A reusable and active lacunary derivative [PW11O39] 7– as benzyl alcohol oxidation catalyst with hydrogen peroxide*. Catalysis Communications, 2008. **9**(8): p. 1688-1691.
41. Fernandes, S., et al., *Lindqvist@Nanoporous MOF-Based Catalyst for Effective Desulfurization of Fuels*. Nanomaterials, 2022. **12**(16): p. 2887.
42. Piscopo, C.G., et al., *Metal-Organic Framework-Based Catalysts for Oxidative Desulfurization*. ChemCatChem, 2020. **12**(19): p. 4721-4731.
43. Strukul, G., *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*. 1992: SPRINGER-SCIENCE+BUSINESS MEDIA, B.V.
44. Gao, Y., et al., *A simple desulfurization process to achieve high efficiency, sustainability and cost-effectivity via peroxotungstate catalyst*. Molecular Catalysis, 2021. **505**: p. 111515.
45. Mirante, F., et al., *Efficient heterogeneous polyoxometalate-hybrid catalysts for the oxidative desulfurization of fuels*. Catalysis Communications, 2018. **104**: p. 1-8.
46. Lü, H., et al., *Ultra-deep desulfurization of diesel by selective oxidation with [C18H37N (CH3) 3] 4 [H2NaPW10O36] catalyst assembled in emulsion droplets*. Journal of Catalysis, 2006. **239**(2): p. 369-375.

47. Jiang, C., et al., *Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with dioxygen and reverse micellar peroxotitanium under mild conditions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 343-349.
48. Jing, L., et al., *Polyoxometalate-based amphiphilic catalysts for selective oxidation of benzyl alcohol with hydrogen peroxide under organic solvent-free conditions*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(30): p. 10095-10104.
49. Zhang, Y., et al., *The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **332**(1-2): p. 59-64.
50. Granadeiro, C.M., et al., *Efficient Oxidative Desulfurization Processes Using Polyoxomolybdate Based Catalysts*. Energies, 2018. **11**(7): p. 1696.

2. SECÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 - Reagentes e solventes

Todos os reagentes e solventes utilizados durante os diferentes procedimentos experimentais realizados ao longo deste estudo foram adquiridos comercialmente e utilizados sem qualquer tipo de purificação ou outro tratamento prévio.

Na síntese dos polioxometalatos (POMs) utilizaram-se os seguintes reagentes e solventes: tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), fosfato de sódio monobásico dihidratado, ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), cloreto de potássio (KCl, Merck, 99,5 %), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, Fisher Chemical, 99,99 %), ácido nítrico (HNO_3 , Merck, 65 %) e brometo de trimetiloctadecilamónio ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, Sigma-Aldrich, 98 %).

Para a síntese das redes metalo-orgânicas (MOFs) utilizou-se cloreto de zircónio (IV) (ZrCl_4 , Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$), ácido 4,4-bifenildicarboxílico ($\text{HO}_2\text{CC}_{12}\text{H}_8\text{CO}_2\text{H}$, Sigma-Aldrich, 97 %), ácido clorídrico (HCl, Fisher Chemical, $\sim 37\%$), dimetilformamida, ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ou DMF, Fisher Chemical, 99,99 %) e ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico ($\text{HO}_2\text{CC}_{10}\text{H}_6\text{CO}_2\text{H}$, Sigma-Aldrich, 99 %), ácido acético (CH_3COOH , Merck, $\geq 99,8\%$) e acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, Merck, $\geq 97\%$).

A preparação dos materiais compósitos (POM@MOF) efetuou-se recorrendo aos mesmos reagentes e solventes utilizadas na preparação dos MOFs, o ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99,5\%$). Os POMs foram previamente sintetizados ou obtidos comercialmente: o ácido fosfotúngstico hidratado ($\text{H}_3[\text{P}(\text{W}_3\text{O}_{40})_4] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) obtido da Sigma-Aldrich (pureza $\leq 100\%$); o POM de tetrabutilamónio ($\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$) foi sintetizado previamente pela colaboradora Dra. Susana Ribeiro[1].

Os estudos de dessulfurização oxidativa (ODS) foram realizados com óleos modelos e amostras de gasóleo real, utilizando n-octano (C_8H_{18} , Sigma-Aldrich, $\geq 99,00\%$), n-tetradecano ($\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), acetonitrilo (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99,80 %), acetato de etilo ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, Sigma-Aldrich, 99,81 %), 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ($\text{C}_8\text{H}_{15}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}$ abreviado como [BMIM]PF₆, Sigma-Aldrich, $\geq 98,5\%$), peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, 30 %), dibenzotiofeno ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}$, Sigma-Aldrich, 98,00 %), 1-benzotiofeno ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), 4-metildibenzotiofeno ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{S}$, Sigma-Aldrich, 96 %) e 4,6-dimetildibenzotiofeno ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{S}$, Sigma-Aldrich, 97 %). Nas amostras de gasóleo foram utilizados os solventes, acetonitrilo (CH_3CN , Sigma-Aldrich, 99,8 %), [BMIM]PF₆ (Sigma-Aldrich, $\geq 98,5\%$), DMF (Fisher Chemical, 99,99 %), metanol (CH_3OH , Merck, $\geq 99,99\%$) e isopropanol ($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, Merck, $\geq 99,7\%$).

2.2 - Sínteses de Polioxometalatos (POMs)

2.2.1 - Síntese de $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (PW_{11})

O primeiro polioxometalato sintetizado foi um derivado lacunar do anião de Keggin, $K_7[PW_{11}O_{39}]$ e foi obtido através da adaptação do procedimento da literatura[2]. Adicionou-se tungstato de sódio dihidratado (22 mmol) a fosfato de sódio monobásico dihidratado (2,2 mmol) em água desionizada (15 mL). Deixou-se a mistura em aquecimento (80 – 90 °C) sob agitação magnética durante aproximadamente 30 minutos. Após a dissolução da mistura ajustou-se o pH da solução (~ 4,8) através da adição de ácido nítrico (65 %), gota-a-gota em agitação magnética. Voltou a colocar-se a solução em aquecimento a 80 – 90 °C e agitação. Assim que o volume final da solução diminuiu para metade, colocou-se a solução numa placa de agitação magnética à temperatura ambiente e adicionaram-se sais de cloreto de potássio (~ 6 mmol) e etanol até obter um precipitado de cor branca. O produto resultante foi filtrado e lavado com etanol a pressão reduzida e por fim seco no exsicador.

2.2.2 - Síntese de $(ODA)_7[PW_{11}O_{39}]$ ($ODAPW_{11}$)

A síntese do catalisador $(ODA)_7[PW_{11}O_{39}]$ foi realizada de acordo com o procedimento descrito na literatura[3]. Preparou-se uma solução aquosa de $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (0,25 mmol em 10 mL) obtido na primeira síntese do polioxometalato (2.2.1) à qual se adicionou gota-a-gota uma solução de brometo de trimetiloctadecilamónio $C_{18}H_{37}N(Br)(CH_3)_3$ ou ODA, 1,25 mmol dissolvido com recurso a ultrassons em 5 mL de etanol) e deixou-se a mistura sob agitação magnética durante 2 horas. Em seguida filtrou-se em vácuo, utilizando etanol 98 % nas lavagens. Por fim, secou-se o catalisador obtido sob vácuo a 60 °C na pistola de secagem até obter o catalisador branco em pó.

2.3 - Síntese de Redes Metalorgânicas (MOFs)

2.3.1 - Síntese do UiO-67

Esta rede metalorgânica foi obtida através da adaptação da síntese descrita na literatura[4, 5]. A Cloreto de zircônio (IV) (0,250 mmol) adicionou-se ácido 4,4-bifenildicarboxílico (0,250 mmol) em dimetilformamida (1,5 mL) em um autoclave. Em seguida acrescentou-se ácido clorídrico (56,5 μ L, 37 %) e deixou-se sob agitação contínua durante 5 minutos, ao fim dos quais se retirou o agitador magnético e colocou-se o reator no forno a 423 K durante 24 horas. No final obteve-se o MOF de aspeto branco, por centrifugação a 10000 e 13000 rpm durante dois a três intervalos de 15 minutos, utilizando dimetilformamida (DMF) na sua purificação. O MOF foi guardado no exsiccador para secar.

2.3.2 - Síntese do MIL-140B

A síntese do MIL-140B foi realizada a partir da adaptação do procedimento experimental descrito na literatura[6]. Acrescentou-se ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (1 mmol) em DMF (2,5 mL) a cloreto de zircônio (IV) (0,5 mmol) num reator, sob agitação magnética. De seguida acrescentou-se ácido acético (57 μ L/1mmol) e colocou-se os reatores no forno a 493K durante 6 horas. No final da reação lavou-se o material branco formado três vezes com DMF e três com acetona, recorrendo à centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. O material foi posteriormente deixado a secar no exsiccador.

2.3.3 - Síntese do Zr₆-NDC

A síntese do Zr₆-NDC foi realizada a partir do procedimento experimental descrito na literatura[6]. No reator colocou-se cloreto de zircônio (IV) (0,5 mmol) e ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (0,5 mmol) em DMF (3 mL), sob agitação magnética. De seguida acrescentou-se ácido clorídrico (83,5 μ L/1mmol) e colocou-se o reator no forno a 473 K durante 16 horas. No final da reação lavou-se o material branco formado três vezes com DMF (15 mL) e três com acetona (15 mL), recorrendo à centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. O material foi depois deixado a secar no exsiccador.

2.4 - Síntese de materiais compósitos do tipo POM@MOF

2.4.1 - Síntese do TBA[PW₁₁O₃₉]@UiO-67 *in situ* e K₇[PW₁₁O₃₉]@UiO-67 por incorporação

Estes materiais compósitos foram sintetizados após adaptação do procedimento experimental descrito na literatura[4, 7]. Na síntese *in situ*, dissolveu-se cloreto de zircónio (IV) (0,5 mmol), ácido 4,4-bifenildicarboxílico (0,5 mmol), TBA₄H₃[PW₁₁O₃₉] (0,083 mmol) e ácido benzóico (15 mmol) em DMF (3 mL) com agitação magnética em um reator. A este adicionou-se de seguida ácido clorídrico (83 µL). A mistura foi aquecida a 393 K durante 24 horas. O compósito formado foi lavado três vezes com DMF (15 mL) e três vezes com acetona (15 mL) na centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. Posteriormente o sólido foi seco na pistola de secagem a 90 °C durante 12 horas.

Na síntese por incorporação dissolveu-se K₇[PW₁₁O₃₉] (10 mmol) em H₂O (15 mL) recorrendo a ultrassons, e em seguida adicionou-se o MOF UiO-67 (250 mg). Deixou-se em agitação magnética durante 5 dias à temperatura ambiente e no final lavou-se o sólido com H₂O (10 mL) e etanol (10 mL), por fim secou-se o sólido na pistola de secagem a 60 °C.

2.4.2 - Síntese do TBA[PW₁₁O₃₉]@MIL140-B *in situ* e K₇[PW₁₁O₃₉]@MIL-140B por incorporação

Mais uma vez a síntese destes materiais compósitos foram adaptados da literatura[4, 7]. Na síntese *in situ*, dissolveu-se ZrCl₄ (0,5 mmol), ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico (1 mmol) e TBA₄H₃[PW₁₁O₃₉] (0,083 mmol) em DMF (2,5 mL), com agitação magnética em um reator. A este adicionou-se de seguida ácido acético (57 µL). A mistura foi aquecida a 493K durante 6 horas. O compósito formado foi lavado três vezes com DMF (15 mL) e três vezes com acetona (15 mL), recorrendo-se a uma centrífuga para recuperação do sólido. Cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. Posteriormente o sólido branco obtido foi seco na pistola de secagem a 90 °C durante 12 horas.

Na síntese por incorporação dissolveu-se K₇[PW₁₁O₃₉] (10 mmol) em H₂O (15 mL) em ultrassons, e em seguida adicionou-se o MOF MIL-140B (250 mg). Deixou-se em agitação magnética durante 4 dias à temperatura ambiente e no final lavou-se o sólido branco três vezes com H₂O (10 mL) e secou-se o sólido na pistola de secagem a 60 °C.

2.4.3 - Síntese do TBA[PW₁₁O₃₉]@Zr₆-NDC *in situ*

A preparação deste compósito foi efetuada de acordo com a adaptação encontrada na literatura[4, 7]. Na síntese *in situ*, dissolveu-se ZrCl₄ (0,5 mmol), NDC (0,5 mmol) e TBA₄H₃[PW₁₁O₃₉] (0,083 mmol) em DMF (3 mL), com agitação magnética em um reator. A este adicionou-se de seguida ácido clorídrico (83,5 µL). A mistura foi aquecida a 473 K durante 16 horas. O compósito formado foi lavado três vezes com DMF (15 mL) e três vezes com acetona (15 mL) na centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. Posteriormente o sólido branco obtido foi seco na pistola de secagem a 90 °C durante 12 horas.

2.4.4 - Síntese do PW₁₂O₄₀@UiO-67 por incorporação

Este material compósito foi sintetizado após adaptação do procedimento experimental descrito na literatura[4, 7]. Na síntese por incorporação dissolveu-se ácido fosfotúngstico hidratado (5 mmol, H₃[P(W₃O₄₀)₄].xH₂O) em H₂O (7,5 mL) recorrendo a ultrassons, e em seguida adicionou-se o MOF UiO-67 (150 mg). Deixou-se em agitação magnética durante um dia à temperatura ambiente e no final lavou-se o sólido branco formado três vezes com H₂O (10 mL), na centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. No final secou-se o sólido na pistola de secagem a 60 °C.

2.4.5 - Síntese do TBA[PW₁₁O₃₉]@UiO-67 por incorporação

Este material compósito foi sintetizado após adaptação do procedimento experimental descrito na literatura[4, 7]. Na síntese por incorporação dissolveu-se TBA₄H₃[PW₁₁O₃₉] (0,083 mmol) em acetonitrilo (7,5 mL), não se recorreu a ultrassons, uma vez que o POM dissolveu instantaneamente, e em seguida adicionou-se o MOF UiO-67 (150 mg). Deixou-se em agitação magnética durante três dias à temperatura ambiente e no final lavou-se o sólido branco formado três vezes com CH₃CN (10 mL), na centrífuga, em que cada lavagem durou oito minutos e decorreu a 13000 rpm à temperatura ambiente. No final secou-se o sólido na pistola de secagem a 60 °C.

2.5 - Dessulfurização oxidativa (ODS)

Os sistemas de dessulfurização oxidativa em estudo são de dois tipos, monofásicos e bifásicos e foram adaptados da literatura[8, 9]. Nos sistemas monofásicos, a reação ocorre numa única fase existente, neste caso o óleo modelo ou apenas o gasóleo bruto. Nos bifásicos, existem duas fases, uma de óleo modelo (n-octano com compostos de enxofre) ou gasóleo bruto, e uma fase com um solvente que irá extrair os compostos de enxofre presentes na fase do óleo modelo ou do gasóleo bruto. Neste estudo esta fase extratora será o líquido iónico 1-butil-3-metilimidazólio hexafluorofosfato ([BMIM]PF₆) ou acetonitrilo. Em ambos os sistemas utilizou-se peróxido de hidrogénio (H₂O₂) como oxidante (imiscível com os solventes). Através da análise por cromatografia gasosa quantificou-se os compostos de enxofre presentes na fase do óleo modelo ao longo do processo de ODS. Nas amostras em que se utilizou o gasóleo bruto, estas foram enviadas para a GALP para a quantificação total de compostos de enxofre, uma vez que as amostras são muito complexas para serem analisadas por CG.

Em qualquer um destes sistemas geralmente recorre-se à utilização de agentes catalíticos, neste caso os POMs e os materiais compósitos sintetizados previamente. No óleo modelo preparado estão presentes os compostos de enxofre refratários mais representativos dos compostos encontrados no gasóleo bruto, nomeadamente o 1-benzotiofeno (1-BT), o dibenzotiofeno (DBT), o 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) e o 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), de forma que os resultados obtidos para o óleo modelo sejam representativos de uma amostra de gasóleo bruto, ou que pelo menos permitam inferir sobre o comportamento nele observado.

Em todas as reações catalíticas procedeu-se da seguinte forma, variando apenas a quantidade de cada um dos parâmetros utilizados na reação. Em primeiro lugar retirou-se uma alíquota de óleo modelo e acrescentou-se o padrão interno (tetradecano), esta solução funcionou como zero/controlo. Num reator de catálise adicionou-se o catalisador, o solvente de extração e o óleo modelo (no modo monofásico não se colocou solvente de extração), submeteu-se o reator a um banho de parafina com agitação magnética e temperatura controlada (70 °C). Ao fim de 10 minutos introduziu-se o agente oxidante (H₂O₂). A reação foi controlada ao longo de seis horas e dez minutos, retiraram-se alíquotas aos 0, 10, 20, 40, 70, 100, 130, 190, 250, 310 e 370 minutos (todas as alíquotas foram retiradas da fase do óleo modelo e acrescentou-se sempre o padrão interno), de modo a poder quantificar os compostos de enxofre ao longo do processo de dessulfurização, recorrendo-se à análise por

cromatografia gasosa. Para quantificar o enxofre presente durante a execução dos diferentes sistemas de ODS implementados foi necessário efetuar curvas de calibração para diferentes soluções com uma quantidade constante de padrão interno e uma quantidade variável conhecida de 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT.

Foram também efetuados testes de lixiviação com o catalisador ODA em sistema monofásico e bifásico com acetonitrilo. Foi adicionado o peróxido de hidrogénio como agente oxidante após 10 minutos do início da reação e foi filtrado o catalisador 5 minutos após a adição do oxidante.

Para as amostras de gasóleo bruto, aplicou-se o sistema bifásico e testou-se a capacidade de extração com diversos solventes (1:1, a 50 °C e 70 °C, após 30 e 60 minutos), de modo a escolher-se os mais adequados, entre o acetonitrilo, dimetilformamida, metanol, isopropanol e líquido iónico ([BMIM]PF₆). Estudou-se a dessulfurização oxidativa para amostras de gasóleo bruto e de gasóleo bruto com pré-tratamento extrativo em DMF (70 °C, 30 minutos). Em sistema monofásico utilizou-se o ODA como catalisador, durante duas e quatro horas, a 70 °C, com agitação magnética e peróxido de oxigénio como oxidante. Por fim lavou-se/extraíu-se com H₂O/Etanol 50:50 durante 10 e 30 minutos.

A escolha de catalisadores heterogéneos nos sistemas ODS monofásicos e bifásicos estudados foi muito importante, uma vez que esta característica dos catalisadores permite a sua fácil recuperação e reutilização em ciclos sucessivos. No fim do ciclo reacional em estudo retirou-se e descartou-se a fase do óleo modelo dessulfurizado e transferiu-se a fase do solvente de extração com o catalisador heterogéneo para efetuar a sua lavagem, três vezes, com acetonitrilo ou acetato de etilo. O catalisador heterogéneo é então recuperado/reciclado e seco no exsicador para posterior reutilização em ciclos sucessivos de ODS (após nova pesagem para ser possível manter as mesmas condições experimentais).

2.6 - Instrumentação e métodos

No decorrer deste estudo foi necessário recorrer a diversos instrumentos, seja na preparação dos diferentes materiais a utilizar, seja na sua posterior caracterização.

A **espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)** foi observada num espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Bx para um intervalo de números de onda compreendidos entre 400 a 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e 54 scans, em pastilhas de brometo de potássio.

Com recurso à Universidade de Aveiro foi possível obter os **espetros de difusão de RAMAN**, num espectralómetro Bruker RFS100/S (LASER Nd:YAG, excitação de 1064 nm) com transformada de Fourier, no intervalo de 50 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de scans e potência adequados ao composto a analisar; e os espetros de **difração de raio-X de pós (PXRD)** num difratómetro X'Pert MPD Philips (com radiação-X Cu $K_{\alpha 1,2}$, $\lambda_1 = 1.540598 \text{ \AA}$, $\lambda = 1.544426 \text{ \AA}$), equipado com um detetor X'Celerator e suporte para amostras emparelhado a uma lente de focagem Bragg-Brentano (40 kV e 50 mA), obtendo os dados por varrimento contínuo num alcance de $3 \leq 2\theta \leq 50^\circ$.

Por meio da Universidade de Santiago de Compostela e dos seus aparelhos THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112 e Varian 820-MS foi possível adquirir as **análises elementares de N, C, H** e de **espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)** dos elementos W e Zn, respetivamente.

No espectrómetro Bruker Avance III (400Hz e 298K) utilizando-se água deuterada (99,9%), para analisar o POM lacunar PW_{11} com contra-cátion K^+ , obtiveram-se os **espetros de ressonância magnética nuclear (RMN de líquidos de ^{31}P)**.

Também foram efetuadas **análises de termogravimetria (TGA)** através da Universidade de Aveiro, utilizando uma balança TGA-50 Shimadzu (atmosfera de ar) com aquecimento de 10,0 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Admitindo que ocorre a decomposição dos POMs numa mistura de óxidos calcularam-se os valores de perda de massa total a partir das análises termogravimétricas adquiridas até 800 $^\circ\text{C}$.

A **microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS)** foram efetuadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectralómetro de microanálise de raios-X EDAX Genesis X4M. Utilizando um feixe de eletrões de 10 keV (com intervalo de deteção de 50 segundos) nas amostras sob alto vácuo

obtiveram-se os espectros de EDS. As micrografias de SEM foram conseguidas em modo de eletrões secundários (ES) e em modo de eletrões retrodifundidos (ER).

