

Materiais compósitos funcionais baseados em redes metal- orgânico

Virgílio Félix da Cunha Machado

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

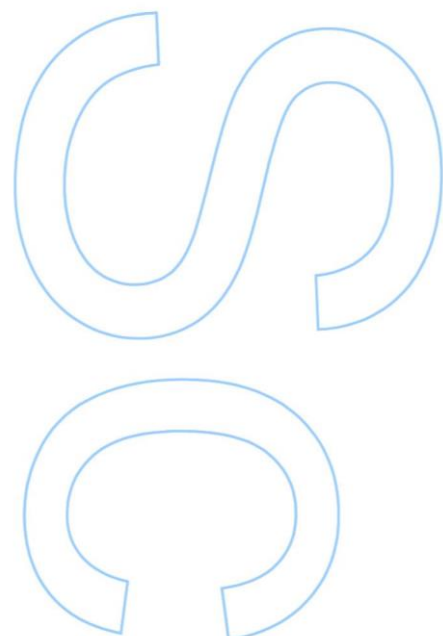
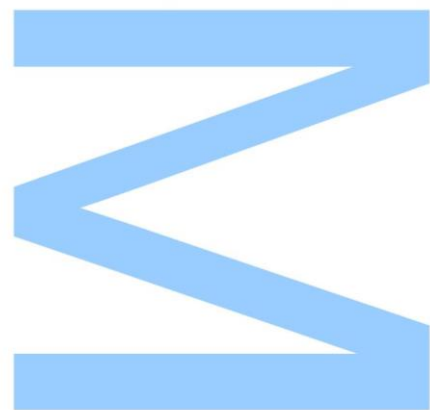
2015

Orientador

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

Coorientador

Luís Cunha-Silva, Investigador Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

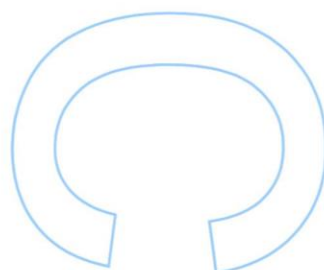
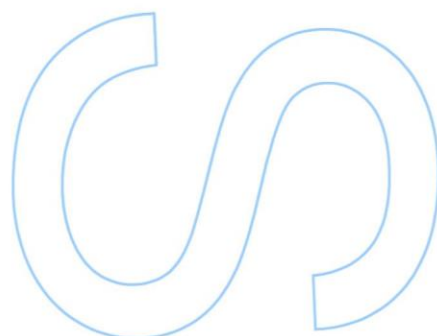
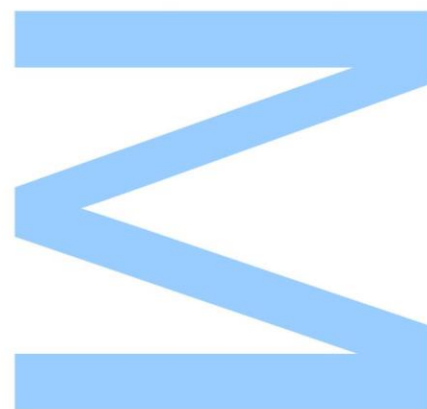




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



É bom também ter contrariedades, sem nunca perder a fantasia

Tentar, falhar, sofrer, perder

Um tempo a duvidar

Dobrar o empenho e humildade, é pintar cada momento de alegria

Ver que a chuva parou, o melro assobiou

Deixem lá contagiar-se que eu estou pronto para ganhar o dia!

- Jorge Cruz, Diabo na Cruz

Agradecimentos

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por todos estes anos me proporcionar as ferramentas necessárias para o sucesso da minha carreira académica.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, pela oportunidade que me concedeu de trabalhar numa área que é do meu interesse e pela sua orientação.

Ao Doutor Luís Cunha-Silva, por toda a orientação que me deu ao longo destes anos em que trabalhei sobre a sua alçada. Muito obrigado por todo o seu apoio e o seu encorajamento durante esta dissertação, pois foram, sem dúvida, fulcrais para eu me sentir a trabalhar num ambiente familiar.

À Doutora Salete Balula, pela simpatia e pela disponibilidade para me ajudar a entender melhor a área dos catalisadores, desde a sua aplicação aos seus resultados.

Ao Doutor Carlos Granadeiro, pela enorme disponibilidade que teve para lidar com as minhas perguntas no dia-a-dia. Se não fosse a constante preocupação pelo meu trabalho e sucesso, se calhar não tinha conseguido alguns dos tremendos resultados que fui obtendo. Um especial muito obrigado.

A todos os meus colegas de laboratório que me acompanharam, sobretudo ao André Barbosa, à Diana Julião e à Susana Ribeiro pela ajuda que me deram e pelos momentos de alegria que partilhamos.

À minha namorada, que tanto sofreu por eu por esta dissertação à frente de tudo. Sem o teu apoio e conforto acho que este árduo trabalho teria sido bem mais complicado do que foi. És sem dúvida a pessoa que mais me deu força para continuar a andar neste caminho.

Aos meus amigos da faculdade, por todos os bons momentos de alegria e de companheirismo que passamos enquanto estudantes deste casa, assim como a presença nos momentos mais difíceis e aos meus amigos de Gondomar e aos meus amigos de infância que, mesmo sem saber o que eu realmente fazia, nunca me deixaram de apoiar e sempre demonstraram interesse no meu sucesso académico.