Os MOFs foram conseguidos recorrendo ao forno Memmert, modelo UF 30. Quando se recorreu a centrifugação para lavar/separar os materiais utilizou-se uma centrífuga Sigma 3-30k (rotor 19776-H) a 10000-13000 rpm durante 5, 8, 10 ou 15 minutos.

As reações catalíticas de dessulfurização oxidativa foram acompanhadas por **cromatografia gasosa (CG)** no cromatógrafo Bruker 430-GC, em que o gás de arrasto foi o hidrogénio ($55 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$) e colunas capilares Supelco SPB-5 (30 m x 0.25 mm i.d., 25 μm de espessura de filme). O programa de temperaturas utilizado no cromatógrafo começou nos 60 °C e foi aumentando em 20 °C/min durante 2 minutos até atingir os 100 °C. Em seguida aumentou em 15 °C/min durante 4 minutos até atingir os 160 °C, depois aumentou em 5 °C/min durante 8 minutos até chegar aos 200 °C. Por fim a temperatura do forno foi aumentando em 20 °C/min até atingir os 270 °C (ao fim de 3 minutos e meio) e manteve-se nesse valor até ao fim da análise, para um tempo total de 19,50 minutos. A temperatura do injetor foi de 250 °C e a temperatura dos detetores foi de 290 °C. A quantidade de enxofre presente nas amostras de gasóleo real foi quantificada por **espectrometria de fluorescência de raios-X** utilizando o equipamento OXFORD LAB-X, LZ 3125, e por **fluorescência de ultravioleta** utilizando um equipamento Thermo Scientific com um modulo TS-UV module (método ISO 20846).

2.7 - Referências bibliográficas

1. Ribeiro, S.O., *Advanced heterogeneous porous catalysts for desulfurization of diesel*. PhD Thesis, 2019.
2. Simões, M., et al., *Keggin-type polyoxotungstates as catalysts in the oxidation of cyclohexane by dilute aqueous hydrogen peroxide*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **144**(3): p. 461-468.
3. Ribeiro, S.O., et al., *Catalytic oxidative/extractive desulfurization of model and untreated diesel using hybrid based zinc-substituted polyoxometalates*. Fuel, 2016. **166**: p. 268-275.
4. Salomon, W., et al., *Immobilization of polyoxometalates in the Zr-based metal organic framework UiO-67*. Chemical Communications, 2015. **51**(14): p. 2972-2975.
5. Kim, M. and S.M. Cohen, *Discovery, development, and functionalization of Zr (iv)-based metal-organic frameworks*. CrystEngComm, 2012. **14**(12): p. 4096-4104.
6. Guillerme, V., et al., *A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based metal-organic frameworks*. Angewandte Chemie-International Edition, 2012. **51**(37): p. 9267.
7. Gao, Y., et al., *Peroxo-molybdate@MOFs as effective catalysts for oxidative desulfurization of fuels: correlation between MOF structure and catalytic activity*. Catalysis Science & Technology, 2023. **13**(16): p. 4785-4801.
8. Granadeiro, C.M., et al., *Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66 (Zr)*. Chemical communications, 2015. **51**(72): p. 13818-13821.
9. Granadeiro, C.M., et al., *Monovacant polyoxometalates incorporated into MIL-101 (Cr): Novel heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2013. **453**: p. 316-326.

3. POLIOXOMETALATOS

LACUNARES:

PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO EM DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

Neste capítulo foram preparados e caracterizados os polioxometalatos (POMs) lacunares $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (PW_{11}) e $C_{18}H_{37}N(Br)(CH_3)_3H_4[PW_{11}O_{39}]$ ($ODAPW_{11}$). Comparativamente utilizou-se o $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$ ($TBAPW_{11}$), este último sintetizado previamente pela Doutora Susana Ribeiro, pertencente ao grupo de investigação. Utilizaram-se diversas técnicas de caracterização como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de difusão de RAMAN, difração de raio-X de pó (PXRD), termogravimetria (TG), análise elementar (AE) e ressonância magnética nuclear de fósforo (RMN ^{31}P). Posteriormente os três POMs lacunares com três diferentes catiões foram aplicados como catalisadores na dessulfurização de um óleo modelo misto e em gasóleo real fornecido pela GALP.

3.1 - Caracterização dos polioxometalatos lacunares

3.1.1 – FTIR - Espectroscopia de absorção no Infravermelho

De forma a confirmar que os materiais utilizados foram de facto bem sintetizados foi necessário proceder à sua caracterização. Um dos primeiros métodos de caracterização a ser efetuado foi a análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Uma vez que os POMs lacunares $K_7[PW_{11}O_{39}]$ (PW_{11}), $(ODA)_7[PW_{11}O_{39}]$ ($ODAPW_{11}$) apresentam bandas de vibração que lhe são características, a presença ou ausência destas mesmas bandas nos compostos sintetizados permitiu inferir quanto à sua síntese.

Na figura 3.1 observamos que o PW_{11} e $ODAPW_{11}$ sintetizados apresentam as bandas de vibração características para os POMs lacunares do tipo $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, de acordo com o reportado anteriormente na literatura[1]. As bandas características são as de estiramento assimétrico: $\nu_{as}(P-O_a)$ entre o átomo central P e o oxigénio interna da estrutura de Keggin, partilhado entre três grupos W_3O_{13} ; $\nu_{as}(W-O_d)$ entre o átomo adenda de tungsténio e o oxigénio terminal, $\nu_{as}(W-O_c-W)$ com átomo de oxigénio partilhado entre estruturas octaédricas WO_6 , dentro do mesmo grupo W_3O_{13} e $\nu_{as}(W-O_b-W)$ com o átomo de oxigénio partilhado entre octaedros WO_6 de grupos W_3O_{13} diferentes[2].

Apesar dos espectros apresentados não mostrarem a totalidade do espectro até os 4000 cm^{-1} , as bandas características destes POMs encontram-se no intervalo de $800\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$, figura 3.1. A banda larga presente entre os 3000 cm^{-1} e os 3700 cm^{-1} , corresponde ao estiramento de O-H presente nas águas de hidratação do composto sintetizado, tem relevância significativa.

A atribuição e comparação das várias bandas vibracionais destes POMs lacunares e sua comparação com os valores encontrados na literatura, apresentados na tabela 3.1, permitem indicar que os POMs lacunares preparados PW₁₁ e ODAPW₁₁ se deverão encontrar bem preparados. Há de facto uma semelhança entre os valores de número de onda dos compostos sintetizados (PW₁₁ e ODAPW₁₁) e o composto sintetizado pelo grupo de investigação (TBAPW₁₁), este já reportado na literatura[1, 2]. Apesar de se concluir que os POMs lacunares do mesmo tipo foram bem sintetizados, é importante referir que se observam ligeiras diferenças comparativamente com a literatura, uma vez que apenas a estrutura do tipo Keggin é comum nestes materiais, e os catiões diferem de composto a composto. No PW₁₁, por exemplo, o catião é o potássio, de tamanho pequeno, o que proporciona maiores interações entre os heteropolianiões, devido à repulsão originada pela densidade de carga negativa dos oxigénios terminais (O_d). Quando estamos na presença de catiões de maiores dimensões como o TBA ou ODA, a distância entre os oxigénios terminais é superior, pelo que ocorrem menos interações entre os heteropolianiões, podendo concluir-se que o contra-catão é um fator que pode influenciar os desvios observados nos valores do número de onda das bandas de vibração[3-5].

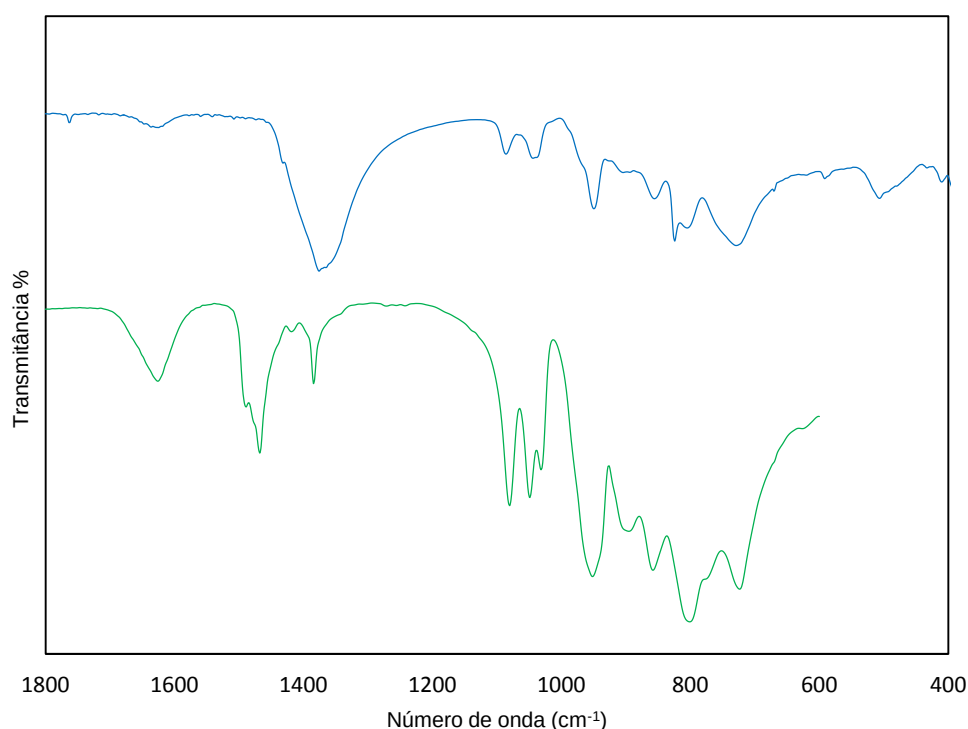


Figura 3.1. Espectros de FTIR de PW₁₁ (azul) e ODAPW₁₁ (verde).

Tabela 3.1. Bandas vibracionais de estiramento assimétrico identificadas para os POMs lacunares PW₁₁ e ODAPW₁₁ sintetizados, comparação com os valores reportados na literatura para os POMs lacunares do tipo Keggin K₇[PW₁₁O₃₉], (*PW₁₁) e **TBAPW₁₁ [1, 2].

Banda Catalisador	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(V=O_d)$	$\nu_{as}(W-O_b-W)$	$\nu_{as}(W-O_c-W)$
PW ₁₁ *	1078, 1045, 1035	945	891, 854	800
TBAPW ₁₁ **	1081, 1054	957	890	814
PW ₁₁	1086, 1044	950	904, 854	824, 804
ODAPW ₁₁	1080, 1049, 1031	950	895, 858	800

*resultados retirados da referência [2].
**resultados retirados da referência [1].

3.1.2 - RAMAN – Espectroscopia de Dispersão de Raman

As várias bandas associadas aos modos de vibração das várias ligações presentes no heteropolianião monolacunar do tipo Keggin, podem ser observadas na região de 1100-800 cm⁻¹ dos seus espectros de Raman, figura 3.2. Estas correspondem às ligações P–O_a, W–O_d, W–O_b–W e W–O_c–W. Na tabela 3.2 apresenta-se a atribuição realizada para as várias bandas de estiramento características dos POMs lacunares PW₁₁ e ODAPW₁₁. Esta atribuição foi realizada com base em dados presentes na literatura[6].

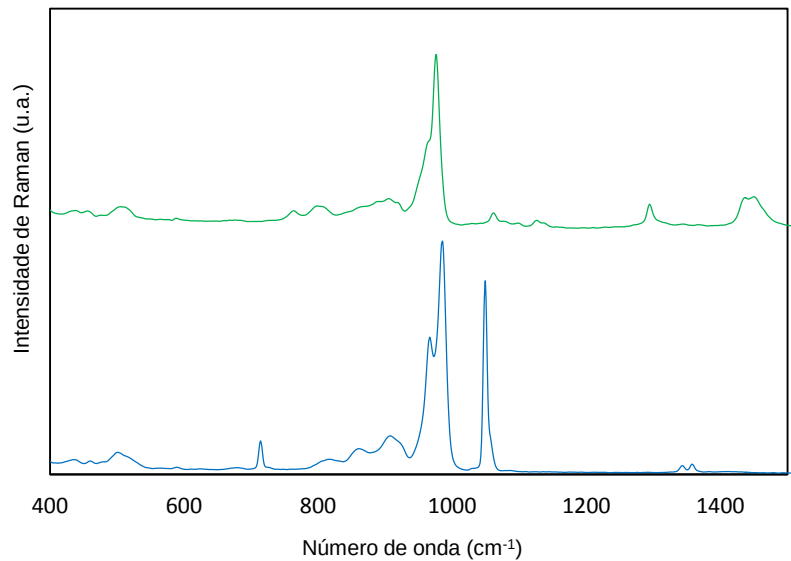


Figura 3.2. Espectros de Raman de KPW₁₁ (azul) e ODAPW₁₁ (verde).

Tabela 3.2 Atribuição das Bandas vibracionais observados nos espectros de Raman dos POMs lacunares PW₁₁ e ODAPW₁₁ sintetizados, com base em dados reportados na literatura[6].

Banda Catalisador	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(V=O_d)$	$\nu_{as}(W-O_b-W)$	$\nu_{as}(W-O_c-W)$
PW ₁₁	1049	986, 966	907, 860	816
ODAPW ₁₁	1061	976	918	798, 787

3.1.3 - TGA - Termogravimetria

Por análise termogravimétrica podemos avaliar os heteropolianiões preparados quanto à sua estabilidade térmica e determinar a quantidade de moléculas de água de hidratação e coordenação presentes nos compostos preparados. As curvas termogravimétricas para os POMs PW₁₁ e ODAPW₁₁ podem ser observadas na figura 3.3.

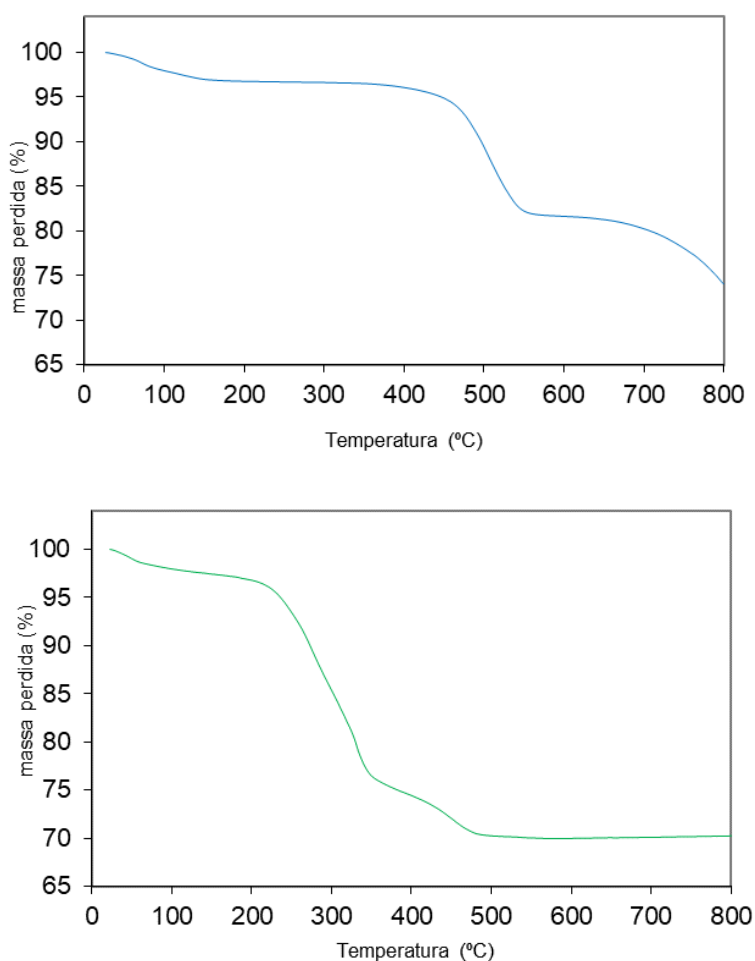


Figura 3.3. Perfil termogravimétrico obtido para os POMs monolacunares a) PW₁₁ (azul) e b) ODAPW₁₁ (verde).

Para o PW_{11} observam-se 3 fases de perda de massa, uma primeira fase com uma perda de massa na ordem dos $\sim 2,56\%$ até os $\sim 125\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente à perda de três moléculas de água de hidratação. Uma segunda fase, dos $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ aos $580\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma perda de massa aproximada de $14,6\%$ correspondente à decomposição térmica do POM lacunar em óxidos de tungsténio, WO_x . Por fim uma perda na ordem de $7,64\%$ dos $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ aos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, correspondente à continuação da decomposição do POM em P_2O_5 . No total até aos $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ocorre uma perda total de $25,9\%$ de massa[7].

O ODAPW₁₁ também apresenta 3 fases de perda de massa, uma primeira até cerca de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, onde se dá uma perda de $\sim 2,32\%$ devido à perda de 7 moléculas de água de hidratação. Uma segunda perda entre os $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ na ordem dos $20,3\%$ devido à decomposição dos catiões de ODA (trimetiloctadecilamónio). Por fim, uma perda de $6,26\%$ dos $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ aos $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, referente à decomposição do POM monolacunar em óxidos de WO_x e P_2O_5 [7]. Para o ODA há uma perda total na ordem de $29,8\%$ de massa até os $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A estabilidade dos compostos aniónicos de Keggin está então dependente do contra-catião presente, observando-se que quando o contra-catião é o K^+ , o anião monolacunar é mais estável (até $\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$) do que o POM ODAPW₁₁ (estável até $\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Para ambos os POMs observam-se algumas perdas significativas de massa para temperaturas acima dos $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, os processos de dessulfurização oxidativa efetuados decorrem a temperaturas entre 50 e $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, pelo que se pode concluir que todos os POMs utilizados são estáveis termicamente nas condições experimentais a que foram sujeitos, incluindo quando imobilizados em MOFs, uma vez que estas estruturas conferem ainda mais estabilidade térmica aos POMs[7].

3.1.4. - Análise Elementar

A análise elementar é uma técnica que permite quantificar os elementos que fazem parte da composição do POM. Utilizando a análise elementar e a perda de massa obtida por TGA, pode-se prever a fórmula molecular dos compostos monolacunares preparados neste trabalho. Na tabela 3.3 apresentam-se os valores obtidos experimentalmente e os calculados para a composição molecular do ODAPW₁₁, correspondentes a N, C, e H, presente no catião ODA. De acordo com os resultados da análise elementar e termogravimetria obtidos, pode-se prever que os compostos preparados deverão apresentar as fórmulas moleculares, $K_7[PW_{11}O_{39}].3H_2O$ e $ODA_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O$ (tabela 3.3).

Tabela 3.3. Resultados da análise elementar de N, C e H para o $[(C_{18}H_{37}N(CH_3)_3)_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O]$.

Amostra	Fórmula Molecular	Análise Elementar		
		N (%)	C (%)	H (%)
Experimental	$[(C_{18}H_{37}N(CH_3)_3)_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O]$	1,95	35,83	6,25
Calculado	$ODA_7[PW_{11}O_{39}].7H_2O$	1,96	35,34	6,78

3.1.5 - RMN – Ressonância Magnética Nuclear

A ressonância magnética nuclear de ^{31}P é uma técnica que permite identificar a estrutura do polioxometalato através do seu desvio químico que lhe é característico para o heteroátomo primário, ou seja, o fósforo. Uma solução de cada um dos POMs monolacunares utilizados neste trabalho, foi preparada em clorofórmio deuterado. Na tabela 3.4 comparam-se os valores de desvio químico obtidos para o PW_{11} e o $ODAPW_{11}$, bem como para o $TBAPW_{11}$, e comparam-se estes com os valores reportados na literatura [2, 8, 9]. Os valores experimentais obtidos são suficientemente semelhantes para se poder concluir que os POMs foram sintetizados com sucesso, e as diferenças entre os valores experimentais e teóricos não são significativas.

Tabela 3.4. Valores experimentais e teóricos de desvio químico para o PW_{11} e o $ODAPW_{11}$ sintetizados.

Composto	Desvio químico, δ (ppm)	
	Experimental	Teórico
PW_{11}	-10,1	-10,7*
$ODAPW_{11}$	-10,5	-10,2**
$TBAPW_{11}$	-11,6	-11,7***

* valor retirado da literatura [8]

** valor retirado da literatura [2]

*** valor retirado da literatura [9]

3.2– Dessulfurização oxidativa catalisada por polioxometalatos lacunares (PW_{11} e $ODAPW_{11}$)

O objetivo do trabalho é a preparação de novos materiais promissores na remoção de compostos de enxofre, como tal, após a síntese dos POMs monolacunares foi necessário testá-los como catalisadores no processo de dessulfurização oxidativa (ODS).

O POM monolacunar estudado $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, foi testado como catalisador, associado a diversos contra-catiões: K^+ , ODA^+ e TBA^+ , este último sintetizado previamente pelo grupo de investigação[1, 5].

Esta primeira fase de trabalho tem em vista observar o efeito dos diversos contra-catiões e o seu desempenho catalítico num sistema catalítico representativo de uma amostra real de gasóleo. Para a componente do combustível do sistema catalítico criou-se um óleo modelo (OM) contendo 500 ppm de enxofre de cada um dos seguintes compostos de enxofre refratários: 1-BT (1-benzotiofeno), DBT (Dibenzenotiofeno), 4-MDBT (4-metildibenzenotiofeno) e 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzenotiofeno). O solvente de extração foi utilizado numa proporção de 1:1 com o OM (geralmente 1 mL de cada), e variaram-se diferentes parâmetros do sistema catalítico, nomeadamente o tipo de solvente de extração, o catalisador e a quantidade de agente oxidante utilizado.

Uma vez que este trabalho surge para tentar dar resposta às necessidades da indústria da refinação do gasóleo, é necessário trabalhar com condições que futuramente poderão permitir a sua aplicabilidade e realização de *scale-up* para aplicação industrial. Para tal, tentou-se selecionar parâmetros que promovam essa finalidade, seja a utilização de temperaturas reduzidas, catalisadores heterogéneos de fácil recuperação/reutilização, agentes de oxidação comuns, solventes de extração “verdes” ou até a ausência da necessidade de utilização de solventes de extração, de modo a aumentar a sustentabilidade do processo de dessulfurização e reduzir as consequências ambientais e económicas que poderão advir da utilização de certas condições experimentais que não as mais indicadas.

Na utilização de sistemas bifásicos (sistemas liquido-liquido, onde o solvente de extração é imiscível com o combustível) deve-se prestar atenção a diversos fatores: utilizar temperaturas não superiores ao ponto de ebulição do solvente de extração (utilizou-se 50 e 70 °C com agitação contínua); observar se o catalisador é homogéneo ou heterogéneo (se o catalisador dissolve na fase de extração é homogéneo, ou não, é heterogéneo); para analisar a eficiência de dessulfurização catalítica, apenas uma

alíquota deve ser retirada da fase do óleo modelo adicionando-se depois uma quantidade de padrão interno, 20 μL de tetradecano), as alíquotas foram retiradas periodicamente, sendo a primeira logo após 10 minutos da adição do OM (fase de extração inicial, onde se quantifica a capacidade do solvente de extração na remoção dos compostos de enxofre da fase do OM). Após os 10 minutos de extração inicial, os compostos de enxofre encontram um ponto de equilíbrio entre a fase do OM e o solvente de extração, e a remoção de mais compostos do OM não aumenta. A remoção de mais compostos de enxofre só é conseguida através da catalise oxidativa, a qual é iniciada após a adição do agente de oxidação (H_2O_2 , responsável pela oxidação dos compostos de enxofre presentes no OM para sulfonas e/ou sulfóxidos ao longo do tempo)[10].

3.2.1 - Dessulfurização oxidativa com o PW_{11}

O POM PW_{11} foi testado como catalisador para a dessulfurização do OM contendo os vários compostos de enxofre (500 ppm de S de DBT, 1-BT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT) a 70 °C, e utilizando 50 μL de H_2O_2 oxidante (adicionado 10 minutos após a extração inicial). A reação foi monitorizada ao longo de seis horas, retirando-se alíquotas da fase do OM aos 0, 10, 20, 40, 70, 100, 130, 190, 250, 310 e 370 minutos. O POM PW_{11} foi testado em sistema monofásico (sem utilização de solvente de extração), e em sistema bifásico, testando-se como solventes de extração o acetonitrilo (CH_3CN), e o líquido iónico [BMIM]PF₆. Os resultados obtidos são apresentados na figura 3.4.

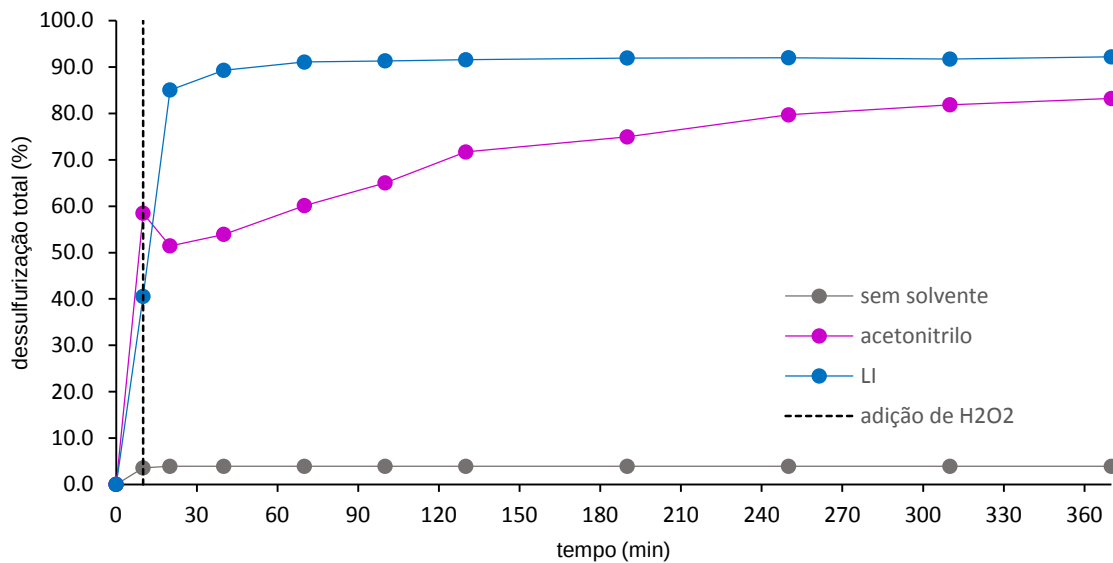


Figura 3.4. Perfil de dessulfurização do OM catalisada por PW_{11} na ausência de solvente de extração (sistema monofásico, cinzento) e na presença de solvente de extração acetonitrilo (rosa) e líquido iónico (azul), com 50 μL de H_2O_2 e 70 $^\circ\text{C}$.

De acordo com os resultados observados na figura 3.4 conclui-se que o catalisador PW_{11} em sistema monofásico não promoveu a oxidação das espécies refratárias de enxofre presentes no OM e, como tal, este catalisador não é adequado para sistemas monofásicos de ODS. Observa-se que na presença de líquido iónico $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, o catalisador PW_{11} apresenta uma percentagem de dessulfurização total de $\sim 90\%$ ao fim de meia hora após a adição do agente oxidante. Em contrapartida, na presença do solvente de extração acetonitrilo, nestas condições experimentais, só se atinge uma percentagem de dessulfurização de $\sim 80\%$ ao fim de cinco horas. É importante notar que a adição do agente oxidante (10 minutos após o início do processo de dessulfurização) observa-se uma diminuição na percentagem de dessulfurização total dos compostos de enxofre, o que é devido à libertação de água no meio reacional proveniente do peróxido de hidrogénio. Assim, após a adição do H_2O_2 aquoso (30 %), ocorre um reequilíbrio dos compostos de enxofre distribuídos entre a fase do OM e do acetonitrilo.

Assim, conclui-se que para o catalisador PW_{11} , o sistema bifásico mais eficiente ocorreu na presença do líquido iónico. No entanto, sob as condições aplicadas (70 $^\circ\text{C}$, razão 1:1 OM e $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$, 100 μL de H_2O_2 (30 % aquoso) e 4 μmol de PW_{11}) não se conseguiu alcançar os 100% de eficiência. Para isso é necessário proceder à otimização do sistema, para possivelmente ocorrer uma dessulfurização total dos

compostos de enxofre presentes no OM. Para tal, alterou-se a quantidade de agente oxidante adicionada ao sistema bifásico, figura 3.5.

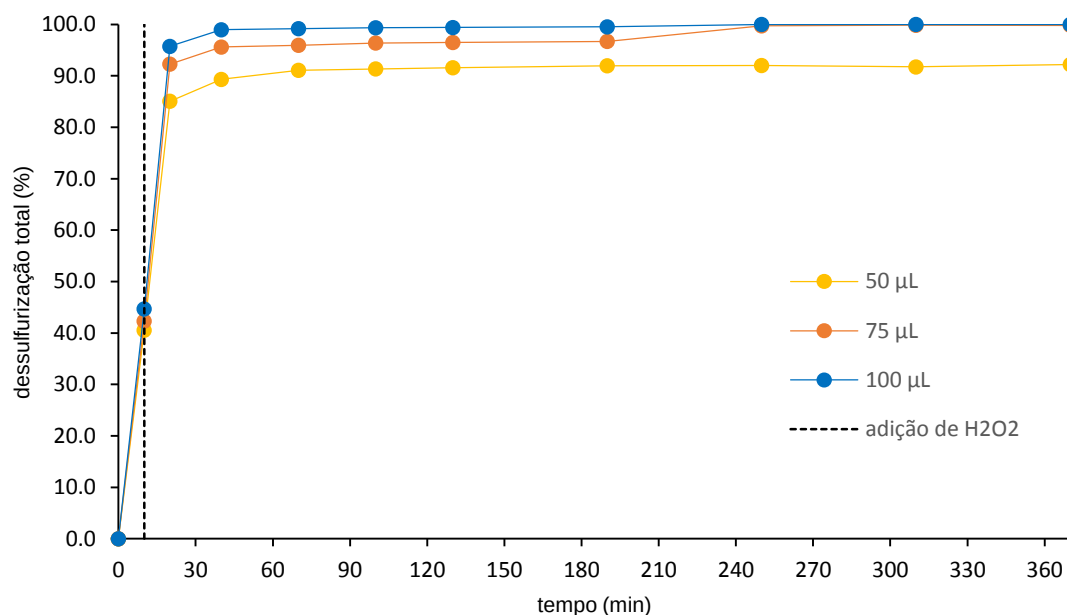


Figura 3.5. Perfil de dessulfurização total catalisado por PW_{11} na presença de líquido iónico ([BMIM]PF₆), com adição de 50 μL de H_2O_2 (amarelo), 75 μL de H_2O_2 (laranja) e 100 μL de H_2O_2 (azul), a 70 °C.

Na figura 3.5 observa-se a percentagem de dessulfurização total para o sistema catalisado por PW_{11} , utilizando-se o LI [BMIM]PF₆ como solvente de extração, e quantidades crescentes de agente oxidante H_2O_2 (50 μL , 75 μL e 100 μL). Pode concluir-se que é necessário ter pelo menos 75 μL de agente oxidante no sistema para se obter dessulfurização total (100 %) dos quatro compostos de enxofre presentes no OM (1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT), e esta só ocorre ao fim de quatro horas após a adição de 75 μL H_2O_2 (99,7 %), mas ocorre ao fim de 1 hora após a adição de 100 μL de H_2O_2 (99,3 % ao fim de 2 horas). Considera-se então que este sistema se encontra otimizado, quanto à quantidade de agente oxidante a utilizar, quando se usa 100 μL de H_2O_2 , a 70 °C e ao fim de 2 horas ocorre dessulfurização do OM próxima do total em LI. Atendendo a estas condições experimentais, segue-se para a próxima etapa, a recuperação e reciclagem do catalisador PW_{11} , o qual mostrou não ser solúvel no sistema em estudo (figura 3.6).

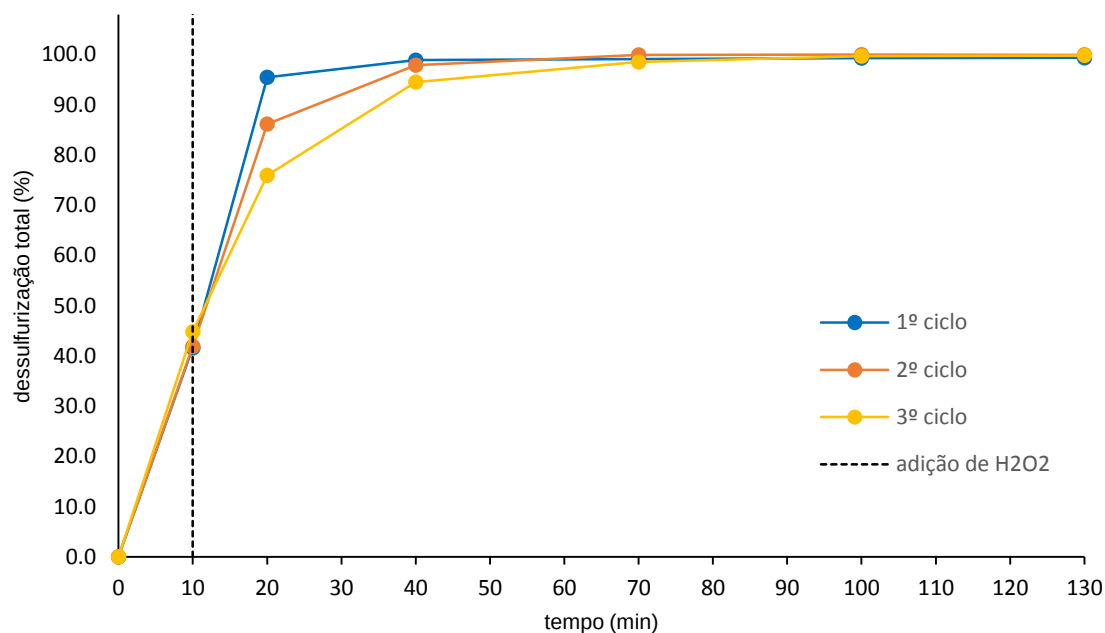


Figura 3.6. Perfil de dessulfurização total catalisada por PW_{11} , realizada por ciclos consecutivos, na presença de líquido iónico ([BMIM]PF₆) com adição de 100 μ L de H₂O₂: no 1º ciclo (azul), num 2º ciclo (laranja) e num 3º ciclo (amarelo), a 70 °C.

Na análise do desempenho catalítico do catalisador em ciclos sucessivos é necessário recuperar o catalisador sólido numa primeira instância, ao fim da reação. Uma vez que o catalisador é heterogéneo (não dissolve na fase do OM e de extração) é de fácil recuperação. Esta recuperação é conseguida através da separação da fase do OM, e posterior adição de acetonitrilo à fase do solvente de extração (com o catalisador heterogéneo) (miscível no LI), numa centrífuga (a 13000 rpm), seguida de decantação e secagem num exsiccador para nova utilização em ciclos sucessivos. Durante a recuperação do catalisador ocorrem pequenas perdas do mesmo, sendo necessário nova pesagem da quantidade de catalisador recuperado disponível para os ciclos reacionais sucessivos, de modo a ajustar os parâmetros experimentais e manter as condições iniciais. Na figura 3.6 observa-se que apesar de haver uma diminuição da percentagem de dessulfurização total durante a primeira meia hora após a adição do agente oxidante (98,9 %, 97,9 %, e 94,5 %, ao fim do 1º, 2º e 3º ciclos, respetivamente), o que indica que o catalisador pode ter sofrido uma perda de atividade catalítica não significativa em ciclos sucessivos. Ao fim de 1 hora obtém-se uma dessulfurização total para os 3 ciclos, permitindo corroborar que a perda de atividade catalítica do catalisador PW_{11} não é significativa para os três primeiros ciclos.

Para os sistemas com LI:OM (1:1), 70 °C, 100 μ L de H₂O₂ e catalisador PW_{11} (4 μ mol) consegue-se obter dessulfurização total até 3 ciclos sucessivos, após duas horas de reação oxidativa. A eficiência de dessulfurização oxidativa de cada um dos

compostos de enxofre, ou seja, a sua maior ou menor facilidade de oxidação foi individualmente analisada, e os resultados são apresentados na figura 3.7.

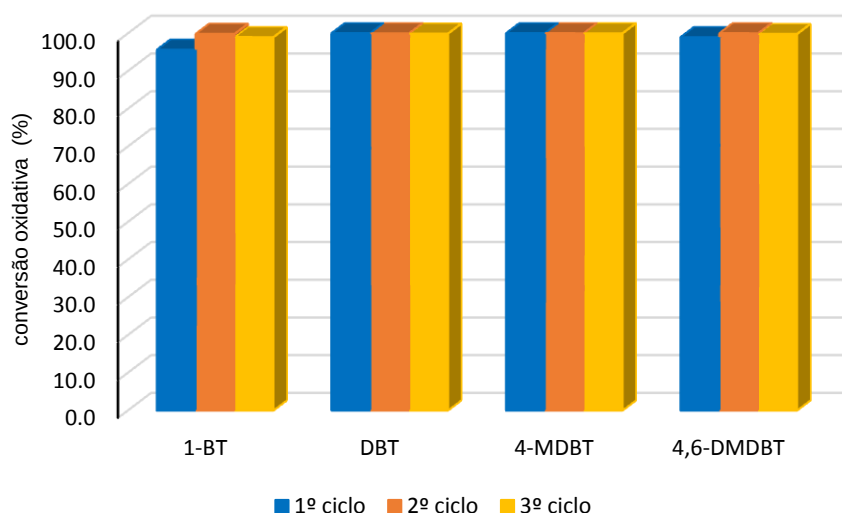


Figura 3.7. Taxa de conversão oxidativa dos compostos de enxofre presentes no OM, obtidos ao fim de 2 horas, catalisada por PW_{11} , utilizando-se LI [BMIM]PF₆ como solvente de extração, com adição de 100 μ L de H₂O₂, a 70 °C no 1º ciclo (azul), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo).

A figura 3.7 permite determinar que não há diferenças significativas quanto à taxa de conversão catalítica dos compostos de enxofre presentes no OM, ao fim de 2 horas de reação. Contudo, pode-se identificar que para o 1-BT ocorre o maior aumento na taxa de conversão, de 95,6 % no final do 1º ciclo, e 99,8 % e 99,0 % no final do segundo e terceiro ciclo respetivamente. Isto permite concluir que não há perda da capacidade catalítica do catalisador PW_{11} durante os ciclos de reciclagem, bem como até ocorre um aumento de conversão para certos compostos (o 4,6-MDBT também aumenta de 99,0 % no final do primeiro ciclo para 100 % e 99,8 % no final do segundo e terceiro ciclo, respetivamente). Em conclusão, o catalisador PW_{11} permite converter totalmente os 500 ppm de cada um dos compostos de enxofre presentes no OM, embora alguns dos compostos de enxofre sejam dessulfurizados mais rapidamente que outros. Nomeadamente, a ordem em que são facilmente oxidados os compostos de enxofre em sulfonas/sulfóxidos é a seguinte: DBT > 4-MDBT > 4,6-DMDBT > 1-BT, ou seja, o aumento do número de cadeias metil ligadas ao dibenzotiofeno dificulta a conversão oxidativa em sulfonas/sulfóxidos, e para o 1-BT a presença de apenas um anel de benzeno torna o composto mais estável, e por isso mais difícil de oxidar.

3.2.2 - Dessulfurização oxidativa com o catalisador ODAPW₁₁

Recorrendo ao sistema previamente otimizado: 70 °C, 100 µL de H₂O₂ (adicionado 10 minutos após o início da reação), 4 µmol de catalisador monolacunar, testou-se a eficiência catalítica do ODAPW₁₁, monitorizando a reação ao longo de duas horas após a adição de agente oxidante. Inicialmente testou-se o POM ODAPW₁₁ em sistema monofásico, e posteriormente em sistema bifásico, utilizando-se o acetonitrilo (CH₃CN) e o líquido iónico ([BMIM]PF₆) como solventes de extração. Os resultados estão apresentados na figura 3.8.

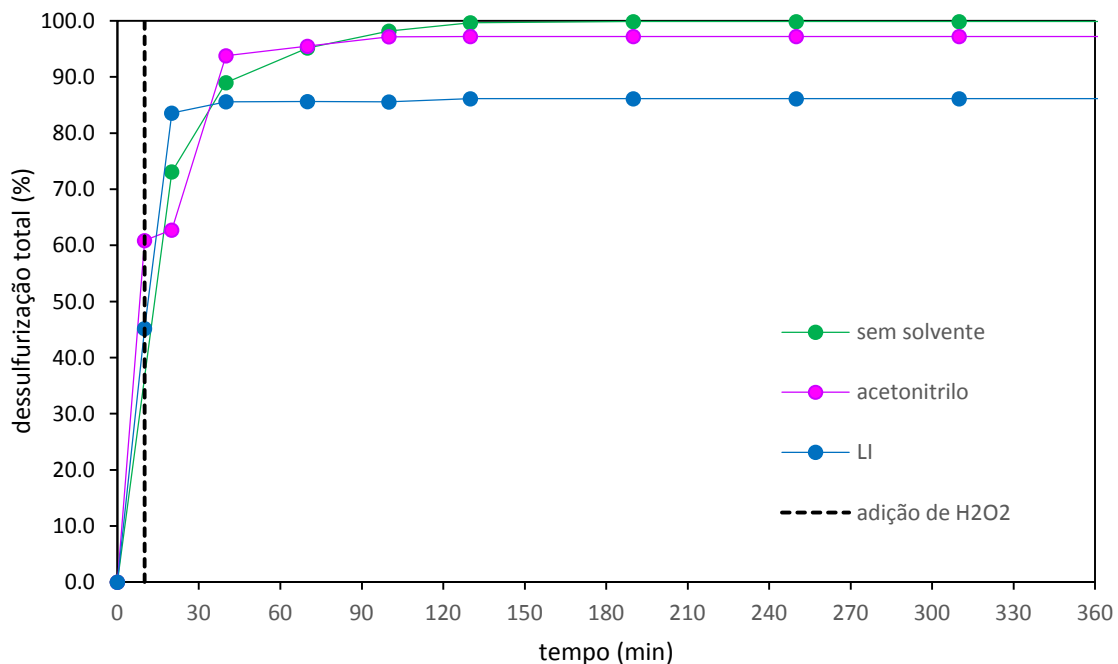


Figura 3.8. Perfil de dessulfurização do OM, utilizando-se o catalisador ODAPW₁₁ na ausência de solvente de extração (verde), e na presença de solvente de extração: acetonitrilo (rosa) e líquido iónico [BMIM]PF₆ (azul), a 70 °C e utilizando 100 µL de H₂O₂ como oxidante.