Por último mas não menos importante, aos meus pais e ao meu tio, que sempre me apoiaram desde o primeiro dia que entrei no sistema educativo. O vosso sorriso e orgulho por mim é tudo o que eu peço para ser feliz.

Resumo

Os polímeros de coordenação porosos têm sido alvo de elevada investigação por parte da comunidade científica devido às suas propriedades únicas. As redes metal-orgânicas, uma das classes dos polímeros de coordenação porosos, são materiais com estruturas híbridas infinitas formados por centros metálicos interligados por moléculas orgânicas, ligandos. A selecção destes dois componentes principais leva a que este tipo de materiais possa ter características estruturais únicas, dando origem a uma vasta quantidade de redes possíveis. A possibilidade de combinar vários centros metálicos e ligandos faz com que estes materiais apresentem enorme potencial em várias áreas de aplicação como o armazenamento, separação e adsorção de gases, em catálise heterogénea, entre outros.

Os objetivos principais deste trabalho de investigação centram-se na preparação e caracterização de materiais compósitos funcionais baseados em redes metal-orgânico e a sua aplicação como potenciais catalisadores heterogéneos em reações de oxidação.

Na primeira fase do trabalho preparou-se uma série de redes metal-orgânicas, todas baseadas em zircónio como seu centro metálico: UiO-66, NH₂-UiO-66, UiO-67, MIL-140B, Zr₆-NDC, Zr₆-iso e o Zr₆-btc. Para tal usou-se o cloreto de zircónio(IV) como precursor de todos os materiais descritos, alterando o ligando orgânico (ácido tereftálico, ácido 2-amino tereftálico, ácido 4,4-bifenildicarboxílico, ácido 2,6-naftlanodicarboxílico, ácido isotereftálico e ácido 1,2,4.benzenotricarboxílico) em cada um deles e recorreu-se a métodos de síntese distintos, nomeadamente síntese solvotérmica e síntese assistida por microondas.

Na segunda fase do trabalho, foi testada a incorporação de nanopartículas (NPs; (cobalto, aluminato de cobalto e óxido de ferro) e polioxometalatos (POMs; ([EuW₁₀O₃₆] e [PW₉]) em alguns materiais selecionados entre os previamente sintetizados para preparar materiais compósitos. Foi possível preparar ambos os tipos de materiais com sucesso: no caso dos materiais NPs@MOFs o Co@UiO-66 e no caso dos materiais POMs@MOFs o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66 e o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-67 foram os compósitos mais promissores.

A derradeira fase deste trabalho envolveu a aplicação de materiais selecionados como catalisadores heterogéneos em reações de oxidação do dibenzotiofeno (DBT), em particular os materiais compósitos. Os POMs@MOFs, nomeadamente os [EuW₁₀O₃₆]@UiOs revelaram o melhor desempenho catalítico.

Abstract

Porous coordination polymers have been the subject of a major investigation by the scientific community because of its unique properties. The metal-organic frameworks, one of the classes of porous coordination polymers, are materials with infinite hybrid structures formed by metallic centers interconnected by organic molecules, ligands. The selection of these two components lead to materials with unique characteristics. The possibility of combining several metallic centers and ligands makes this material with enormous potential in various application areas such as storage, separation and adsorption of gases, heterogeneous catalysis, among others.

The main objectives of this research focus on the preparation and characterization of functional composite materials based on metal-organic frameworks and their application as potential heterogeneous catalysts for oxidation reactions.

In the first working phase was prepared a number of metal-organic frameworks, all based on zirconium as central metal: UiO-66, NH₂-UiO-66, UiO-67, MIL-140B, ZR₆-NDC, ZR₆-iso and ZR6-btc. The zirconium (IV) chloride was used as the precursor to all materials described, changing the organic ligand (terephthalic acid, 2-amino terephthalic acid, 4,4-biphenyl dicarboxylic acid, 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, isoterephthalic acid and 1,2-benzenetricarboxylic acid) in each and distinct methods of synthesis were utilized: solvothermal synthesis and microwave assisted synthesis.

In the second stage of this work, the incorporation of nanoparticles (NPs; cobalt, cobalt aluminate and iron oxide) and polyoxometalates (POMs; [EuW₁₀O₃₆] and [PW₉]) in some of the previously synthesized material. Both types of composite material were successfully isolated: in the NPs@MOFs it was Co@UiO-66 and in the case of POMs@MOFs it was [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66 and [EuW₁₀O₃₆]@UiO-67 that revealed the most promising for further applications.

The last part of this work involved the application of materials selected in earlier phases as heterogeneous catalysts for oxidation reactions of dibenzothiophene (DBT), in particular the composite materials. The POMs@MOFs, namely the [EuW₁₀O₃₆]@UiOs showed the best catalytic performance for this reaction.