Ao contrário do catalisador PW₁₁, o ODAPW₁₁ apresenta uma elevada eficiência catalítica quando utilizado no sistema monofásico, comparativamente com a sua utilização em sistema bifásico, com acetonitrilo e líquido iónico ([BMIM]PF₆) como solventes de extração. Este comportamento pode ser devido à maior afinidade do catião ODA⁺ com a fase do OM, quando comparado com o mesmo POM monolacunar com o catião K⁺. Na ausência de solvente de extração obtém-se uma percentagem de dessulfurização total na ordem dos 99,7 % ao fim de duas horas após a adição de agente oxidante. Enquanto que no sistema bifásico, com o solvente de extração acetonitrilo só se atinge 97,2 % e 86,1 % para o [BMIM]PF₆ ao fim do mesmo tempo reacional. Após este tempo não se verificam alterações significativas na percentagem

de dessulfurização total até ao final das seis horas de reação (após adição de H_2O_2). Na presença de qualquer um dos dois solventes de extração utilizados observa-se uma diminuição temporária na percentagem de dessulfurização total alguns minutos após a adição do agente oxidante devido à percentagem de água incorporadas no sistema proveniente do oxidante aquoso.

Para o ODAPW₁₁ o meio catalítico mais eficiente é o monofásico, permite também prevenir gastos derivados da utilização de solventes de extração, sendo assim um sistema mais sustentável e economicamente viável. Assim, será neste sistema monofásico que se efetuará o estudo de reciclagem do catalisador ODAPW₁₁, figura 3.9.

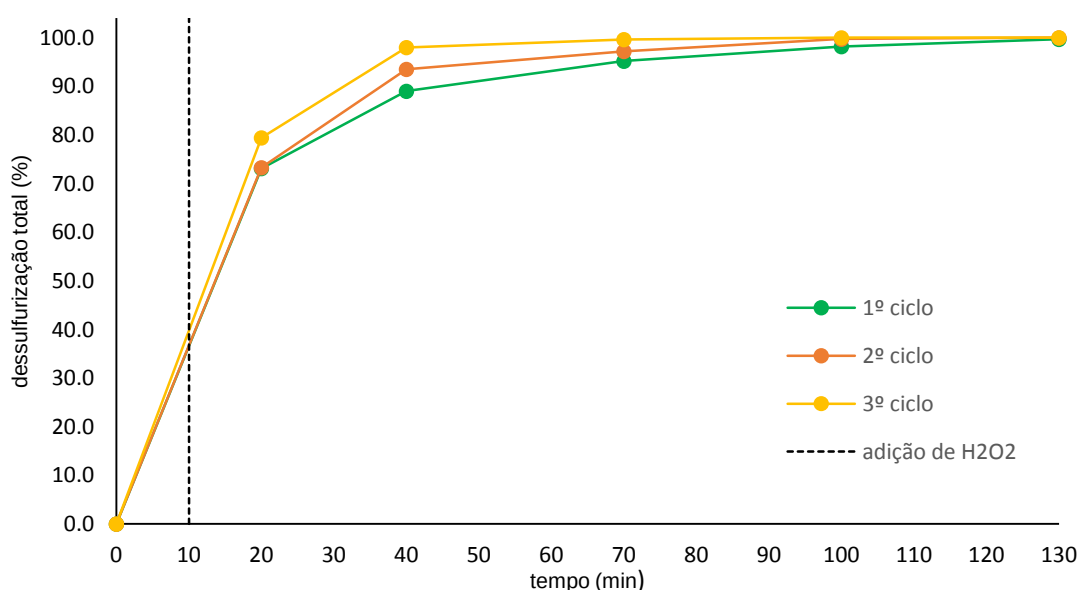


Figura 3.9. Perfil de dessulfurização do OM, catalisado por ODAPW₁₁ (4 μ mol) durante três ciclos consecutivos, na ausência de solvente de extração com adição de 100 μ L de H_2O_2 , a 70 °C: no 1º ciclo (verde), num 2º ciclo (laranja) e num 3º ciclo (amarelo).

Para recuperar o catalisador heterogéneo ODAPW₁₁ em sistema monofásico, no final de cada ciclo, efetuou-se a lavagem do óleo modelo (que contém o catalisador sólido) com acetato de etilo numa centrífuga, decantou-se e colocou-se a secar numa pistola de secagem e posteriormente no exsiccador. Nos ciclos seguintes consecutivos, pesou-se a massa de catalisador obtida e ajustou-se os parâmetros conforme necessário de modo a manter as mesmas condições experimentais entre ciclos. Observa-se na figura 3.9 que independentemente do ciclo é possível obter uma percentagem de dessulfurização total na ordem dos 100 % e, para além de não ocorrer perda da atividade catalítica do catalisador, este demonstrou um aumento da sua capacidade catalítica durante a primeira hora de reação (após adição do peróxido

de hidrogénio), mas após as duas horas de reação conseguiu-se obter uma dessulfurização total para os três ciclos consecutivos. Outro parâmetro que foi igualmente analisado foi a diminuição da quantidade de oxidante H_2O_2 , realizando-se a reação de dessulfurização também com 40 μL de H_2O_2 . Neste caso a reação de dessulfurização mostrou também ser completa ao fim de 2 horas de reação, figura 3.10.

A figura 3.10 apresenta a eficiência de dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre no OM. É possível observar que as diferenças na taxa de conversão dos compostos de enxofre, em sistema monofásico, catalisado por ODAPW_{11} , são insignificantes ao fim das duas horas de reação de qualquer um dos três ciclos sucessivos.

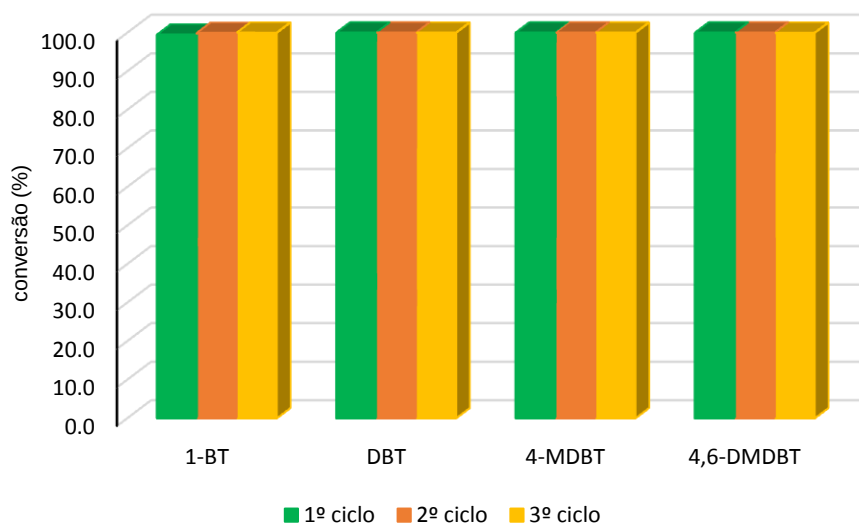


Figura 3.10. Taxa de conversão dos compostos de enxofre presentes no OM ao fim de 2 horas de dessulfurização catalisada por ODAPW_{11} (4 μmol), em $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ com adição de 40 μL de H_2O_2 , no 1º ciclo (verde), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo), a 70 °C.

Para o sistema monofásico catalisado por ODAPW_{11} foi possível verificar que os 500 ppm de cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo são totalmente convertidos em sulfonas/sulfóxidos ao fim de duas horas de reação. Entre os vários compostos, observou-se mais uma vez que o 1-BT é o que demora mais tempo a ser totalmente oxidado, seguido pelo 4,6-DMDBT, 4-MDBT e DBT que são totalmente oxidados ao fim do mesmo tempo de reação.

3.2.3 - Influência do catião no desempenho catalítico do monolacunar

Para os POMs sintetizados PW_{11} e $ODAPW_{11}$, observou-se que o primeiro tem atividade catalítica melhor e mais relevante quando se utiliza o líquido iónico $[BMIM]PF_6$ como solvente de extração; enquanto que o segundo catalisador apresenta melhor atividade catalítica em sistema monofásico (sem o uso do solvente de extração). Assim, na figura 3.11 apresentam-se estas duas condições catalíticas a fim de se comparar o desempenho catalítico de PW_{11} e $ODAPW_{11}$.

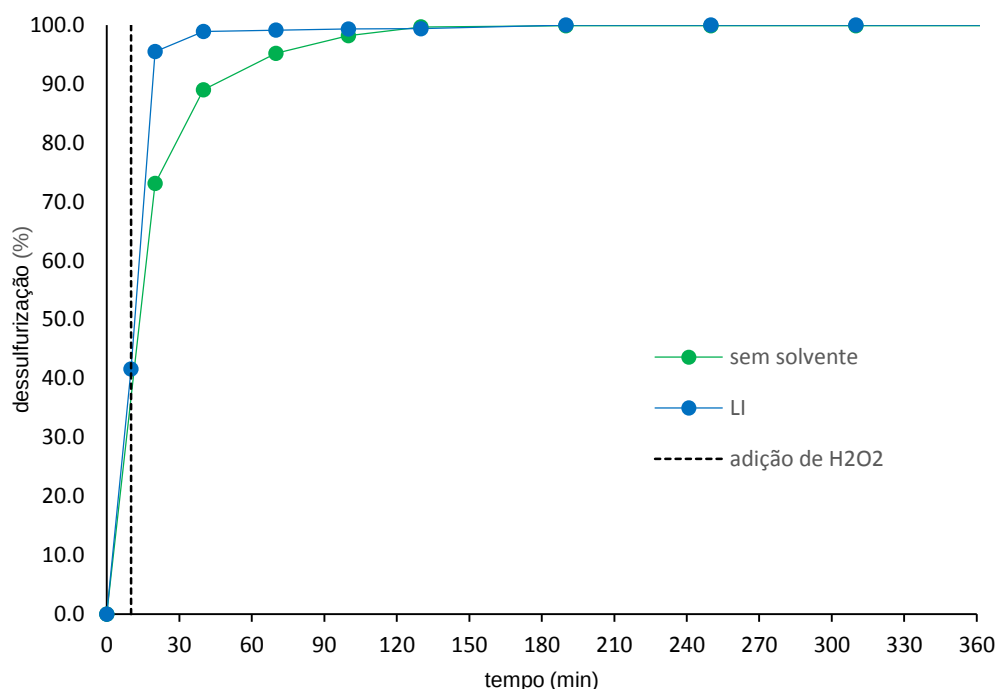


Figura 3.11. Perfil de dessulfurização do OM realizada a 70 °C, catalisada com o PW_{11} em $[BMIM]PF_6$, na presença de 100 μ L de H_2O_2 (azul), e $ODAPW_{11}$ em sistema monofásico com 40 μ L de H_2O_2 (verde).

O catalisador PW_{11} utilizado em sistema bifásico com $[BMIM]PF_6$ permitiu alcançar uma dessulfurização total dos compostos de enxofre mais rápida do que o catalisador $ODAPW_{11}$ em sistema bifásico. A figura 3.11 demonstra que após uma hora da adição do agente oxidante, a oxidação de todos os compostos de enxofre estava praticamente completa (99 %) na presença de PW_{11} . Enquanto, que a mesma eficiência de dessulfurização só foi alcançada ao fim de duas horas após a adição do oxidante com o $ODAPW_{11}$. No entanto, neste último caso utilizou-se apenas 2/5 da quantidade de agente oxidante, comparativamente ao sistema com o PW_{11} em $[BMIM]PF_6$. Por conseguinte, a utilização de $ODAPW_{11}$ em sistema monofásico será menos dispendioso e mais sustentável, uma vez que não há necessidade de utilizar

tanto agente oxidante, nem um LI como solvente de extração durante o processo catalítico.

3.2.4 - Teste de lixiviação do ODAPW₁₁

O teste de lixiviação serve para confirmar a heterogeneidade de um catalisador sólido. Assim, após a remoção do catalisador sólido do sistema catalítico, deixará de ocorrer dessulfurização se o catalisador for verdadeiramente heterogéneo; isto é, se não ficaram em solução espécies cataliticamente ativas que promovam a oxidação dos compostos de enxofre em sulfonas e sulfóxidos.

Entre as reações catalíticas realizadas previamente, a natureza do carácter heterogéneo do catalisador que apresenta maior dúvida, será o ODAPW₁₁, quando utilizado no sistema bifásico com acetonitrilo. A presença de ODAPW₁₁ foi analisada na fase do óleo modelo por ³¹P RMN, e esta não foi detetada. Para além disso, o acetonitrilo é um solvente orgânico menos polar que o [BMIM]PF₆. Assim, prevê-se que o ODAPW₁₁ com um contra-catião com cadeia longa de átomos de carbono possa ter uma maior afinidade e solubilidade em solventes orgânicos menos polares, como o acetonitrilo. No caso do PW₁₁, a sua reciclagem não originou perda de atividade catalítica (figura 3.6), o que indica a sua não solubilidade em sistemas de dessulfurização oxidativa bifásicos com solventes polares como o [BMIM]PF₆. Assim, um dos testes de lixiviação a estudar no âmbito deste trabalho será com o ODAPW₁₁ em sistema bifásico com acetonitrilo.

Para realizar este teste, manteve-se as mesmas condições experimentais que anteriormente, mas após 5 minutos da adição do agente oxidante, remove-se o catalisador sólido por filtração. A figura 3.12 apresenta a comparação de um ciclo de dessulfurização com o catalisador ODAPW₁₁ sempre presente em reação, e quando o mesmo é removido após 5 minutos da adição do agente oxidante H₂O₂.

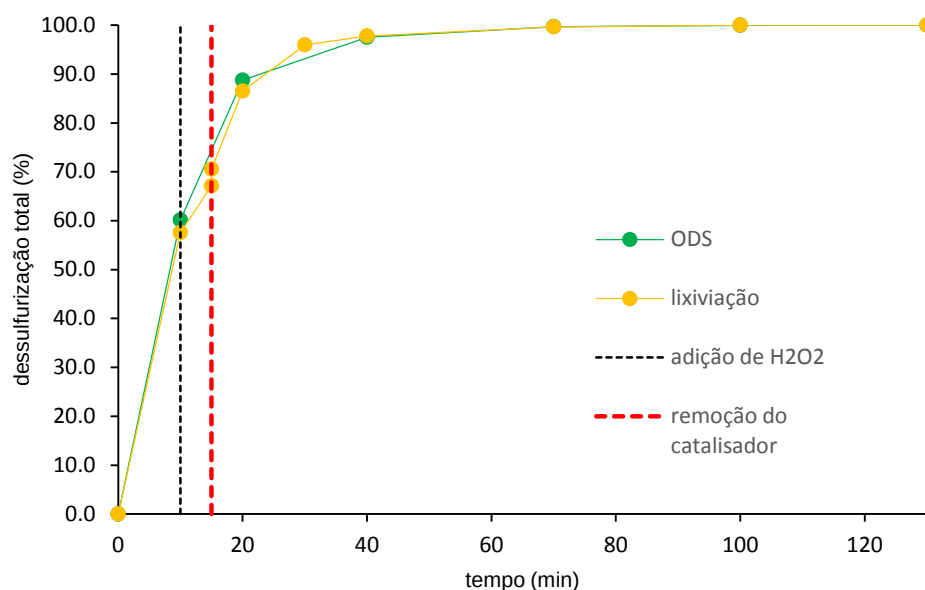


Figura 3.12. Perfil de dessulfurização total do OM a 70 °C, retirando-se o catalisador sólido ODAPW₁₁ ao fim de 5 minutos da adição do agente oxidante (lixiviação, laranja), e quando o mesmo permanece na reação durante 2 horas (ODS, verde), utilizando o sistema bifásico com acetoneitrilo e 100 µL de oxidante H₂O₂, a 70 °C.

Antes da remoção do catalisador já se observa uma percentagem, de dessulfurização na ordem dos 68 % (o que já é muito elevado), e após a remoção do catalisador sólido, a percentagem de dessulfurização total deveria não aumentar mais se o catalisador fosse de facto heterogéneo neste sistema. No entanto, o que se observou foi que o perfil da reação de lixiviação é muito semelhante ao perfil da reação sempre com a presença de catalisador. Este resultado serviu para perceber que o ODAPW₁₁ se apresenta parcialmente dissolvido na fase do solvente de extração e por isso não pode ser considerado um catalisador heterogéneo. De facto, a parte deste catalisador que contribuiu para a reação catalítica de dessulfurização será a parte do ODAPW₁₁ parcialmente dissolvido na fase do acetoneitrilo.

3.2.5 - Aplicação do catalisador ODAPW₁₁ em amostra de gasóleo bruto

Atendendo à atividade catalítica observada para os catalisadores monolacunares preparados, concluiu-se que a utilização do catalisador ODAPW₁₁ em sistema monofásico é o mais viável para possível futura aplicação na indústria. Assim, utilizou-se este último para a dessulfurização de um gasóleo real fornecido pela empresa Galp.

As amostras de gasóleo bruto contêm 2300 ppm em compostos de enxofre e, inicialmente efetuou-se dessulfurização extrativa com diversos solventes de extração (durante 30 e 60 minutos), de modo a encontrar-se o solvente mais viável e eficiente a utilizar para um possível pré-tratamento extrativo, testado à temperatura ambiente. Os testes de dessulfurização extrativa com os vários solventes efetuaram-se com 20 mL de gasóleo bruto (de cor laranja-escuro acastanhado) e 20 mL de acetonitrilo (incolor), DMF (incolor) ou Metanol (incolor). O isopropanol é miscível com o gasóleo real pelo que não é adequado a ser utilizado para a remoção de compostos de enxofre da amostra. O acetonitrilo (ensaio FCUP 59 e 60) e o metanol (ensaio FCUP 63 e 64) possuem densidade menor (fase de cima) que o gasóleo bruto (fase de baixo). Ao fim de 30 e 60 minutos de agitação, a amostra de gasóleo bruto ainda continuou com a coloração castanho como inicialmente, o que indicaria que não ocorreu uma elevada dessulfurização extrativa. Quando se utiliza o DMF (ensaio FCUP 61 e 62) como solvente de extração, este é mais denso que o gasóleo bruto, e nota-se claramente que a amostra de gasóleo bruto possui uma cor menos carregada que o castanho inicial (amarela acastanhada), o que é indicativo que provavelmente ocorreu uma maior dessulfurização extrativa. Em apenas 30 ou 60 minutos com o DMF, este inicialmente incolor, tornou-se mais escuro que a amostra original de gasóleo, indicando que este solvente foi capaz de extrair uma quantidade significativa de compostos de enxofre da amostra de gasóleo bruto. A tabela 3.5 apresenta os resultados para quantidade de enxofre presente nas amostras de gasóleo após dessulfurização extrativa para os vários solventes utilizados.

Tabela 3.5. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização extrativa com vários solventes e vários tempos de agitação à temperatura ambiente. Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 8754).

Amostra	Teor em enxofre ppm (m/m)	Eficiência de dessulfurização extrativa (%)
FCUP 59, CH ₃ CN, 30'	2010	12,6
FCUP 60, CH ₃ CN, 60'	2050	10,9
FCUP 61, DMF, 30'	1180	48,7
FCUP 62, DMF, 60'	1300	43,5
FCUP 63, CH ₃ OH, 30'	2080	9,6
FCUP 64, CH ₃ OH, 60'	2090	9,1

Uma vez que a dessulfurização extrativa realizada com o acetonitrilo e o metanol não consegue ser superior ao 12,6 % alcançados com o acetonitrilo, o DMF é

sem dúvida o solvente com maior capacidade extrativa, conseguindo extrair cerca de metade da quantidade de enxofre presente na amostra de gasóleo. Assim, outros testes de dessulfurização extrativa foram realizados com este gasóleo e o DMF; nomeadamente, aumentando a temperatura e variando a razão gasóleo/DMF. Os testes foram realizados durante 30 minutos a 50 °C com a razão gasóleo:DMF 1:1 (FCUP 69) e 4:1 (FCUP 70); a 70 °C 1:1 (FCUP 71) e 4:1 (FCUP 72). Por fim utilizou-se ainda o [BMIM]PF₆ (LI) como solvente de extração para gasóleo:LI 1:1 a 70 °C (FCUP 73). Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 3.6 e figura 3.13.

Tabela 3.6. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização extrativa com DMF (apenas um ensaio com LI, FCUP 73) com várias razões gasóleo:DMF e várias temperaturas. Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 8754).

Amostra Gasóleo:DMF, 30'	Teor de enxofre ppm (m/m)	Eficiência de dessulfurização extrativa (%)
FCUP 69, 1:1, 50 °C	1160	49,5
FCUP 70, 4:1, 50 °C	1690	26,5
FCUP 71, 1:1, 70 °C	1240	46,1
FCUP 72, 4:1, 70 °C	1440	37,4
FCUP 73, 1:1, LI, 70 °C *	497	78,4

*método ISO 20846



Figura 3.13. Amostras 69-72 obtidas após tratamento do gasóleo com DMF em diferentes proporções e com LI (amostra 73).

A tabela 3.6 permite concluir que nas razões de 1:1 se obteve melhor dessulfurização extrativa do que com a razão 4:1, isto a 50 e 70 °C utilizando-se o DMF como solvente de extração. Comparando-se as duas temperaturas utilizadas verificamos que não há diferenças significativas (em média diferença é de 3,4 %). Assim, as condições mais sustentáveis serão a extração que usa 50 °C ao invés de 70

°C. Utilizando-se o [BMIM]PF₆ como solvente de extração, com a razão gasóleo:LI 1:1 a 70 °C, verificou-se um aumento significativo na eficiência de extração para 78,4 %. De notar que o líquido iónico, ([BMIM]PF₆), de facto possui uma taxa de dessulfurização extrativa significativamente melhor do que o DMF. O LI é um solvente “verde”, o que o torna muito promissor para este tipo de pré-tratamento, mas a sua aplicabilidade na indústria necessita de maior exploração futura de forma a torná-lo viável e mais rentável, uma vez que é bastante dispendioso se usado à escala laboratorial.

A componente da dessulfurização oxidativa com o gasóleo (3 mL) foi estudada com o catalisador ODAPW₁₁ em sistema monofásico, adicionando-se apenas 300 µL de H₂O₂ oxidante, e mantendo as condições anteriormente utilizadas com o OM. Assim, realizou-se a reação de dessulfurização oxidativa durante 2 horas e no final os 3 mL de gasóleo tratado foi lavado de várias formas: na centrífuga, adicionou-se uma mistura de água/etanol 50:50 durante 10 minutos (ensaio FCUP 79); numa outra vez o gasóleo tratado foi lavado durante 30 minutos com a mesma mistura (ensaio FCUP 81). Procedeu-se da mesma forma para limpar o gasóleo tratado que os dois procedimentos anteriores, mas deixou-se a reação catalítica de oxidação ocorrer durante 4 horas, em vez de as 2 horas anteriores: (lavagem de 10 minutos, FCUP 80 e lavagem de 30 minutos, FCUP 82). É importante referir que o catalisador inicialmente branco apresentou cor castanha após a reação de catálise.

O gasóleo bruto submetido a um pré-tratamento em DMF 1:1 (~ 1240 ppm de S), 70 °C e durante 30 minutos é também testado nos mesmos sistemas que os acima referidos. Assim, 3 mL de amostra de gasóleo com pré-tratamento em DMF sofreu dessulfurização oxidativa catalisada por ODAPW₁₁ e utilizando-se 300 µL de H₂O₂. Após duas horas de reação catalítica, o gasóleo tratado foi lavado numa centrífuga com água/etanol 50:50 durante 10 minutos (FCUP 89). Noutra reação paralela, lavou-se o gasóleo oxidado durante duas horas com a mesma mistura água/etanol 50:50 durante 30 minutos (FCUP 91).

Procedeu-se às mesmas lavagens do gasóleo tratado por oxidação, mas submetendo o mesmo a 4 horas em vez de 2 horas de oxidação catalítica: lavagem de 10 minutos, FCUP 90 e lavagem de 30 minutos, FCUP 92).

Tabela 3.7. Quantidade de enxofre presente no gasóleo bruto após tratamento por dessulfurização oxidativa com o catalisador ODAPW₁₁, em condições monofásicas, com adição de 300 µL de H₂O₂, a 50 °C. Gasóleo bruto (amostras 79-82) e gasóleo com pré-tratamento em DMF (amostras 89-92). Determinação de enxofre realizada por fluorescência de raio X (método ISO 20846).

Amostra	Teor de enxofre ppm (m/m)	Eficiência de dessulfurização extrativa (%)
FCUP 79, 2h	531	76,9
FCUP 80, 4h	276	88,0
FCUP 81, 2h	572	75,1
FCUP 82, 4h	343	85,1
FCUP 89, 2h	505	78,0
FCUP 90, 4h	240	89,6
FCUP 91, 2h	442	80,8
FCUP 92, 4h	258	88,8

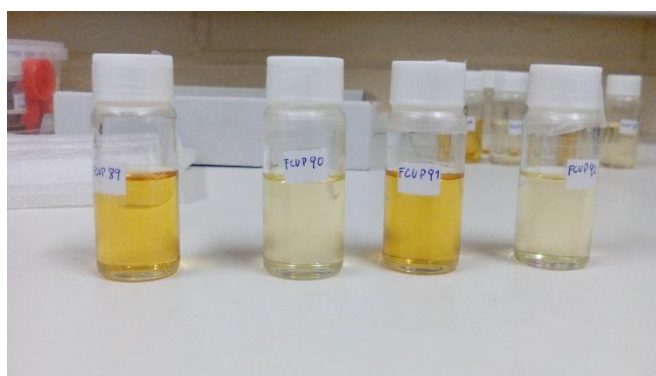


Figura 3.14. Amostras 89-92 obtidas após ODS com ODAPW₁₁ utilizando gasóleo com pré-tratamento em DMF.

De acordo com a figura 3.14 e a tabela 3.7 podemos observar que para as amostras de gasóleo bruto (2300 ppm de enxofre) tratadas por dessulfurização oxidativa com a adição do catalisador ODAPW₁₁ obtiveram-se amostras de gasóleo tratado (FCUP 79 e 81) com menos 76,9 e 75,1 % ppm de S que o inicial. Ao fim de quatro horas de oxidação catalítica foi possível obter menos 88,0 e 85,1 %, da quantidade de enxofre presente na amostra de gasóleo bruto ao fim de quatro horas (FCUP 80 e 82). O tratamento da amostra de gasóleo bruto, no sistema ODS descrito, durante mais 2 horas (para um total de 4 horas) aumenta a dessulfurização apenas em mais 11,1 e 10,0 %.

Atendendo à tabela 3.7 e sabendo-se que a amostra de gasóleo sofreu um pré-tratamento extrativo com DMF durante meia hora a 70 °C e esse pré-tratamento baixou o teor de enxofre presente na amostra de gasóleo de 2300 ppm para uma

média de 1240 ppm (46.1 % de eficiência de dessulfurização extrativa), identifica-se que o catalisador ODAPW₁₁ conseguiu melhor a dessulfurização via catalise oxidativa para 78,0 % (aumento de 31,9 %), ao fim de duas horas (FCUP 89) e em 89.6 % (aumento de 43,5 %), ao fim de quatro horas (FCUP 90).

Conclui-se ainda, que em percentagem de teor de enxofre ocorre sempre uma maior dessulfurização no sistema quando a lavagem com 50/50 de água:etanol foi de 30 minutos ao invés de 10 minutos. Todavia, ao contrário do que seria de esperar, não se observam diferenças significativas na utilização do catalisador ODAPW₁₁ no sistema catalítico com o gasóleo bruto e com o gasóleo com pré-tratamento em DMF. Assim, torna-se possível eliminar por completo o passo referente ao pré-tratamento por dessulfurização extrativa das amostras de gasóleo bruto com DMF.

3.3 - Conclusões

Nesta parte do trabalho, apresentou-se a preparação e caracterização de dois polioxometalatos monolacunares do tipo Keggin $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$, que diferiram apenas no seu contra-catião K^+ e ODA^+ (trimetiloctadecilamónio). A caracterização destes compostos foi realizada por variadas técnicas, como espectroscopia FTIR e de Raman, termogravimetria, ^{31}P RMN e análise elementar. A informação obtida pelas várias técnicas permitiu conhecer a fórmula molecular de cada um dos compostos; $K_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 3H_2O$ e $ODA_7[PW_{11}O_{39}]\cdot 7H_2O$. Estes foram posteriormente aplicados como catalisadores para a dessulfurização de um óleo modelo contendo os compostos de enxofre mais refratários num gasóleo real; nomeadamente derivados de benzotiofenos (1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT), com um total de aproximadamente 2000 ppm de enxofre (500 ppm de cada um dos compostos). Com o óleo modelo foram realizados ensaios de otimização com cada um dos compostos e verificou-se que o PW_{11} apresentou maior eficiência catalítica num sistema bifásico, utilizando-se um líquido iónico como solvente, o $[BMIM]PF_6$. Ao contrário, o $ODAPW_{11}$ mostrou maior eficiência num sistema monofásico, ou seja, sem a presença de solvente de extração. Para ambos os sistemas utilizou-se o H_2O_2 aquoso como agente oxidante. A dessulfurização completa foi obtida ao fim de 2 horas de reação oxidativa para ambos os catalisadores. Posteriormente, os catalisadores foram reciclados por três ciclos consecutivos, mostrando não perder eficiência catalítica. Atendendo que o sistema monofásico com $ODAPW_{11}$ mostrou ser mais sustentável e economicamente mais viável, pois eliminou os gastos com o solvente de extração, este último foi utilizado para dessulfurizar um gasóleo bruto real. A amostra de gasóleo continha 2300 ppm de enxofre, e esta parte do trabalho foi realizada em colaboração com a Galp. A maior dessulfurização alcançada foi de 88,0 e 89,6 %, após reação catalítica durante 2 h e extração de compostos de enxofre oxidados durante 30 min com 50:50 de água e etanol. Importa também referir que neste estudo se identificou que o tratamento prévio do gasóleo bruto com solvente de extração é desnecessário, quando em seguida se irá proceder a dessulfurização oxidativa. Em conclusão, os compostos monolacunares de Keggin mostraram ser catalisadores eficientes para a dessulfurização de gasóleo, e o sistema catalítico a ser aplicado vai depender da natureza do seu contra-catião.

3.4 – Referências bibliográficas

1. Mirante, F., et al., *Efficient heterogeneous polyoxometalate-hybrid catalysts for the oxidative desulfurization of fuels*. Catalysis Communications, 2018. **104**: p. 1-8.
2. Zhang, Y., et al., *The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **332**(1-2): p. 59-64.
3. Rocchiccioli-Deltcheff, C., et al., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and tungsten (VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
4. Watras, M.J. and A.V. Teplyakov, *Infrared and Computational Investigation of Vanadium-Substituted Keggin [PV_nW_{12-n}O₄₀](n+ 3)-Polyoxometallic Anions*. The Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(18): p. 8928-8934.
5. Mirante, F., et al., *Solvent-Free Desulfurization System to Produce Low-Sulfur Diesel Using Hybrid Monovacant Keggin-Type Catalyst*. Molecules, 2020. **25**(21): p. 4961.
6. Rocchiccioli-Deltcheff, C., et al., *Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure*. Inorganic Chemistry, 1983. **22**(2): p. 207-216.
7. Gamelas, J.A., et al., *Investigation of the thermal decomposition of some metal-substituted Keggin tungstophosphates*. Thermochemica acta, 1999. **326**(1-2): p. 165-173.
8. Granadeiro, C.M., et al., *Monovacant polyoxometalates incorporated into MIL-101 (Cr): Novel heterogeneous catalysts for liquid phase oxidation*. Applied Catalysis A: General, 2013. **453**: p. 316-326.
9. Abdalla, Z.E.A. and B. Li, *Preparation of MCM-41 supported (Bu₄N) ⁴H₃ (PW₁₁O₃₉) catalyst and its performance in oxidative desulfurization*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200**: p. 113-121.

10. Granadeiro, C.M., et al., *Production of ultra-deep sulfur-free diesels using a sustainable catalytic system based on UiO-66 (Zr)*. Chemical communications, 2015. **51**(72): p. 13818-13821.

4. MATERIAS COMPÓSITOS

POM@MOF: PREPARAÇÃO E

APLICAÇÃO CATALÍTICA

Neste capítulo foram preparados e caracterizados os MOFs (UiO-67, MIL-140B e o $\text{Zr}_6\text{-NDC}$) e os compósitos lacunares do tipo $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{@MOF}$: $\text{PW}_{11}\text{@UiO-67}$, $\text{PW}_{11}\text{@MIL-140B}$, $\text{PW}_{11}\text{@Zr}_6\text{-NDC}$, $\text{TBAPW}_{11}\text{@UiO-67}$, $\text{TBAPW}_{11}\text{@MIL-140B}$ e $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\text{@UiO-67}$. Sendo o PW_{11} o sal de potássio previamente preparado $\text{K}_7[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (capítulo 3); e o TBAPW_{11} o composto $\text{TBA}_4\text{H}_3[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]$, preparado pela Doutora Susana Ribeiro, no mesmo grupo de investigação[1]. Para a caracterização destes materiais, utilizaram-se diversas técnicas de caracterização, como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio-X de pó (PXRD), espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (EDS).

Os materiais compósitos são materiais formados por dois ou mais componentes com características diferentes, com o intuito de obter um novo material que exiba simultaneamente as propriedades desejadas dos materiais individuais que o formam. Estes são normalmente materiais com características superiores aos materiais utilizados na sua formação. Previamente foram sintetizados polioxometalatos (POMs) lacunares de *Keggin* que demonstraram grande eficácia na remoção de compostos de enxofre nas amostras de óleo modelo e de gasóleo bruto (capítulo 3). Como tal, procedeu-se à imobilização desses mesmos POMs monolacunares em diferentes redes metalo-orgânicas (MOFs). Assim, o monolacunar $[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$ como centro ativo catalítico foi imobilizado em MOFs, os quais se comportam como suportes, para formar novos materiais catalíticos, que apresentam um conjunto de novas propriedades promissoras que permitam aumentar a eficiência do processo de dessulfurização oxidativa em estudo e a sua sustentabilidade.

4.1. Preparação e caracterização de MOFs e dos materiais compósitos

Os materiais compósitos a serem estudados foram previamente preparados de duas formas, por incorporação e por síntese *in situ*, nas redes metalo-orgânicas UiO-67 (*in situ*) e MIL-140B (incorporação). Na preparação por incorporação o polioxometalato lacunar PW_{11} previamente sintetizado (capítulo 3) foi dissolvido em água e colocado em agitação com o UiO-67, durante 4 ou 5 dias à temperatura ambiente. Com este processo pretende-se que o POM dissolvido em água incorpore no UiO-67. A escolha deste MOF foi intencionada, pois este possui poros com

dimensões suficientemente grandes para alojar o POM e também é necessário que essas cavidades porosas se encontrem acessíveis para que o POM consiga aceder e albergar-se nesses espaços[1].

Na síntese *in situ*, o TBAPW₁₁ foi dissolvido em acetonitrilo e este foi imobilizado através da preparação dos MOFs MIL-140B e UiO-67, na presença desta solução do POM, preparando-se assim o TBAPW₁₁@MIL-140B e TBAPW₁₁@UiO-67, respetivamente. Neste caso, os poros dos MOFs também necessitam de estar acessíveis, (para posteriormente ser possível interagir com a fase do óleo modelo na catálise) e de tamanho suficiente para albergar o POM. Mas neste método de síntese, o MOF não necessita de possuir “janelas” suficientemente grandes para permitir a passagem do POM completo, uma vez que o MOF será formado em redor do POM, ou seja, o MOF é preparado no local onde se encontra o POM, *in situ*. De acordo com o MOF pretendido, os reagentes e as condições das sínteses *in situ* serão diferentes. Para as sínteses *in situ* apenas se recorreu ao TBAPW₁₁ (previamente sintetizado pelo grupo de investigação[1]).

4.1.1. FTIR - Espectroscopia de infravermelho

Na figura 4.1 pode-se observar o espectro vibracional obtido para as redes metalo-orgânicas UiO-67, MIL-140B e Zr₆-NDC preparados. As bandas de vibração características para estes MOFs encontram-se compreendidas no intervalo de número de onda entre 1300 cm⁻¹ a 1900 cm⁻¹ (realçado na figura 4.1) e correspondem às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato.

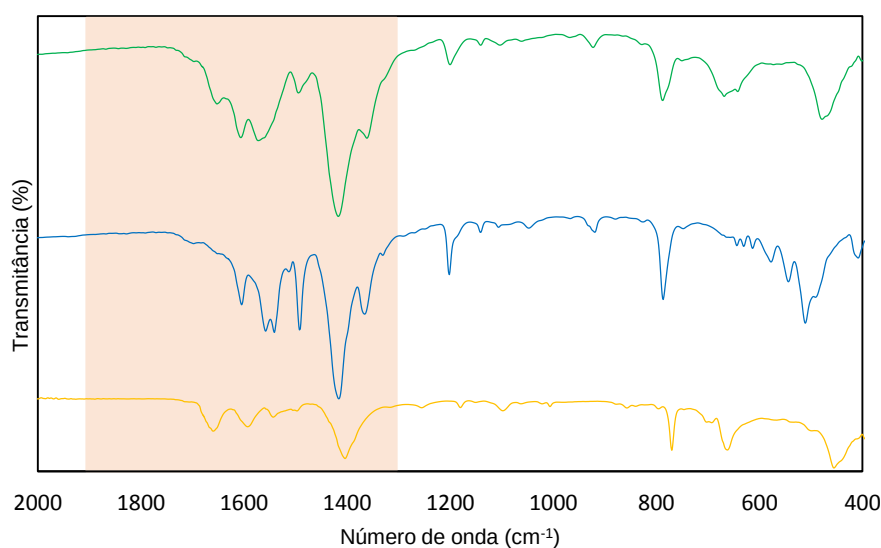


Figura 4.1. Espectros de FTIR de UiO-67 (azul), MIL-140B (laranja) e Zr₆-NDC (verde) para efeitos de comparação.

Na tabela 4.1 encontram-se identificadas as bandas de vibração identificadas para estes três diferentes MOFs, segundo os espectros obtidos e as respetivas bandas vibracionais encontradas na literatura[2-4].

Tabela 4.1. Bandas de estiramento assimétrico e estiramento simétrico para o UiO-67, MIL-140B e Zr₆-NDC.

Banda MOF	$\nu_{as}(C-O)$	$\nu_s(C-O)$
UiO-67	1660, 1594, 1542	1498, 1404
MIL-140B	1652, 1604, 1558, 1540	1492, 1415, 1365
Zr ₆ -NDC	1652, 1606, 1571, 1560	1492, 1417, 1316

Após imobilização dos POMs monolacunares PW₁₁ e TBAPW₁₁ e do composto de Keggin H₃[PW₁₂O₄₀] (PW₁₂) no MOF UiO-67 (PW₁₁@UiO-67, TBAPW₁₁@UiO-67 e PW₁₂@UiO-67), procedeu-se à caracterização dos materiais compósitos formados para verificar se a sua preparação foi bem sucedida. Na figura 4.2 representam-se os espectros de FTIR, com os intervalos referentes às bandas vibracionais características ao UiO-67 (realçado a verde-claro) e aos POMs (realçado a laranja-claro).

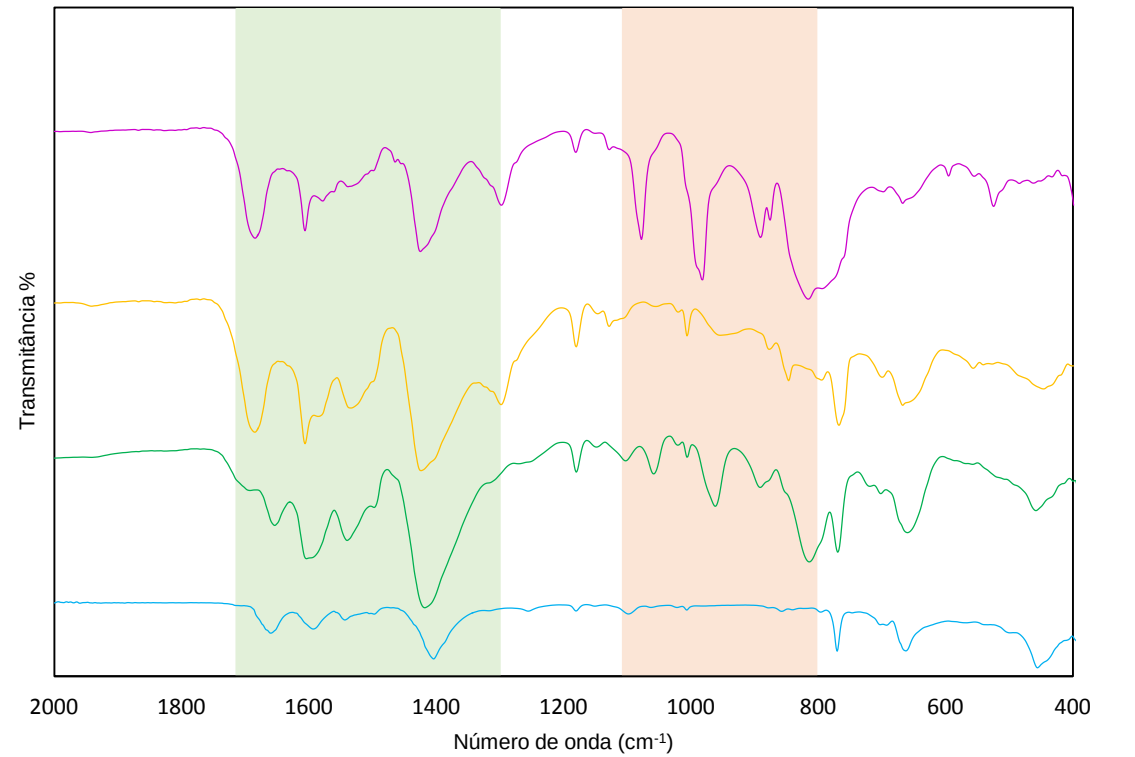


Figura 4.2. Espectros de FTIR de UiO-67 (azul), TBAPW₁₁@UiO-67 (verde), PW₁₁@UiO-67 (laranja) e PW₁₂@UiO-67 (rosa).

Tabela 4.2. Bandas vibracionais atribuídas para os POMs nos materiais compósitos.