Índice Geral

Agradecimentos.....	vii
Resumo.....	ix
Abstract.....	xi
Índice Geral.....	xiii
Índice de Figuras.....	xix
Índice de Tabelas.....	xxvii
Lista de Abreviaturas.....	xxix
1 Introdução geral.....	1
1.1 Polímeros de coordenação porosos.....	5
1.2 Unidades de construção das redes metal-orgânicas.....	7
1.2.1 Centros metálicos.....	8
1.2.2 Ligandos orgânicos.....	9
1.2.3 Contra-íões.....	10
1.2.4 Moléculas de solvente.....	11
1.3 Fatores envolvidos na síntese dos MOFs.....	11
1.3.1 Temperatura.....	11
1.3.2 pH.....	12
1.3.3 Solventes.....	13
1.4 Propriedades e aplicações das redes metal-orgânicas.....	13
1.4.1 Adsorção, separação e armazenamento de gases.....	14
1.4.2 Sensores Óticos.....	15
1.4.3 Catálise.....	15
1.5 Redes metal-orgânicas com zircónio como centro metálico.....	19
1.5.1 MOFs do tipo UiO-X.....	20
1.5.1.1 UiO-66.....	20
1.5.1.2 NH ₂ -UiO-66.....	21

1.5.1.3	UiO-67.....	22
1.5.2	MOFs do tipo MIL-140.....	23
1.6	Catálise.....	23
1.6.1	Catálise Oxidativa.....	25
1.6.2	O uso de H ₂ O ₂ na catálise oxidativa.....	26
1.6.3	A seletividade na reação de DBT.....	27
1.6.4	Importância da oxidação do DBT na indústria petroquímica.....	28
1.7	Objetivo do trabalho.....	29
1.8	Referências.....	31
2	Redes metal-orgânicas.....	37
2.1	Síntese das redes metal-orgânicas.....	40
2.1.1	Síntese do UiO-66.....	40
2.1.2	Síntese do NH ₂ -UiO-66.....	42
2.1.3	Síntese do UiO-67.....	43
2.1.4	Síntese do MIL-140B.....	44
2.1.5	Síntese do Zr ₆ -NDC.....	45
2.1.6	Síntese do Zr ₆ -iso.....	45
2.1.7	Síntese do Zr ₆ -btc.....	46
2.2	Caraterização das redes metal-orgânicas.....	46
2.2.1	UiO-66.....	46
2.2.2	NH ₂ -UiO-66.....	50
2.2.3	UiO-67.....	53
2.2.4	MIL-140B e Zr ₆ -NDC.....	56
2.2.5	Zr ₆ -iso.....	59
2.2.6	Zr ₆ -btc.....	61
2.3	Referências.....	63
3	Materiais compósitos baseados em nanopartículas e MOFs	65
3.1	Nanopartículas.....	68

3.1.1	Nanopartículas de cobalto.....	68
3.1.2	Nanopartículas de aluminato de cobalto.....	69
3.1.3	Nanopartículas de ferro.....	70
3.2	Síntese <i>in situ</i> das dos MOFs na presença de nanopartículas.....	71
3.2.1	UiO-66 em nanopartículas de cobalto.....	71
3.2.2	UiO-66 em nanopartículas de aluminato de cobalto.....	72
3.2.3	UiO-66 em nanopartículas de ferro.....	73
3.3	Caraterização dos materiais compósitos.....	73
3.3.1	Co@UiO-66.....	73
3.3.2	CoAl ₂ O ₄ @UiO-66.....	76
3.3.3	Fe@UiO-66.....	76
3.4	Referências.....	77
4	Materiais compósitos baseados em polioxometalatos e MOFs.....	79
4.1	Polioxometalatos.....	82
4.1.1	Polioxometalatos do tipo Weakley-Yamase.....	83
4.1.2	Polioxometalatos do tipo Keggin.....	84
4.2	Preparação dos materiais compósitos POMs@MOFs.....	85
4.2.1	Material compósito: [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	85
4.2.2	Material compósito: [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	85
4.2.3	Materiais compósitos: [PW ₉]@MOFs.....	86
4.3	Caraterização dos materiais compósitos POMs@MOFs.....	86
4.3.1	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	86
4.3.2	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	89
4.3.3	[PW ₉]@MIL-140B.....	90
4.3.4	[PW ₉]@ Zr ₆ -NDC.....	94
4.4	Referências.....	99
5	Estudos catalíticos: oxidação do dibenzotiofeno.....	101 94
5.1	Estudos catalíticos da oxidação do DBT.....	104

5.1.1	ZrMOFs.....	104
5.1.1.1	UiOs.....	104
5.1.1.2	Zr ₆ -MOFs.....	105
5.1.2	Materiais compósitos.....	106
5.1.2.1	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	106
5.1.2.2	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	107
5.1.2.3	[PW ₉]@Zr ₆ -MOFs.....	107
5.2	Caraterização pós-catálise.....	108
5.2.1	UiO-66.....	108
5.2.2	NH ₂ -UiO-66.....	109
5.2.3	UiO-67.....	110
5.2.4	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	110
6	Seção experimental.....	111
6.1	Reagentes e Solventes.....	114
6.2	Instrumentação e método.....	115
6.3	Sínteses.....	117
6.3.1	Síntese do UiO-66.....	117
6.3.2	Síntese do NH ₂ -UiO-66.....	117
6.3.3	Síntese do UiO-67.....	117
6.3.4	Síntese do MIL-140B.....	118
6.3.5	Síntese do Zr ₆ -NDC.....	118
6.3.6	Síntese do Zr ₆ -iso.....	119
6.3.7	Síntese do Zr ₆ -btc.....	119
6.3.8	Preparação do material compósito Co@UiO-66.....	119
6.3.9	Preparação do material compósito CoAl ₂ O ₄ @UiO-66.....	120
6.3.10	Preparação do material compósito Fe ₃ O ₄ @UiO-66.....	120
6.3.11	Síntese do EuW ₁₀ O ₃₆	120
6.3.12	Preparação do material compósito [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	120