Banda Catalisador	$\nu_{as}(P-O_a)$	ν_{as} (V=O _d)	ν_{as} (W-O _b -W)	ν_{as} (W-O _c -W)
PW ₁₁ *	1078, 1045, 1035	945	891, 854	800, 782
PW ₁₁ @UiO-67	1055, 1006	953	877, 847	794, 762
TBAPW ₁₁ @UiO-67	1058, 1020, 1006	962	891, 816	769
PW ₁₂ @UiO-67	1078	981	890	813, 794
PW ₁₂ O ₄₀ **	1080	978	897	808

*, ** valores retirados da literatura[5]

Observam-se as bandas característica do MOF UiO-67, compreendidas entre 1300 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹, pelo que se pode confirmar que este MOF se formou durante a preparação in situ dos compósitos POMs@MOFs e que se manteve estável também após a imobilização do POM[2]. Para além de se observarem as bandas vibracionais características do MOF UiO-67 acima mencionadas, é ainda mais importante confirmar a presença das bandas vibracionais características dos POMs, tabela 4.2[5]. Os POMs imobilizados e sintetizados in situ no UiO-67 possuem as mesmas bandas vibracionais de estiramento assimétrico características, as quais foram mencionadas anteriormente na seção 3.1.1 para os compostos monolacunares, uma vez que apenas o catião é diferente, mas a estrutura derivada de Keggin é a mesma.

Com o MOF MIL-140B, preparou-se o compósito TBAPW₁₁@MIL-140B e o espectro encontra-se apresentado na figura 4.3. Nesta figura não se consegue determinar com certeza que as bandas características do POM PW₁₁ continuam presentes após imobilização no MOF (o intervalo onde se observariam as bandas está realçado a laranja-claro), isto pode dever-se à quantidade reduzida de POM incorporado no MIL-140B. As bandas características do MIL-140B foram mencionadas na tabela 4.1 e o intervalo está realçado a verde-claro na figura 4.3.

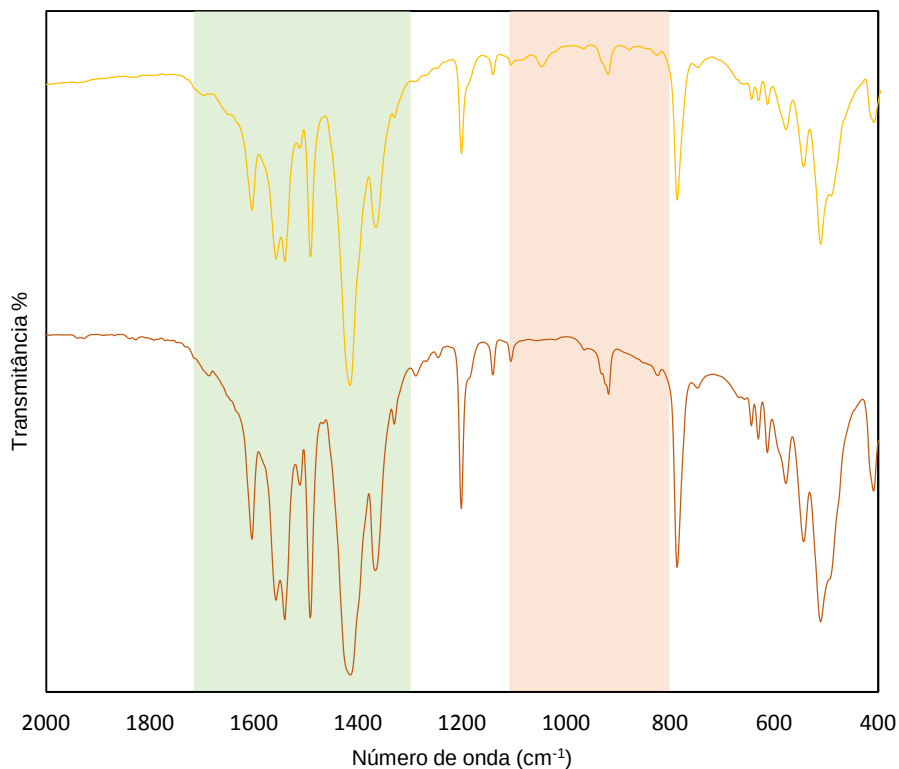


Figura 4.3. Espectros de FTIR do suporte MIL-140B (laranja) e o composto TBAPW₁₁@MIL-140B (castanho).

4.1.2. XRD – Difração de raios-X de pós

A caracterização das redes metalo-orgânicas utilizadas como suporte para a criação dos materiais compósitos foi analisada com recurso a difratometria de Raio-X. Esta técnica permite determinar a cristalinidade dos compostos, bem como identificá-los, dado que os suportes cristalinos possuem difratogramas característicos e já reportados, figura 4.4 e tabela 4.3.

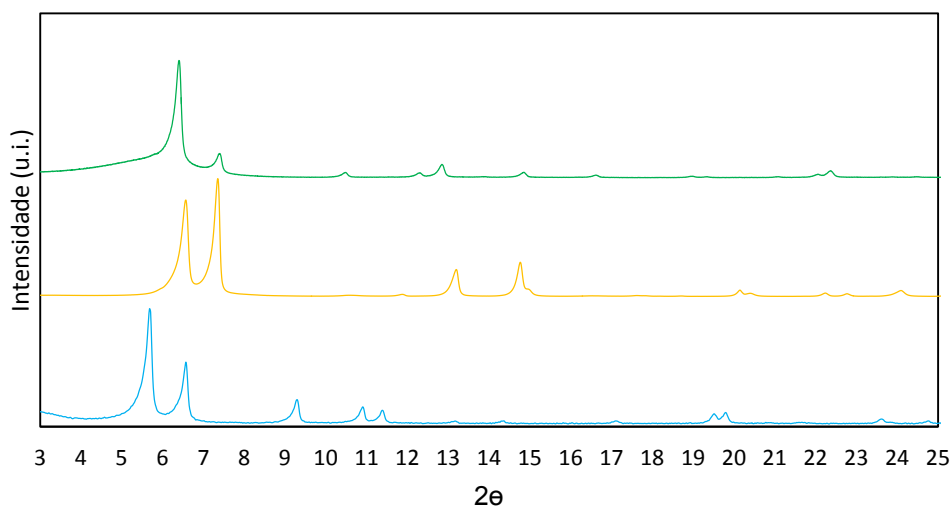


Figura 4.4. Padrões de difração de raio-X de pós para os materiais suporte UiO-67 (azul), MIL-140B (laranja) e Zr₆-NDC (verde).

Tabela 4.3. Valores de 2θ (°) para os picos de difração mais relevantes obtidos nos difratogramas dos MOFs UiO-67, MIL-140B e Zr₆-NDC.

UiO-67	MIL-140B	Zr ₆ -NDC
5,68	-	-
6,57	6,57	6,4
-	7,36	7,39
9,3	-	-
10,9	10,61	10,48
11,4	11,88	12,2
13,2	13,2	12,86
-	-	13,9
14,3	14,77	14,86
-	-	16,64
17,1	-	-
-	-	19,01
19,5	-	19,35
19,8	20,14	-
-	-	22,06
-	-	22,38
23,6	-	-

De notar, que o MIL-140B e o Zr₆-NDC apenas diferem no ácido utilizado na sua síntese, pelo que é esperado que possuam estrutura cristalina muito semelhante, o que é corroborado ao apresentarem picos de intensidade muito próximos a 6,5; 7,4; 10,6; 12; 13 e 14,7.

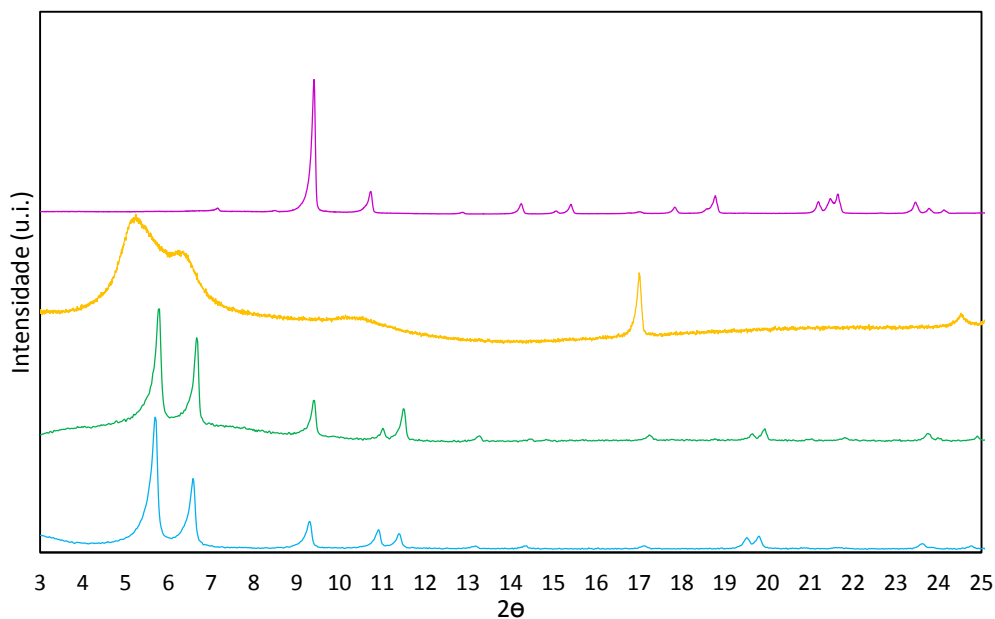


Figura 4.5. Espectros de difração de raio-X de pós para os compósitos com POM imobilizado em UiO-67 ou sintetizados *in situ* para: o UiO-67 (azul), TBAPW₁₁@UiO-67 (verde), PW₁₁@UiO-67 (laranja) e PW₁₂@UiO-67(rosa).

Para o PW₁₁@UiO-67 os picos não estão bem definidos pelo que se pode concluir que o material apresenta uma estrutura pouco cristalina, até amorfa, portanto não foi propriamente sintetizado e não poderá ser utilizado para o estudo da dessulfurização catalítica. Quanto ao TBAPW₁₁@UiO-67, este apresenta os mesmos picos que o MOF UiO-67 (os picos mais relevantes para o UiO-67 estão indicados na tabela 4.3), e conclui-se que o compósito continua a apresentar a estrutura cristalina do seu MOF, apesar de se notar que alguns picos não estão tão bem definidos como esperado, o que pode dever-se à imobilização do POM na estrutura do MOF, bem como ao método de preparação do UiO-67 por método *in situ*.

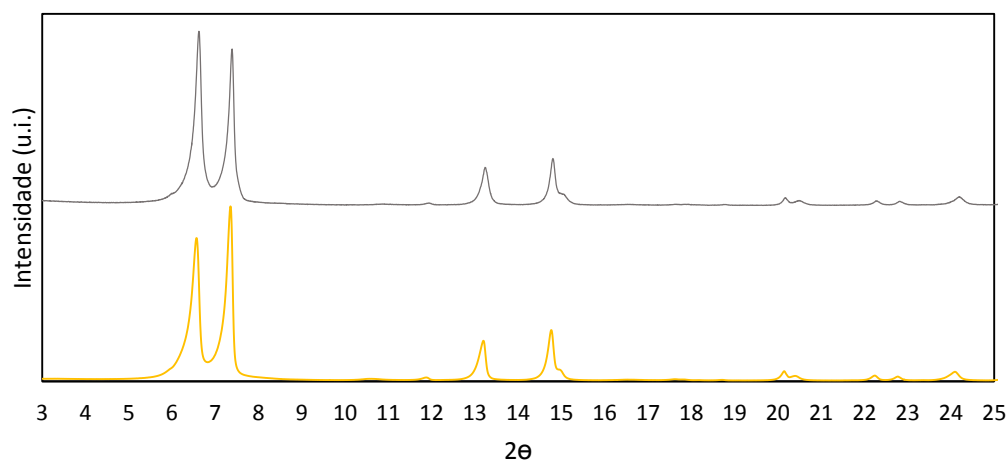


Figura 4.6. Espectros de difração de raio-X de pós para o MIL-140B (laranja) e o PW₁₁@MIL-140B (cinzento).

De acordo com a figura 4.6 após incorporação do PW_{11} no MIL-140B, o material compósito mantém a sua cristalinidade relativamente ao MOF. Quanto à presença do POM é necessário efetuar mais técnicas de caracterização para confirmar a sua incorporação.

4.1.3. ICP-OES

Os compósitos $TBAPW_{11}@UiO-67$ e $PW_{11}@MIL-140B$ foram analisados por espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente, para se poder quantificar a quantidade de W do POM e metal (Zr ou Co) presente na rede do MOF suporte. Assim, foi possível quantificar a massa de catalisador compósito necessário a pesar para se proceder às reações de catálise, contendo 4 μmol de POM, tabela 4.4. Esta análise permite concluir que de facto existe POM imobilizado no compósito $PW_{11}@MIL-140B$, o que indica que a sua análise por FTIR pode não ter sido efetuada corretamente, ou então como o compósito do MIL-140B, preparado por incorporação, apresenta uma quantidade de POM muito inferior ao compósito do UiO-67 preparado *in situ*, torna-se mais difícil a observação das bandas características do POM.

Tabela 4.4. Resultados obtidos para a análise de ICP-OES.

Compósito		
Elemento	$TBAPW_{11}@UiO-67$	$PW_{11}@MIL-140B$
W (g/Kg)	268,1	60,0
Zr (g/Kg)	142,3	254,9
μmol de POM /g	132,6	29,7
mg catalisador para 4 μmol de POM	15,1	67,4

4.1.4. SEM-EDS

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (EDS) são técnicas complementares que permitem observar a morfologia dos materiais e a dispersão/composição desses mesmos materiais.

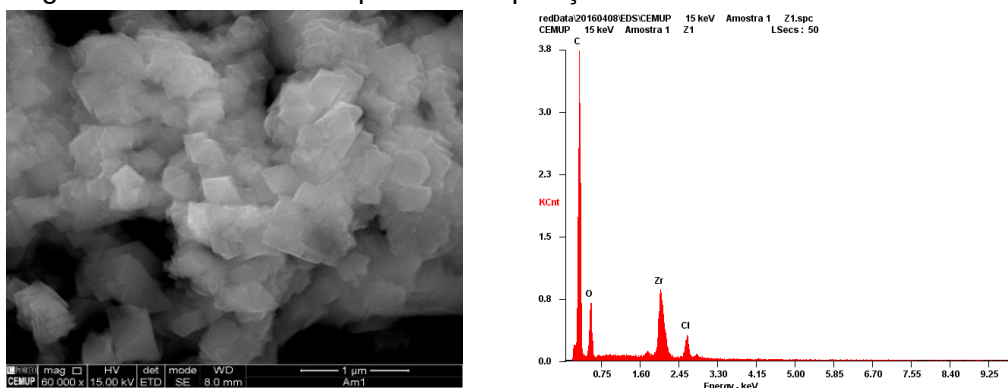


Figura 4.7. Micrografias de SEM com ampliação (esquerda) e espectro de EDS do MOF UiO-67 (direita).

As micrografias apresentadas na figura 4.7 permitem observar a existência de elevada cristalinidade para o UiO-67 e o EDS permite confirmar a presença dos constituintes da amostra. Para o UiO-67 é importante observar a presença de Zr e C.

Para os compósitos (POM@MOF) é importante detetar em EDS os elementos presentes nos POMs, nomeadamente o P, W e O, para se concluir que estes estão presentes no compósito formado. Com o *mapping* é também possível não só quantificar, mas também observar a dispersão dos elementos na amostra, em particular, se os elementos do POM se encontram dispersos de forma uniforme no MOF, é um bom indicador da presença/incorporação do POM nas cavidades porosas acessíveis dos MOFs, figura 4.8. Através da análise quantitativa de EDS e o seu *mapping*, foi possível observar a presença dos elementos constituintes do POM TBAPW₁₁ e do MOF UiO-67, na amostra de TBAPW₁₁@UiO-67, e com os mapas de difusão é possível ver que há tungsténio e zircónio disperso por toda a amostra. O POM encontra-se difundido uniformemente.

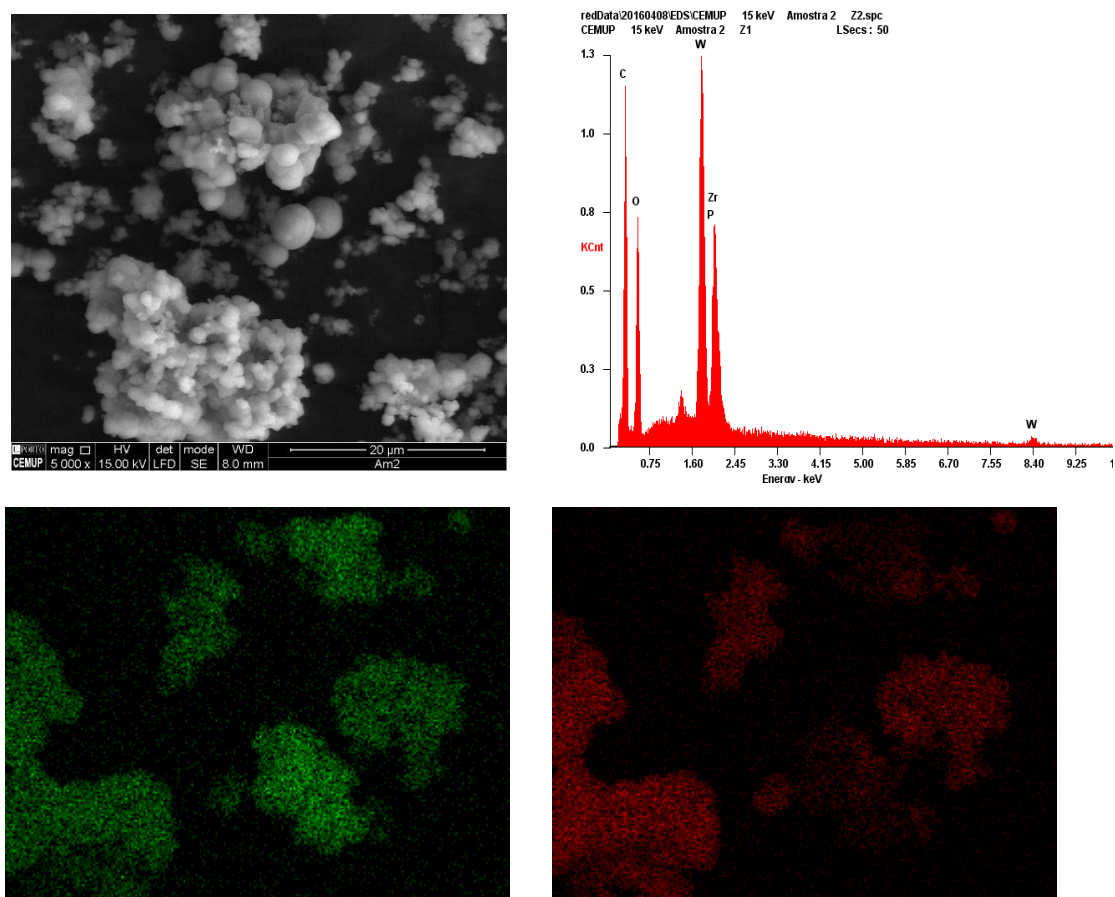


Figura 4.8 Análises de SEM - *mapping* do compósito TBAPW₁₁@UiO-67 (em cima à esquerda) e respetivo espetro de EDS (em cima à direita). Imagens de *mapping* elemental de EDS para o compósito TBAPW₁₁@UiO-67: W (em baixo, à esquerda a verde) e Zr (em baixo à direita a vermelho).

Na figura 4.9 é possível confirmar que o MIL-140B apresenta elevada cristalinidade e a análise de EDS confirma a presença de Zr na sua estrutura.

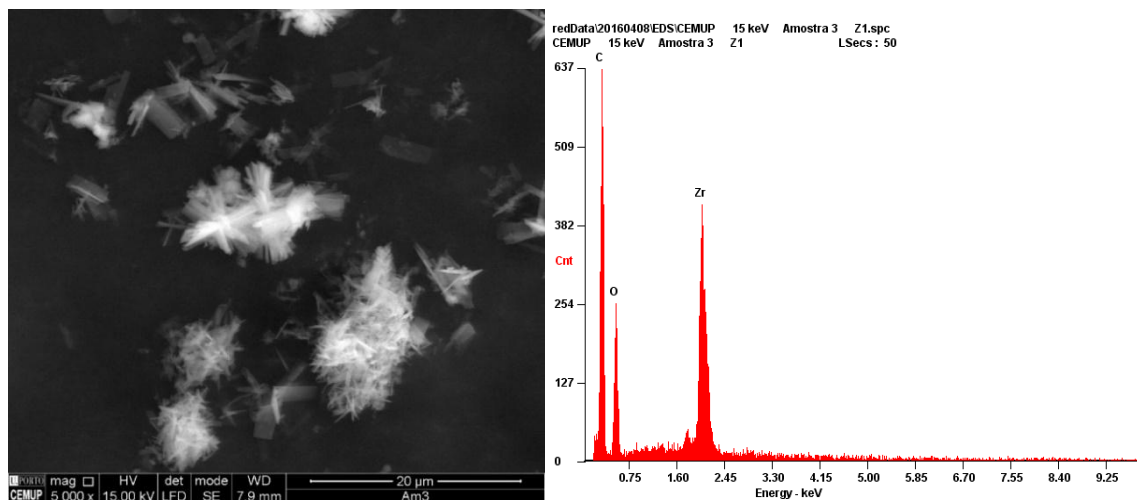


Figura 4.9 Micrografias de SEM (esquerda) e espectro de EDS (direita) do MOF MIL-140.

4.2. Atividade catalítica dos compósitos POM@MOFs

4.2.1. Atividade catalítica do TBAPW₁₁@UiO-67

Recorrendo aos parâmetros previamente otimizados para catalisador PW₁₁ (capítulo 3), ou seja, reação a 70 °C, 100 µL de H₂O₂ (após 10 minutos do início da reação de oxidação) e controlo do decorrer da reação durante duas horas, testou-se nas mesmas condições o material compósito TBAPW₁₁@UiO-67 (*in situ*), em sistema monofásico, e em sistema bifásico com acetonitrilo e com líquido iónico ([BMIM]PF₆) como solventes de extração, figura 4.10. Também nestes ensaios se utilizou o mesmo óleo modelo já utilizado previamente com os POMs lacunares (capítulo 3), ou seja, uma solução de n-octano contendo 1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT (compostos mais refratários presentes em gasóleo), com aproximadamente 500 ppm de enxofre de cada um dos componentes.

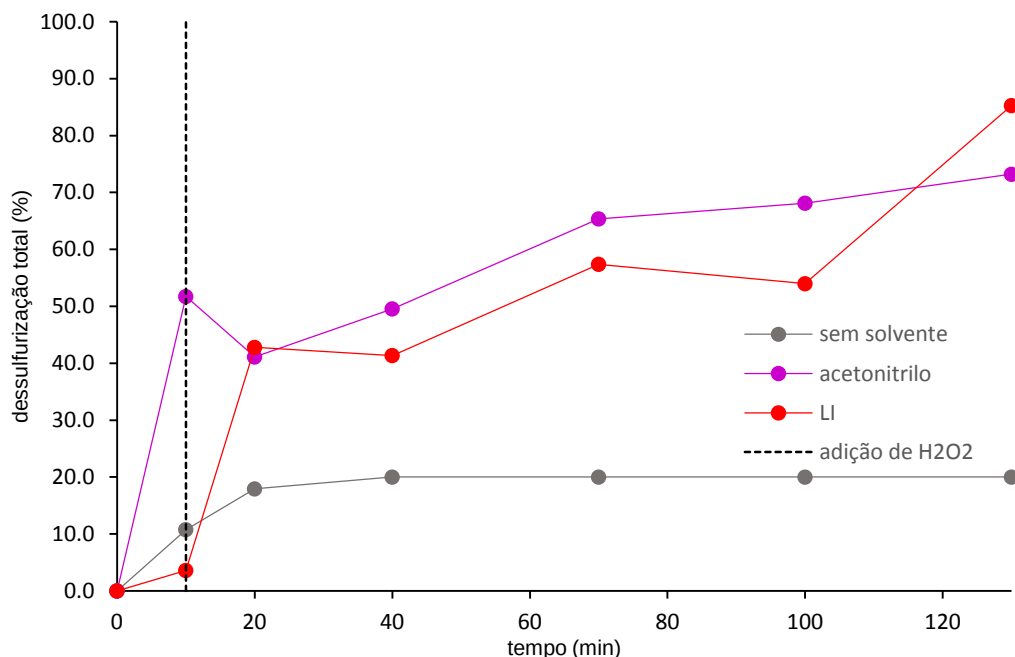


Figura 4.10. Perfil de dessulfurização total do OM, catalisada pelo compósito TBAPW₁₁@UiO-67 a 70 °C e utilizando-se 100 µL de H₂O₂ como oxidante, na ausência de solvente de extração (sistema monofásico, cinzento) e na presença de solvente de extração: acetonitrilo (rosa) e líquido iónico [BMIM]PF₆ (vermelho).

Na figura 4.10 pode-se observar que quando se utilizou o catalisador TBAPW₁₁@UiO-67 em sistema monofásico, não se conseguiu obter dessulfurização superior a 20 %, observando-se ainda uma diminuição da eficiência de dessulfurização entre os 10 e 20 minutos, provavelmente devido à presença de água proveniente do oxidante aquoso. Contudo, a análise da figura 4.10 permite também constatar que para este catalisador os sistemas bifásicos com CH₃CN e [BMIM]PF₆ são consideravelmente mais eficientes do que o sistema monofásico. Ao fim das 2 horas de reação de oxidação catalítica, o sistema bifásico com [BMIM]PF₆ apresentou ser mais eficiente (85 %) que o mesmo com CH₃CN (73 %).

Uma vez que o sistema bifásico com [BMIM]PF₆ mostrou ser o mais eficiente ao fim das 2 horas de reação, a reciclagem deste catalisador heterogéneo foi estudada nestas condições, figura 4.11.

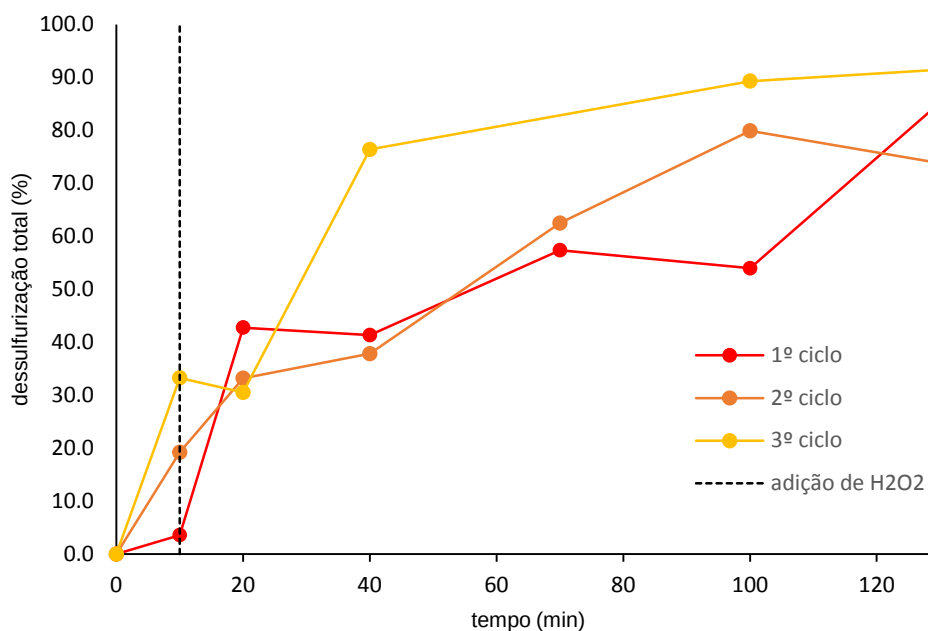


Figura 4.11. Perfil de dessulfurização total do óleo modelo, catalisado pelo compósito TBAPW₁₁@UiO-67 na presença de [BMIM]PF₆ como solvente de extração, com adição de 100 µL de H₂O₂, a 70 °C: no 1º ciclo (vermelho), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo).

Para efetuar a reciclagem do catalisador heterogéneo, descartou-se a fase do óleo modelo já tratado, e removeu-se o catalisador sólido do sistema catalítico por centrifugação. O sólido foi depois lavado com adição de acetonitrilo (para remover o LI presente no catalisador) por 3 vezes (em centrífuga) e seco em pistola de secagem/exsicador. Este procedimento foi realizado no final de cada ciclo. Para o 2º ciclo e 3º ciclo pesou-se a massa de catalisador recuperado e ajustou-se os parâmetros de modo a manter constantes as condições experimentais.

Na figura 4.11 observa-se que o desempenho catalítico do catalisador varia ligeiramente nos 3 ciclos reacionais sucessivos, ocorrendo um decréscimo da eficácia catalítica do catalisador principalmente ao fim das 2 horas do 2º ciclo. No entanto, esta diminuição não é tão aparente no final do 3º ciclo. Ao contrário dos sistemas catalíticos bifásicos com PW₁₁ (capítulo 3), em que após a adição do agente oxidante, devido à libertação de água no sistema, se observava uma ligeira diminuição da percentagem de dessulfurização nos 10 minutos sucessivos, quando se utiliza o catalisador TBAPW₁₁@UiO-67 o mesmo volta a acontecer ao longo da reação, isto pode dever-se a erro de amostragem.

Na figura 4.12 apresenta-se a dessulfurização oxidativa para cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo. Verifica-se que a dessulfurização oxidativa é só próxima de ser completa para o DBT, 1º e 3º ciclos. Previamente, a mesma análise realizada para o sistema bifásico com PW₁₁ (capítulo 3), ao fim de

duas horas de reação, tinha ocorrido dessulfurização total de todos os compostos de enxofre presentes no óleo, quando se recorre ao compósito TBAPW₁₁@UiO-67 tal não acontece.

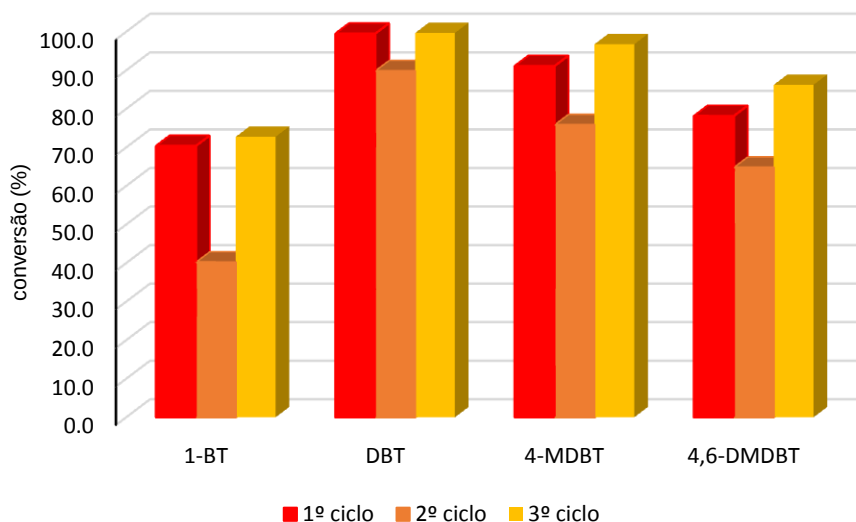


Figura 4.12. Taxa de conversão dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo ao fim de 2 horas da reação de oxidação catalítica, a 70 °C, com o TBAPW₁₁@UiO-67, utilizando-se como solvente de extração o [BMIM]PF₆, com adição de 100 µL de H₂O₂ em reações consecutivas: 1º ciclo (vermelho), 2º ciclo (laranja) e 3º ciclo (amarelo).

Analisando a figura 4.12 determina-se que o aumento do impedimento estereoquímico e a densidade de carga dos compostos de enxofre continuam a ser os fatores limitantes na eficiência da oxidação em sulfonas/sulfóxidos e extração destes compostos de enxofre. Ao longo dos 3 ciclos sucessivos observa-se uma média da percentagem de conversão de 96,3 % para o DBT, 87,9 % para o 4-MDBT, 76,4 % para o 4,6-DMDBT e 61,1 % para o 1-BT.

A fim de saber se é possível obter dessulfurização total dos compostos de enxofre quando se utiliza o catalisador TBAPW₁₁@UiO-67, monitorizou-se o sistema catalítico anterior até às seis horas de reação. Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.13 para o perfil de dessulfurização obtido até às 6 horas, bem como também a dessulfurização oxidativa obtida para cada um dos compostos refratários de enxofre presentes no óleo modelo (figura 4.14).

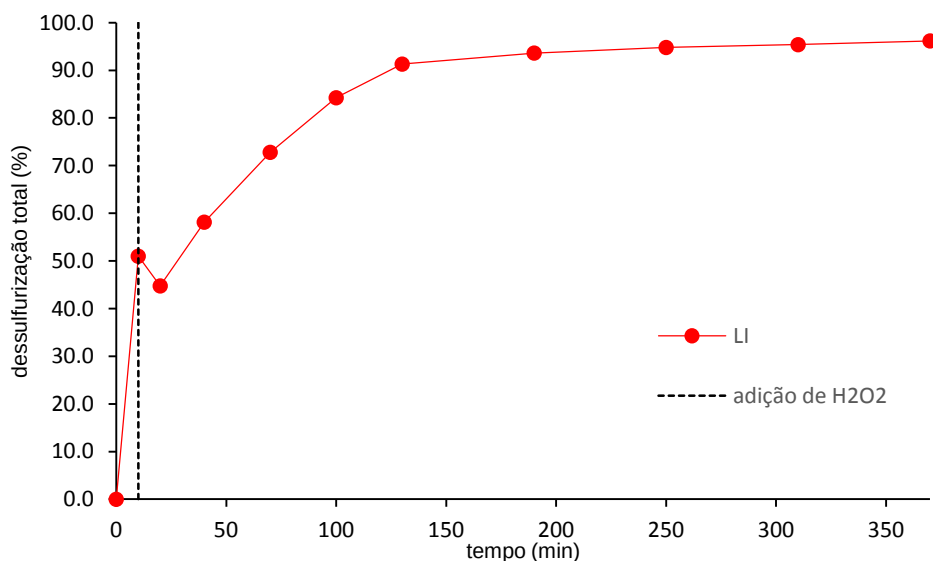


Figura 4.13. Perfil de dessulfurização total do óleo modelo catalisado pelo composto TBAPW₁₁@UiO-67 (contendo 4 μmol de TBAPW₁₁) no sistema bifásico 1:1 OM:LI ([BMIM]PF₆), a 70 °C, utilizando 100 μL de H₂O₂.

Na figura 4.13 é possível verificar que a eficiência da dessulfurização das 2 para as 6 horas de reação de oxidação pouco aumenta, passando de 91,3 % para 96,2 %. Assim, o prolongamento do tempo de reação de 2 para 6 horas não contribui significativamente para o melhoramento da dessulfurização do óleo modelo.

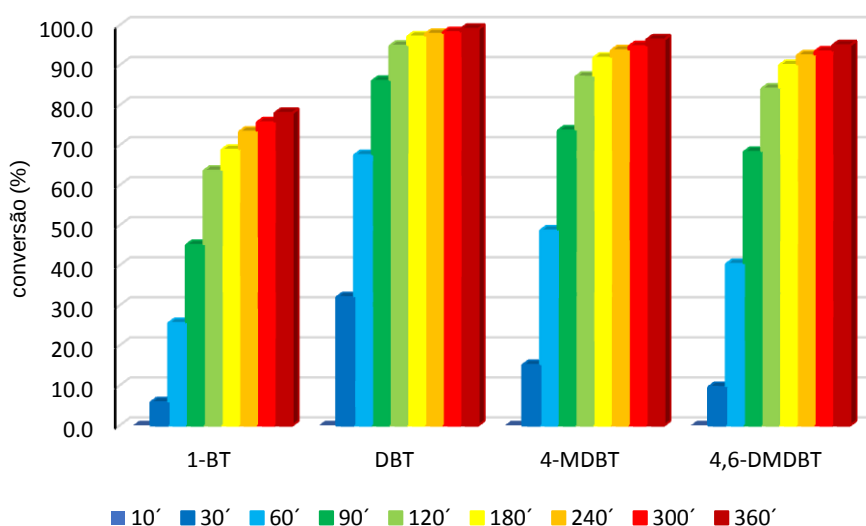


Figura 4.14. Taxa de conversão para cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo ao longo das 6 horas de reação de oxidação, utilizando-se um sistema bifásico com [BMIM]PF₆ e com adição de 100 μL de H₂O₂, na presença do catalisador heterogêneo TBAPW₁₁@UiO-67 (contendo 4 μmol de TBAPW₁₁), a 70 °C.

Quando se efetua o processo de dessulfurização oxidativa durante 6 horas, com o sistema bifásico OM:[BMIM]PF₆, catalisado com o compósito TBAPW₁₁@UiO-67, consegue-se obter uma dessulfurização quase completa dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo, com exceção do composto 1-BT. No final das 6 horas deste processo consegue-se atingir uma dessulfurização quase total dos compostos de enxofre (96,18 %), onde os 3,8 % em falta se devem quase exclusivamente à falta de dessulfurização do 1-BT. Relativamente ao mesmo processo ao fim de 2 horas, verifica-se que se aumentou a dessulfurização de DBT em 2,7 % (para 99,00 %), de 4-MDBT em 8,4 % (para 96,3 %), de 4,6-DMDBT em 18,5 % (para 94,9 %), e de 1-BT em 16,87 % para 77,98 %.

No futuro também será pertinente testar o catalisador heterogéneo PW₁₂O₄₀@UiO-67 e comparar a sua performance catalítica com o compósito TBAPW₁₁@UiO-67, e comparar a eficiência catalítica de um compósito monolacunar com um de estrutura preenchida de Keggin.

4.2.2. Atividade catalítica para o PW₁₁@MIL-140B

O PW₁₁@MIL-140B foi outro material compósito preparado de forma a obter-se um novo catalisador heterogéneo com melhor ou igual eficácia catalítica que o seu centro ativo monolacunar, no processo de dessulfurização oxidativa (capítulo 3). Neste caso, comparativamente ao apresentado em 4.2.1, o centro ativo catalítico foi o PW₁₁, modificando-se apenas o MOF que serve como material suporte para MIL-140B. Este último apresenta uma estabilidade térmica superior ao UiO-67 anteriormente utilizado, bem como maior estabilidade na presença de água MIL-140B[6]. No que diz respeito ao tamanho de poros dos MOFs MIL140B e UiO-67, estes são semelhantes e próximos do tamanho do POM de Keggin, o que levou à preparação dos compósitos pelo método *in situ*[4, 7]. O catalisador PW₁₁@MIL-140B foi testado apenas em sistema monofásico. Devido a restrições temporais não se testou este catalisador no sistema bifásico OM:CH₃CN e OM:[BMIM]PF₆. Os resultados obtidos na dessulfurização oxidativa do óleo modelo contendo 500 ppm de DBT, 1-BT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, são apresentados na figura 4.15.

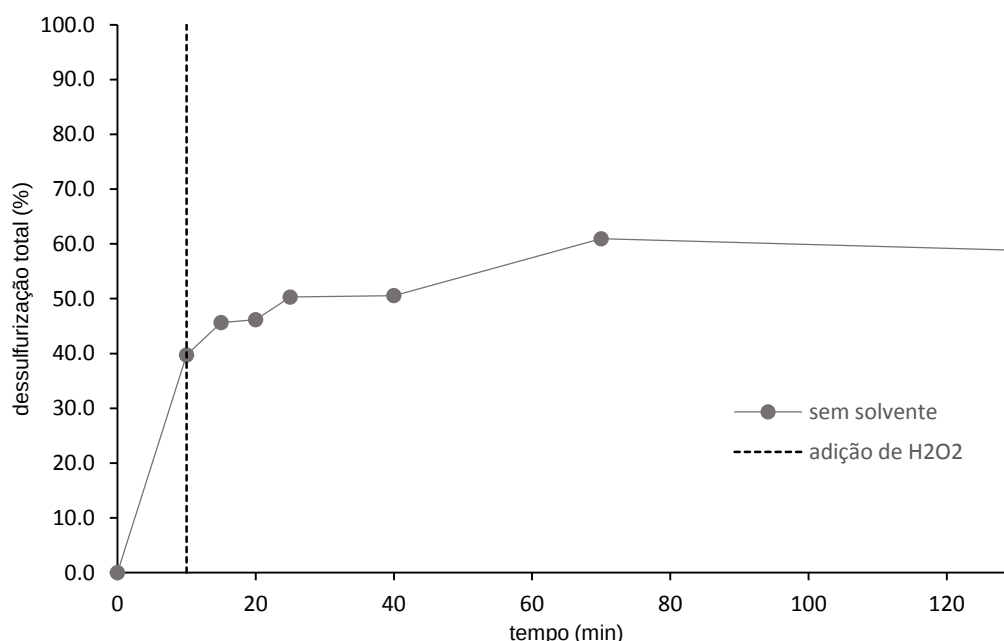


Figura 4.15. Perfil de dessulfurização do óleo modelo, catalisada com o compósito $PW_{11}@MIL-140B$ (contendo $4 \mu\text{mol}$ de PW_{11}), em sistema monofásico, sem o uso de solvente de extração, a 70°C e utilizando-se $100 \mu\text{L}$ de oxidante H_2O_2 .

Ao longo de 2 horas o sistema monofásico com $PW_{11}@MIL-140B$ apenas atingiu uma percentagem de dessulfurização oxidativa na ordem dos 61 %. Entre a primeira hora e a segunda hora de reação não se verificou qualquer aumento da dessulfurização oxidativa. Comparativamente com o catalisador heterogêneo $TBAPW_{11}@UiO-67$, também testado em sistema monofásico nas mesmas condições, é possível verificar que com o $PW_{11}@MIL-140B$ conseguiu-se alcançar uma maior eficiência da dessulfurização oxidativa, tendo-se obtido apenas 20,1 % (figura 4.10), em vez de 61 % com o compósito de MIL-140B. Assim, aparentemente pode-se esperar que o compósito $PW_{11}@MIL-140B$ seja pelo menos tão promissor quanto o $TBAPW_{11}@UiO-67$ em sistemas bifásicos. Como trabalho futuro desta tese, será necessário reproduzir as mesmas experiências em sistema bifásico como as mesmas efetuadas com o $TBAPW_{11}@UiO-67$, na presença de acetonitrilo e $[BMIM]PF_6$ como solventes de extração. O mesmo deverá ser realizado com o $TBAPW_{11}@Zr_6-NDC$ para se poder retirar conclusões sobre a eficiência destes três compósitos que apresentam o mesmo centro ativo catalítico.