6.3.13	Preparação do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-67}$	121
6.3.14	Preparação do material compósito $[\text{PW}_9]@\text{MIL-140B}$	121
6.3.15	Preparação do material compósito $[\text{PW}_9]@\text{Zr}_6\text{-NDC}$	121
6.4	Catálise oxidativa do DBT.....	122
6.5	Referências.....	123
7	Considerações finais.....	125

Índice de Figuras

Figura 1.1	Estrutura do polivinil-ferroceno.....	5
Figura 1.2	Várias classes de materiais porosos. Reproduzido da referência.....	6
Figura 1.3	Representação dos vários tipos dimensionais de polímeros de coordenação. Adaptado da referência.....	8
Figura 1.4	Representação das várias possibilidades de construção de polímeros de coordenação através das várias geometrias base. Adaptado da referência.....	9
Figura 1.5	Exemplos de alguns ligandos orgânicos usados na construção de MOFs: 1) ácido tereftálico, 2) ácido piridino-2,5-dicarboxílico, 3) ácido isoftálico, 4) ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico, 5) ácido 2H-imidazola-4,5-dicarboxílico, 6) 4,4'-bipiridina, 7) ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico, 8) ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, 9) ácido 4,4',4''-(1,3,5-triazino-2,4,6- triil)tribenzóico, 10) ácido piridino-3,5-dicarboxílico, 11) 4H-imidazola, 12) ácido 4,4',4''',4''''-metanotetraíltetrabenzóico, 13) 1,4-di(H-tetrazol-5-il)benzeno, 14) 1,3,5-tri(1H-tetrazol-5- il)benzeno, 15) ácido 4,4',4''-metanotriiltribenzóico, 16) ácido pirazino-2,3-dicarboxílico, 17) ácido 4,4',4''-nitrilotribenzóico. Adaptado da referência.....	10
Figura 1.6	Imagens TEM comprovando o tamanho das partículas impregnadas após modificação da temperatura. Adaptado da referência.....	12
Figura 1.7	Número de publicações envolvendo redes metal-orgânicas.....	14
Figura 1.8	Representação da rede do MOFTb ₂ (BDC) ₃ . Reproduzido da referência.....	15
Figura 1.9	Representação da rede do Cd(4,4'-bpy) ₂ (NO ₃) ₂ . Adaptado da referência.....	16
Figura 1.10	Representação da catálise no centro metálico à esquerda,	

	representação dum fosfanato de lantanídeo à direita. Adaptado da referência.....	17
Figura 1.11	Representação da catálise a ocorrer num metal privilegiado à esquerda, representação de uma metal-porfirina à direita. Adaptado da referência.....	17
Figura 1.12	Representação da catálise a ocorrer através dos ligandos orgânicos à esquerda, representação de uma metal-porfirina à direita. Adaptado da referência.....	18
Figura 1.13	Representação da catálise de uma reação catalítica multifuncional à esquerda, representação de um fotoredox organocatalisador à direita. Adaptado da referência.....	18
Figura 1.14	Representação dos materiais do tipo UiO. a) Zr-MOF com o ácido tereftálico, UiO-66 b) Zr-MOF com o ácido 4,4-bifenildicarboxílico, UiO-67 e c) Zr-MOF com o ácido 1,1-trifenil-3,3-dicarboxílico UiO-68. Adaptado da referência.....	19
Figura 1.15	Representação dos materiais MIL-140. Adaptado da referência.....	20
Figura 1.16	Representação do UiO-66. Adaptado da referência.....	21
Figura 1.17	Representação do NH ₂ -UiO-66. Adaptado da referência.....	22
Figura 1.18	Representação do UiO-67. Adaptado da referência.....	22
Figura 1.19	Representação do MIL-140B. Adaptado da referência.....	23
Figura 1.20	Dibenzotiofeno.....	27
Figura 1.21	DBT e os seus derivados de alquila. Adaptado da referência.....	28
Figura 2.1	Esquema reacional da síntese do UiO-66. Adaptado da referência....	41
Figura 2.2	Representação do aquecimento do reator de aço e teflon no interior do forno.....	41
Figura 2.3	Ácido 2-amino tereftálico. Adaptado da referência.....	42
Figura 2.4	Esquema reacional da síntese do NH ₂ -UiO-66. Adaptado da referência.....	42