Analizou-se, ainda que em sistema monofásico, a eficiência de oxidação e consequente dessulfurização, para cada um dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo, figura 4.16.

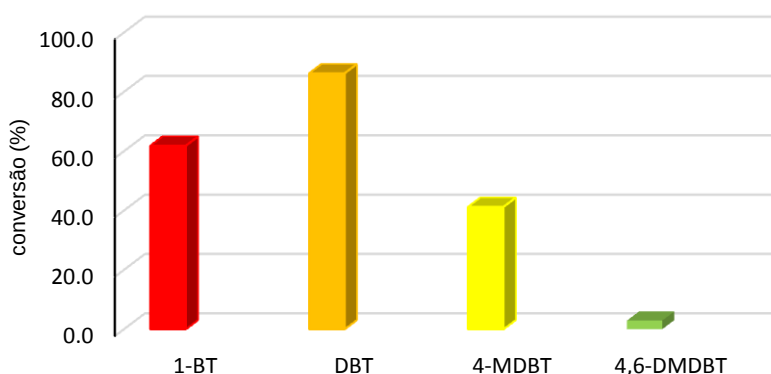


Figura 4.16. Taxa de conversão de oxidação dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo, obtido ao fim de 2 horas de reação, em sistema monofásico, com adição de 100 μL de H_2O_2 e utilizando-se o catalisador heterogéneo $\text{PW}_{11}\text{@MIL-140B}$ (contendo 4 μmol de PW_{11}), a 70 $^\circ\text{C}$.

O catalisador $\text{PW}_{11}\text{@MIL-140B}$ demonstrou ser mais eficaz a promover a oxidação de DBT, seguido de 1-BT e 4-MDBT. Contudo, 2 horas após o começo do processo de dessulfurização oxidativa observa-se uma percentagem de dessulfurização, para o 4,6-DMDBT, de apenas cerca de 3 %. Este comportamento é diferente do anteriormente observado com o compósito $\text{TBAPW}_{11}\text{@UiO-67}$ em sistema bifásico $\text{OM}:[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ (figura 4.14). Bem como também em sistema monofásico com o ODAPW_{11} (capítulo 3). Nestes casos o 1-BT é sempre o composto de enxofre mais difícil de oxidar. Assim, a morfologia do MIL-140B parece estar a contribuir de alguma forma para a oxidação deste último. A aplicação do $\text{PW}_{11}\text{@MIL-140B}$ em sistema bifásico irá certamente contribuir para melhorar a oxidação do 4,6-DMDBT (trabalho futuro).

4.3. Conclusões

Nesta parte do trabalho, os compósitos TBAPW₁₁@UiO-67 e PW₁₁@MIL-140B foram testados como catalisadores heterogêneos, utilizando-se um óleo modelo contendo os vários compostos de enxofre mais refratários do gasóleo (1-BT, DBT, 4-MDBT e 4,6-DMDBT, com 500 ppm de enxofre de cada um). Um trabalho mais extenso foi dedicado ao TBAPW₁₁@UiO-67. Neste caso, o compósito foi testado como catalisador no sistema monofásico e bifásico com acetonitrilo e líquido iónico [BMIM]PF₆, nas mesmas condições que previamente com os POMs monolacunares (capítulo 3). O sistema com menor eficiência foi o monofásico, alcançando-se apenas 20,1 % de dessulfurização ao fim de 2 horas de reação. Aplicando os sistemas bifásicos, conseguiu-se uma dessulfurização total de 85 % com o [BMIM]PF₆ e 73 % com o acetonitrilo, ao fim de 2 horas. O estudo da reciclagem do compósito TBAPW₁₁@UiO-67 mostrou que ocorreu alguma perda de atividade do catalisador após as 2 horas do 2º ciclo catalítico, e menor perda no 3º ciclo. Analisando a dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre, verificou-se que a conversão completa só foi alcançada para o DBT. O prolongamento da reação de dessulfurização até às 6 horas de reação não melhorou apreciavelmente a sua eficiência.

Por limitações de tempo laboratorial disponível, o catalisador PW₁₁@MIL-140B só foi testado no sistema monofásico, sem a presença de solvente de extração. Ao fim de 2 horas de reação obteve-se 61 % de dessulfurização. Este resultado é apreciavelmente superior ao alcançado com o compósito do UiO-67. Para além disso, este compósito de MIL-140B promoveu a oxidação do 1-BT, sendo este o segundo composto de enxofre mais oxidado, a seguir ao DBT, o que contraria o observado anteriormente com os outros catalisadores.

4.4. Referências bibliográficas

1. Ribeiro, S.O., *Advanced heterogeneous porous catalysts for desulfurization of diesel*. PhD Thesis, 2019.
2. Salomon, W., et al., *Immobilization of polyoxometalates in the Zr-based metal organic framework UiO-67*. Chemical Communications, 2015. **51**(14): p. 2972-2975.
3. Guillerme, V., et al., *A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(37): p. 9267-9271.
4. Gao, Y., et al., *Peroxo-polyoxometalate encapsulated within zirconium-based metal organic frameworks for extractive and oxidative desulfurization of fuels*. Chemical Engineering Science, 2024. **284**: p. 119524.
5. Zhang, Y., et al., *The oxidation of benzothiophene using the Keggin-type lacunary polytungstophosphate as catalysts in emulsion*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **332**(1): p. 59-64.
6. Schulz, M., et al., *A Low-Temperature Approach for the Phase-Pure Synthesis of MIL-140 Structured Metal–Organic Frameworks*. Chemistry – A European Journal, 2019. **25**(59): p. 13598-13608.
7. Zhao, W., et al., *Preparation, characterization, and performance evaluation of UiO-66 analogues as stationary phase in HPLC for the separation of substituted benzenes and polycyclic aromatic hydrocarbons*. PLoS One, 2017. **12**(6): p. e0178513.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PRESPECTIVAS FUTURAS

Nas últimas duas décadas tem havido um claro aumento da inquietação da sociedade pelo meio ambiente e pelo futuro do nosso planeta. A procura por fontes de energia alternativas, eco-sustentáveis, tem disparado como resposta a esta preocupação. Contudo, as alternativas encontradas até a data não são 100 % viáveis, mesmo que se trate de fontes de energia “100 % renovável”, em alguma fase do processo, que permite aceder a essas ditas fontes de energia, ocorre o consumo de energia não renovável. O futuro de uma energia mais verde deverá passar pelo uso de fontes renováveis sim, mas sempre conciliadas com outras fontes já em atual uso, que precisam de ser modernizadas e economicamente e ambientalmente mais viáveis.

Hoje em dia, apesar do crescente número de alternativas existentes no mercado, umas mais viáveis que outras, a verdade é que o consumo de combustíveis de origem fóssil continua a ser dos mais predominantes. As previsões internacionais apontam para o uso de combustíveis fósseis, também no setor dos transportes, até 2050, salientando, felizmente, que o seu uso será diminuído ao longo dos anos.

O tema desta dissertação centra-se precisamente na procura de alternativas eco-sustentáveis que permitam reduzir a emissão de um dos maiores poluentes ambientais no setor dos transportes, o enxofre. Entre os combustíveis terrestres, o gasóleo é o que apresenta o maior teor de enxofre, sendo este um dos combustíveis mais utilizados em todo o mundo, nos combustíveis terrestres e atualmente também nos marítimos. A indústria petrolífera remove o enxofre do gasóleo pelo processo de hidrodessulfurização (HDS). Este é um processo dispendioso, uma vez que recorre a temperaturas muito altas e pressões de H_2 elevadas, de forma a conseguir-se preparar gasóleo com até 10 ppm de enxofre (limite imposto para a sua comercialização nos países, principalmente Europeus e América do Norte). O desenvolvimento de novos processos de dessulfurização de gasóleo mais económicas poderá ter um impacto muito gratificante no setor.

Este projeto de mestrado teve como principal objetivo o desenvolvimento de um processo de dessulfurização complementar ou alternativo ao HDS, mais sustentável e económico. O sistema a desenvolver assenta na oxidação catalítica seletiva dos compostos de enxofre nos combustíveis, que podem ser facilmente removidos desse meio com solventes com polaridade apropriada. Este processo de dessulfurização oxidativa (ODS) ao contrário do HDS, ocorre em condições de pressão atmosférica e a temperaturas próximas da temperatura ambiente. No entanto, para se alcançar uma elevada eficiência na dessulfurização oxidativa, deverá aplicar-se catalisadores ativos para a oxidação e recicláveis, tornando assim o processo mais sustentável. Assim sendo, no âmbito deste trabalho de mestrado, prepararam-se

materiais com intenção de promover eficazmente a dessulfurização oxidativa. Os materiais selecionados tiveram por base os polioxometalatos (POMs) do tipo Keggin; principalmente os derivados monolacunares, já conhecidos pela sua eficiência catalítica para outras reações de oxidação. Foi essencial preparar catalisadores com comportamento heterogéneo, capazes de serem separados dos combustíveis e posteriormente reciclados. Assim, preparou-se inicialmente polioxometalatos com diferentes tipos de contra-catiões: $K_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 3H_2O$ (PW_{11}) e $ODA_7[PW_{11}O_{39}] \cdot 7H_2O$ ($ODAPW_{11}$). Utilizando-se ainda um outro polioxometalato monolacunar cedido pelo grupo de investigação, o $TBA_4H_3[PW_{11}O_{39}]$ ($TBAPW_{11}$). Estes catalisadores foram testados para a dessulfurização de um óleo moído (OM) contendo os vários compostos refratários de enxofre presentes nos combustíveis (DBT, 1-BT, 4-MDBR e 4,6-DMDBT, em n-octano com 500 ppm de teor de enxofre), bem como posteriormente utilizando-se um gasóleo real cedido pela GALP. Os sistemas aplicados conciliaram métodos de extração líquido-líquido e catálise oxidativa, de forma a remover-se o enxofre. A escolha de solventes adequados para a remoção dos compostos de enxofre é igualmente importante, tal como a escolha adequada do catalisador. Os POMs preparados foram testados em sistemas monofásicos e bifásicos, a 50 °C e 70 °C, com quantidades diversas do agente oxidante (H_2O_2 , geralmente 50 μL , 75 μL ou 100 μL), e utilizando-se diferentes solventes de extração (acetonitrilo e líquido iónico $[BMIM]PF_6$). No primeiro sistema, o catalisador é adicionado à fase do OM, e nos sistemas bifásicos o catalisador é adicionado ao solvente de extração e ao OM, numa razão de 1:1 (1 mL). O catalisador mais ativo em sistema monofásico foi o $ODAPW_{11}$, e em sistema bifásico foi o PW_{11} , na presença do líquido iónico $[BMIM]PF_6$. A longa cadeia de átomos de carbono presentes no catião ODA, promoveu certamente uma maior afinidade com o OM e por isso o seu elevado desempenho em sistema monofásico, mantendo o seu carácter heterogéneo. Já o PW_{11} , apresentando o catião K^+ , mostrou ser um catalisador heterogéneo no meio reacional do líquido iónico. Em ambos os sistemas, obteve-se uma dessulfurização oxidativa completa do OM após 2 h de reação (a 70 °C e 100 μL de H_2O_2). Estes sistemas foram posteriormente reciclados durante 3 ciclos consecutivos, não se observando perda aparente de eficiência catalítica. Entre estes dois sistemas, $ODAPW_{11}$ em monofásico e PW_{11} em bifásico, o primeiro é mais sustentável e economicamente mais viável. Assim, o sistema $ODAPW_{11}$ foi o escolhido para estudar o processo de ODS com a amostra de gasóleo bruto da Galp.

A Amostra de gasóleo da Galp foi inicialmente submetidas a testes de dessulfurização extrativa com diferentes solventes, e verificou-se que quando se

efetua este processo com DMF, consegue-se extrair 48,7 % de enxofre após 30 minutos sob agitação. Quando se efetua o pré-tratamento com metanol ou acetonitrilo, não se consegue extrair mais do que 12,6 % de enxofre nas mesmas condições. De forma a melhorar-se a eficiência da dessulfurização extrativa, procedeu-se à dessulfurização oxidativa com o sistema ODAPW₁₁, conseguindo-se assim uma dessulfurização total de 89,6 % (ou 88 % partindo do gasóleo não extraído com 2300 ppm de S) ao fim de 2 horas.

Paralelamente ao trabalho desenvolvido com os POMs, preparam-se também materiais compósitos de POMs em redes metalo-orgânicas (MOFs), com vista à criação de materiais compósitos com propriedades superiores aos POMs e MOFs individuais, a serem aplicados nos processos de ODS. Os MOFs previamente preparados nestes trabalho foram UiO-67, MIL-140B e Zr₆-NDC, e os materiais compósitos que se tentaram preparar neste trabalho foram: TBA[PW₁₁O₃₉]@UiO-67, TBA[PW₁₁O₃₉]@MIL140-B, TBA[PW₁₁O₃₉]@Zr₆-NDC, PW₁₁@UiO-67, PW₁₁@MIL-140B, PW₁₁@Zr₆-NDC, PW₁₂O₄₀@UiO-67, PW₁₂O₄₀@MIL-140B e PW₁₂O₄₀@Zr₆-NDC. Todos os materiais preparados, incluindo os POMs, foram caracterizados recorrendo a diversas técnicas: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raio-X de pós (XRD), espectroscopia de dispersão de RAMAN, análise elementar, espectroscopia de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), ressonância magnética nuclear (RMN de líquidos de ³¹P), termogravimetria (TGA) e microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raio-X de energia dispersiva (SEM/EDS). Entre todos estes compósitos preparados, as sínteses mais promissoras a serem testadas na dessulfurização catalítica foram o TBA[PW₁₁O₃₉]@UiO-67 e o PW₁₁@MIL-140B. Estes compósitos foram testados na dessulfurização do mesmo OM, anteriormente utilizado com os POMs. Um trabalho mais extenso foi dedicado ao TBAPW₁₁@UiO-67, aplicando-se este como catalisador heterogéneo em sistema monofásico e bifásico com acetonitrilo e líquido iónico [BMIM]PF₆, nas mesmas condições que previamente com os POMs. O sistema com menor eficiência foi o monofásico, alcançando-se apenas 20,1 % de dessulfurização ao fim de 2 horas de reação. Aplicando os sistemas bifásicos, conseguiu-se uma dessulfurização total de 85 % com o líquido iónico, ao fim de 2 horas. Perante a elevada eficiência deste catalisador, o mesmo foi reciclado por 3 ciclos de reação, ocorrendo uma ligeira perda de atividade do 1º para o 2º ciclo catalítico, e praticamente estabilizando no 3º ciclo. Analisando a dessulfurização para cada um dos compostos de enxofre com o sistema TBAPW₁₁@UiO-67, verificou-se que a oxidação

só foi completa para o DBT. O prolongamento da reação de dessulfuração até às 6 horas de reação não melhorou apreciavelmente a sua eficiência.

Por limitações de tempo laboratorial disponível, o catalisador TBAPW₁₁@MIL-140B só foi testado no sistema monofásico, sem a presença de solvente de extração. Ao fim de 2 horas de reação obteve-se 61 % de dessulfurização. Este resultado é apreciavelmente superior ao alcançado com o compósito do UiO-67. Para além disso, este compósito de MIL-140B promoveu a oxidação do 1-BT, sendo este o segundo composto de enxofre mais oxidado, a seguir ao DBT, o que contraria o anteriormente observado com os outros catalisadores testados.

Apesar da elevada eficiência observada com o compósito TBAPW₁₁@UiO-67, esta não foi mais eficiente do que a anteriormente observada para o ODAPW₁₁ em sistema monofásico. Este último foi sem dúvida o melhor resultado catalítico obtido neste trabalho, conciliando a sua facilidade de preparação do catalisador ODAPW₁₁, elevada eficiência catalítica e capacidade de reciclagem, bem como a sua compatibilidade com sistemas mais sustentáveis, sem a necessidade do uso de líquidos iónicos no meio reacional.

Como perspetivas futuras a este trabalho, deve-se preparar outras estruturas de POMs com o catião ODA e outros de cadeia longa de carbonos, que proporcionam um comportamento heterogéneo. Para além disso, seria importante melhorar os métodos de síntese dos vários compósitos preparados, com novos métodos de preparação e outras razões de reagentes e POMs.

Anexos

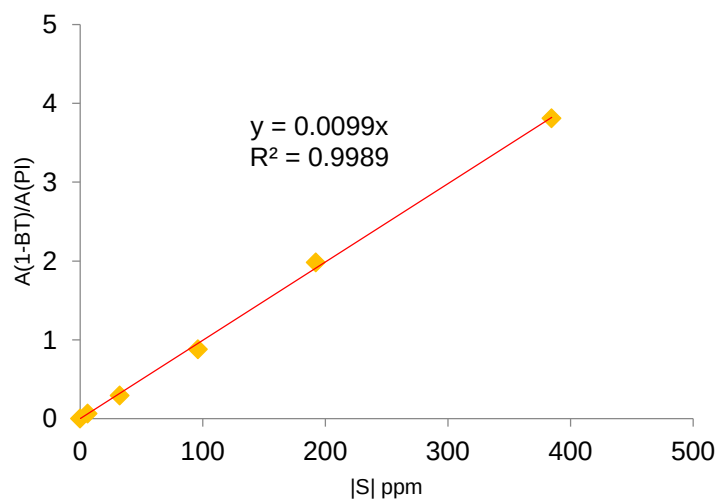


Figura A.1. Curva de calibração do 1-benzotiofeno (1-BT).

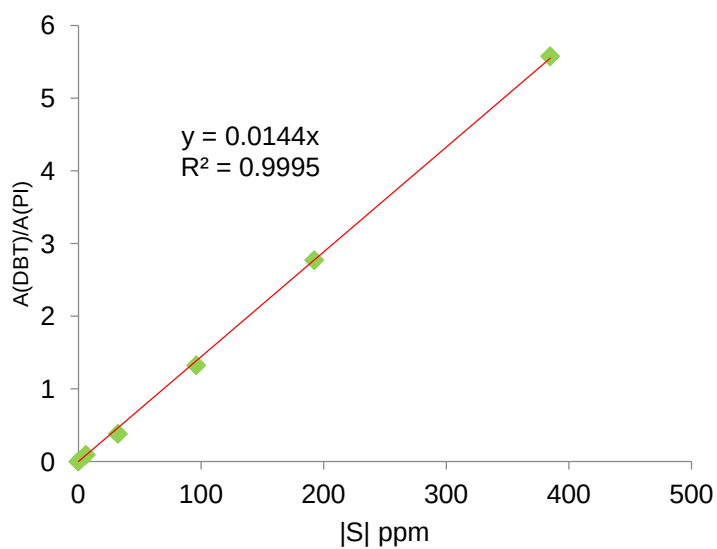


Figura A.2. Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT).

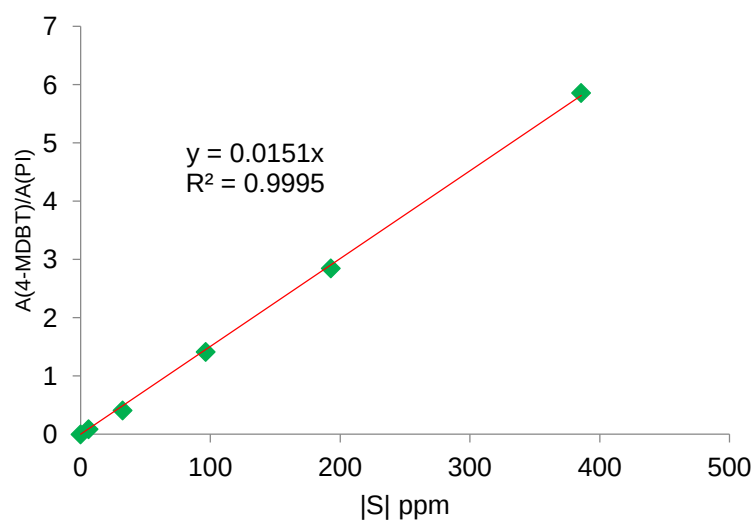


Figura A.3. Curva de calibração do 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT).

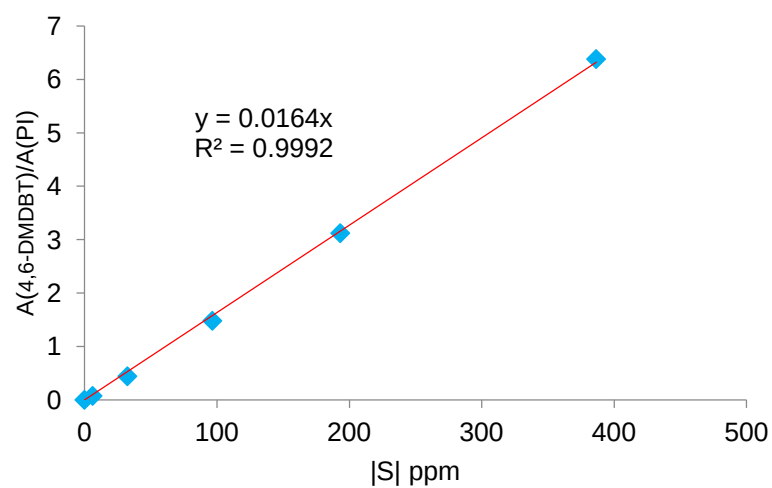


Figura A.4. Curva de calibração do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).