Figura 2.5	Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.....	42
Figura 2.6	Esquema reacional da síntese do UiO-67-1. Adaptado da referência.	43
Figura 2.7	Esquema reacional da síntese do UiO-67-2. Adaptado da referência.	44
Figura 2.8	Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.....	44
Figura 2.9	Esquema reacional da preparação do MIL-140B. Adaptado da referência.....	45
Figura 2.10	Ácido isotereftálico.....	45
Figura 2.11	Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico.....	46
Figura 2.12	Espectro de FTIR do UiO-66-1, na região de número de onda entre o 400 e 4000 cm^{-1}	47
Figura 2.13	Espectros de FTIR das amostras preparadas pela várias metodologias na região de número de onda entre o 400 e 1800 cm^{-1} : UiO-66-1 (preto), UiO-66-2 (vermelho) e UiO-66-3 (azul).....	48
Figura 2.14	Difratogramas de raios-x de pós (entre 3° e 40°, 2 θ) de três amostras sintetizadas, UiO-66-1 (preto), UiO-66-2 (vermelho) e UiO- 66-3 (azul).....	48
Figura 2.15	Imagens do SEM do UiO-66-1 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	49
Figura 2.16	Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra UiO-66-1.....	50
Figura 2.17	Espectros de FTIR do NH_2 -UiO-66 (preto) e do UiO-66-1 (vermelho), no intervalo de número de onda de 1800-400 cm^{-1}	51
Figura 2.18	Difratograma de raios-X de pós do NH_2 -UiO-66 (preto) do UiO-66-1 (vermelho), no intervalo de ângulos 2 θ entre 3° e 40°.....	51
Figura 2.19	Imagens do SEM do NH_2 -UiO-66 obtidas com diferentes ampliações: A)1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	52
Figura 2.20	Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra NH_2 -UiO-66.....	53
Figura 2.21	Espectros de FTIR do UiO-67-1 (preto) e do UiO-67-2 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1}	53

Figura 2.22	Difratograma de raios-X de pós do UiO-67-1 (preto) do UiO-66-2 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°	54
Figura 2.23	Imagens do SEM do UiO-67-2 obtidas com diferentes ampliações: A)1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	55
Figura 2.24	Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra UiO-67.....	55
Figura 2.25	Espectros de FTIR do MIL-140B (vermelho) e do Zr ₆ -NDC (preto), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	56
Figura 2.26	Difratograma de raios-X de pós do Zr ₆ -NDC (preto) do MIL-140B (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°	57
Figura 2.27	Imagens do SEM do MIL-140B obtidas com diferentes ampliações: A)1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	58
Figura 2.28	Imagens do SEM do Zr ₆ -NDC obtidas com diferentes ampliações: A)1000x, B) 5000x, C) 30000x.....	58
Figura 2.29	Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra MIL-140B.....	59
Figura 2.30	Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra Zr ₆ -NDC.....	59
Figura 2.31	Espectros de FTIR do Zr ₆ -iso (preto) e do UiO-66(vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	60
Figura 2.32	Difratograma de raios-X de pós do Zr ₆ -iso, no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°	60
Figura 2.33	Espectros de infravermelho do Zr ₆ -btc solvo (preto) e do Zr ₆ -btc hidro no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	61
Figura 3.1	Taça de Lycurgus refletindo a cor verde, à esquerda, e transmitindo a cor vermelha, à direita. Reproduzido da referência.....	68
Figura 3.2	Imagens SEM das nanopartículas de cobalto revestidas com carbono. Reproduzido da referência.....	69
Figura 3.3	Imagem TEM das nanopartículas de aluminato de cobalto. Reproduzido da referência.....	70
Figura 3.4	Imagem SEM das nanopartículas de óxido de ferro. Reproduzido da	

	referência.....	70
Figura 3.5	Representação do aquecimento por microondas.....	72
Figura 3.6	Esquema reacional da impregnação das nanopartículas no MOF UiO-66.....	72
Figura 3.7	Espectros de infravermelho do Co@UiO-66 (preto) e do material de suporte, o UiO-66 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	73
Figura 3.8	Difratogramas de raios-X de pós do Co@UiO-66 (preto) e do UiO-66 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.....	74
Figura 3.9	Imagens de SEM do Co@UiO-66 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	75
Figura 3.10	Espectro de energia dispersiva de raios-X do material composto Co@UiO-66.....	75
Figura 3.11	Espectros de infravermelho do Fe@UiO-66 (preto) e o UiO-66 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	76
Figura 4.1	POMs classificados de acordo com a sua estrutura. Com a cor azul a representar o metal, os vértices vermelhos a representar o oxigénio e as outras variadas cores a representar os heteroátomos. Adaptado da referência.....	82
Figura 4.2	Estrutura cristalina do POM [EuW ₁₀ O ₃₆] ⁻⁹ . Reproduzido da referência.....	83
Figura 4.3	Representações das várias estruturas Keggin. Reproduzido da referência.....	84
Figura 4.4	Esquema reacional da impregnação do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67 através do método de impregnação.....	86
Figura 4.5	Espectros de FTIR do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66 (preto) e do UiO-66 vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	87
Figura 4.6	Difratogramas de raios-X de pós do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66 (preto) e	

	do UiO-66 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°	87	
Figura 4.7	Imagens de SEM do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$ obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	88	
Figura 4.8	Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$	89	
Figura 4.9	Espectros de FTIR do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-67}$ (preto) e do UiO-67 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1}	89	
Figura 4.10	Imagens de SEM do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-67}$ obtidas com diferentes ampliações: A) 20000x, B) 20000x, C) 100000x.....	90	
Figura 4.11	Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-67}$	90	83
Figura 4.12	Espectros de FTIR do $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$ (preto) e do MIL-140B (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1}	91	
Figura 4.13	Espectro de UV/Vis antes da incorporação do PW_9 no MIL-140B (preto) e após a incorporação do PW_9 no MIL-140B (vermelho), no intervalo de comprimento de onda entre 220 a 400 nm.....	92	
Figura 4.14	Difratogramas de raios-X de pós do $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$ (preto) e do MIL-140B (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°	92	
Figura 4.15	Imagens de SEM do $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$ obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	93	
Figura 4.16	Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$	94	
Figura 4.17	Espectros de FTIR do $[\text{PW}_9]\text{@Zr}_6\text{-NDC}$ (preto) e do $\text{Zr}_6\text{-NDC}$ (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1}	95	
Figura 4.18	Espectro de UV/Vis antes da incorporação do PW_9 no $\text{Zr}_6\text{-NDC}$ (preto) e após a incorporação do PW_9 no $\text{Zr}_6\text{-NDC}$ (vermelho), no intervalo de comprimento de onda entre 220 a 400 nm.....	95	
Figura 4.19	Difratogramas de raios-X de pós do $[\text{PW}_9]\text{@Zr}_6\text{-NDC}$ (preto) e		

	do Zr ₆ -NDC(vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.....	96
Figura 4.20	Imagens de SEM do [PW ₉]@ Zr ₆ -NDCobtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.....	97
Figura 4.21	Espectros de energia dispersiva de raios-X do material composto [PW ₉]@ Zr ₆ -NDC.....	97
Figura 5.1	Esquema representativo da reação catalítica realizada com os vários materiais.....	104
Figura 5.2	Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos UiOs.	105
Figura 5.3	Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos Zr ₆ -MOFs.....	106
Figura 5.4	Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66 e respectivo suporte UiO-66.....	106
Figura 5.5	Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67e respectivo suporte UiO-67.....	107
Figura 5.6	Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos [PW ₉]@Zr ₆ -MOFs.....	108
Figura 5.7	Espectros de FTIR do UiO-66 pós catálise (preto) e do UiO-66 pré - catálise (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	109
Figura 5.8	Espectros de FTIR do NH ₂ -UiO-66 pós catálise (preto) e do UiO-66 pré-catálise (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	109
Figura 5.9	Espectros de FTIR do UiO-67 pós catálise (preto) e do UiO-67 pré-catálise (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	110
Figura 5.10	Espectros de FTIR do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66 pós catálise (preto) e do [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66 pré-catálise (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm ⁻¹	110

Índice de Tabelas

Tabela 1.1	Tabela com vários oxidantes ordenado pelo seu conteúdo de oxigénio ativo. Adaptado da referência.....	27
Tabela 6.1	Reagentes e solventes usados na síntese das redes metal-orgânicas.....	114
Tabela 6.2	Reagentes e solventes usados na síntese das nanopartículas nas redes metal-orgânicas.....	114
Tabela 6.3	Reagentes e solventes usados na síntese dos polioxometalatos nas redes metal-orgânicas.....	114
Tabela 6.4	Reagentes e solventes usados nas reações catalíticas.....	114
Tabela 6.5	Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador os UiOs.....	122
Tabela 6.6	Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador os Zr ₆ -MOFs.....	122
Tabela 6.7	Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador o [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	122
Tabela 6.8	Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador o [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	122
Tabela 6.9	Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador o [PW ₉]@Zr ₆ -MOFs.....	122

Lista de Abreviaturas

PCPs - polímeros porosos de coordenação

MOFs - redes metal-orgânicas

MIL - materiais do instituto de Lavoisier

TEM - microscopia eletrónica de transmissão

btc - ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico

bdc - ácido tereftálico

UiO - Universidade de Oslo

NDC - ácido 2,6 naftalenodicarboxílico

DBT - dibenzotiofeno

HDS - hidrodessulfurização

ODS - dessulfurização oxidativa

DMF - dimetilformamida

BPDC - ácido 4,4-bifenildicarboxílico

iso - ácido isotereftálico

FT-IR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

XRD - difração de raios-X de pós

SEM - microscopia eletrónica de varrimento

EDS - espectroscopia dispersiva de raios-X

UV/Vis - espectroscopia de ultravioleta-visível

ICP-AES - espectrometria de emissão atómica por plasma acoplado indutivamente

Capítulo 1

Introdução Geral

Índice

1	Introdução geral.....	1
1.1	Polímeros de coordenação porosos.....	4
1.2	Unidades de construção das redes metal-orgânicas.....	6
1.2.1	Centros metálicos.....	7
1.2.2	Ligandos orgânicos.....	8
1.2.3	Contra-íões.....	9
1.2.4	Moléculas de solvente.....	10
1.3	Fatores envolvidos na síntese dos MOFs.....	10
1.3.1	Temperatura.....	10
1.3.2	pH.....	11
1.3.3	Solventes.....	12
1.4	Propriedades e aplicações das redes metal-orgânicas.....	12
1.4.1	Adsorção, separação e armazenamento de gases.....	13
1.4.2	Sensores Óticos.....	14
1.4.3	Catálise.....	14
1.5	Redes metal-orgânicas com zircónio como centro metálico.....	17
1.5.1	MOFs do tipo UiO-X.....	19
1.5.1.1	UiO-66.....	19
1.5.1.2	NH ₂ -UiO-66.....	20
1.5.1.3	UiO-67.....	20
1.5.2	MOFs do tipo MIL-140.....	21
1.6	Catálise.....	22
1.6.1	Catálise Oxidativa.....	23
1.6.2	O uso de H ₂ O ₂ na catálise oxidativa.....	24
1.6.3	A seletividade na reação de DBT.....	26

1.6.4	Importância da oxidação do DBT na indústria petroquímica.....	27
1.7	Objetivo do trabalho.....	28
1.8	Referências.....	29

1.1 - Polímeros de Coordenação Porosos

Nas últimas décadas, o interesse na síntese de novos materiais funcionais híbridos promissores levou muitos investigadores na área da química a desenvolverem polímeros de coordenação porosos (PCPs). Os PCPs têm estruturas originadas a partir de um átomo ou ião metálico que se encontram ligados a um conjunto de moléculas orgânicas, denominados de ligandos, de forma simetricamente orientada através de ligações coordenadas podendo apresentar uma, duas ou três dimensões.^[1]

Há cerca de sessenta anos foi sintetizado o primeiro polímero de coordenação, o qual foi obtido através de polimerização radical, o polivinil-ferroceno (Figura 1.1). Só mais tarde, no início dos anos 60 é que o termo “polímero de coordenação” foi pela primeira vez introduzido, apesar dos poucos relatórios e artigos publicados na altura.^[2]

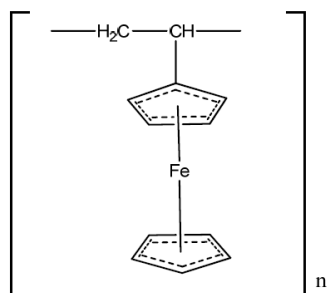


Figura 1.1 – Estrutura do polivinil-ferroceno.

Foi já no fim do milénio que houve vários desenvolvimentos importantes nesta área. Este impulso deveu-se, em grande escala, à disponibilidade de meios adequados de estudo destes materiais a nível estrutural e à evolução das áreas de aplicação associados a estes materiais, como a separação e armazenamento de gases e catálise heterogénea. A meio da década de 90 existiam duas grandes classes de materiais porosos: materiais inorgânicos e materiais baseados em carbono.^[3]

Os primeiros encontram-se dividido em dois grandes grupos: os aluminossilicatos e os aluminofosfatos. A grande referência, no caso dos aluminossilicatos, são os zeólitos que são materiais cristalinos tridimensionais cuja formula geral é $M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]^{x-} \cdot w H_2O$, em que M representa o catião metálico.^[3-5] A sua rede é constituída por tetraedros TO_4 , em que T pode ser alumínio ou silício, define tuneis interligados entre si, em que as moléculas de água e os catiões metálicos estão inseridos. A porosidade da estrutura é conseguida quando as moléculas de água

são eliminadas, não afetando a restante estrutura. Inicialmente, estas cavidades eram usadas para a separação de gases e para a catálise.

No caso dos aluminofosfatos (AlPOs), estes são constituídos por tetraedros de cationes Al^{3+} interligados pelos átomos de oxigénio, constituindo uma rede tridimensional, que faz com que os muitos aluminofosfatos tenham também estruturas cristalinas.^[6]

Os materiais baseados em carbono, apesar da sua elevada porosidade e área superficial, têm uma estrutura desordenada, estrutura essa que é constituída por uma rede de camadas de carbonos hexagonais defeituosos ligados por grupos alifáticos. Vários grupos funcionais e heteroelementos podem ser incorporados na sua rede.^[7]

A porosidade encontrada nos zeólitos é o tipo de porosidade que podemos encontrar nos polímeros de coordenação porosos, ou seja, poros regulares e elevada porosidade. Estes materiais também possuem uma rede bastante flexível, fazendo com a sua rede possa ser modificada face a vários ambientes.^[8-9]

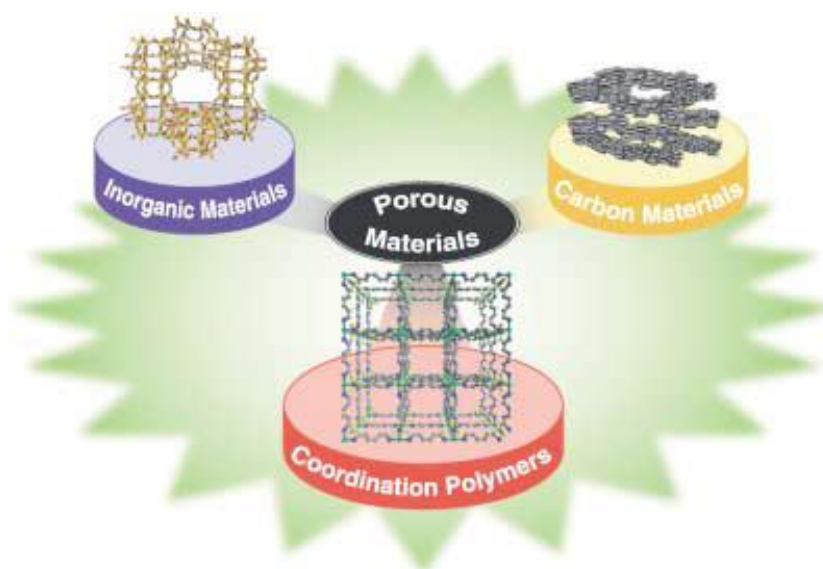


Figura 1.2 – Várias classes de materiais porosos. Reproduzido da referência.^[6]

Como foi referido anteriormente, foi nos anos 60 que a designação de "polímero de coordenação" surgiu, mas com a evolução científica desde então que essa designação não é a mais correta visto que não toma em consideração certas propriedades importantes no material como, por exemplo a sua morfologia. Por volta de 1990, Richard Robson e Bernard Hoskins introduzem pela primeira vez o conceito de redes metal-orgânicas (MOFs, do inglês "metal-organic frameworks") ao apresentar

um material composto por um ião metálico conectado a ligandos tetraédricos ou em formato de vareta, como o tetracianofenilmetano e a 4,4'-bipiridina.^[10-11]

Este tipo de materiais contém um conjunto de propriedades únicas, como por exemplo: têm elevada robustez devido as suas ligações de coordenação fortes, são dotados de uma excelente definição estrutural, baixa densidade, elevada área superficial e porosidade e apresentam muita cristalinidade.^[12-14] Uma das características mais interessantes dos MOFs é a possibilidade de se poder controlar o tamanho dos seus poros e a sua funcionalização aquando do processo de síntese. A única propriedade negativa dos MOFs conhecida até aos dias de hoje é o facto de estes terem fraca estabilidade térmica, normalmente limitada entre os 300 a 500 °C.^[15] Mesmo parecendo bastante similares, existem certas diferenças entre MOFs e polímeros:

Um polímero é formado por monómeros através de ligações covalentes, ao passo que o MOF baseia-se principalmente em ligações coordenativas fortes, que lhes fornece robustez, unidades de ligandos disponíveis para a sua modificação e estruturas geometricamente bem definidas. Em ambos, as interações intermoleculares fracas podem desempenhar um papel importante no arranjo estrutural e nas propriedades.^[16]

1.2 - Unidades de construção das redes metal-orgânicas

A construção dos polímeros de coordenação pode ser visto como uma "arte construtiva", em que a geometria final do novo material depende das suas unidades de construção. Estes materiais são cristalinos, nem sempre passíveis de porosidade, que ligam centros metálicos a ligandos orgânicos dando origem a redes, podendo elas serem unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), sendo as tridimensionais mais relacionadas com os MOFs.

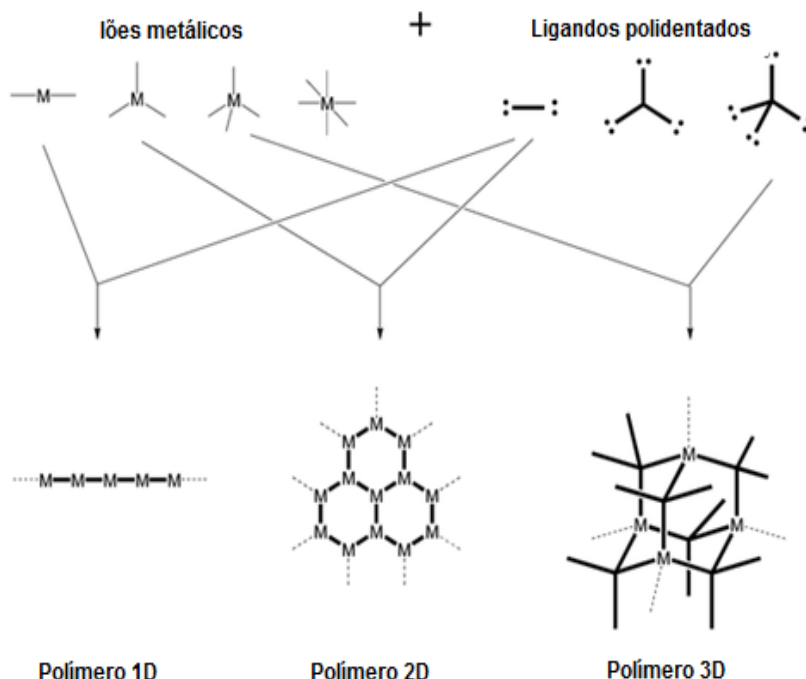


Figura 1.3 – Representação dos vários tipos dimensionais de polímeros de coordenação. Adaptado da referência.^[13]

1.2.1 - Centros Metálicos

Como referido anteriormente, este tipo de materiais é constituído por um centro metálico e existem vários tipos de metais estudados e usados na construção destas redes metal-orgânicas, focando-se muito mais em metais de transição, e em lantanídeos. Estes são escolhidos conforme as suas propriedades, desde o seu tamanho, geometria de coordenação e dureza, pois o centro metálico vai ter influência na estrutura final do polímero e a sua estrutura vai influenciar certas propriedades.^[17-19]

Os metais de transição são os mais utilizados, hoje em dia, na construção de redes metal-orgânicas. A ligação entre o centro metálico e o ligando, dependendo do metal utilizado e do seu respectivo estado de oxidação, pode dar origem a várias geometrias possíveis, desde a linear, trigonal plana, tetraédrica, quadrado plana, piramidal planar, octaédrica, prisma trigonal, bipiramidal pentagonal ou bipiramidal trigonal.^[6]

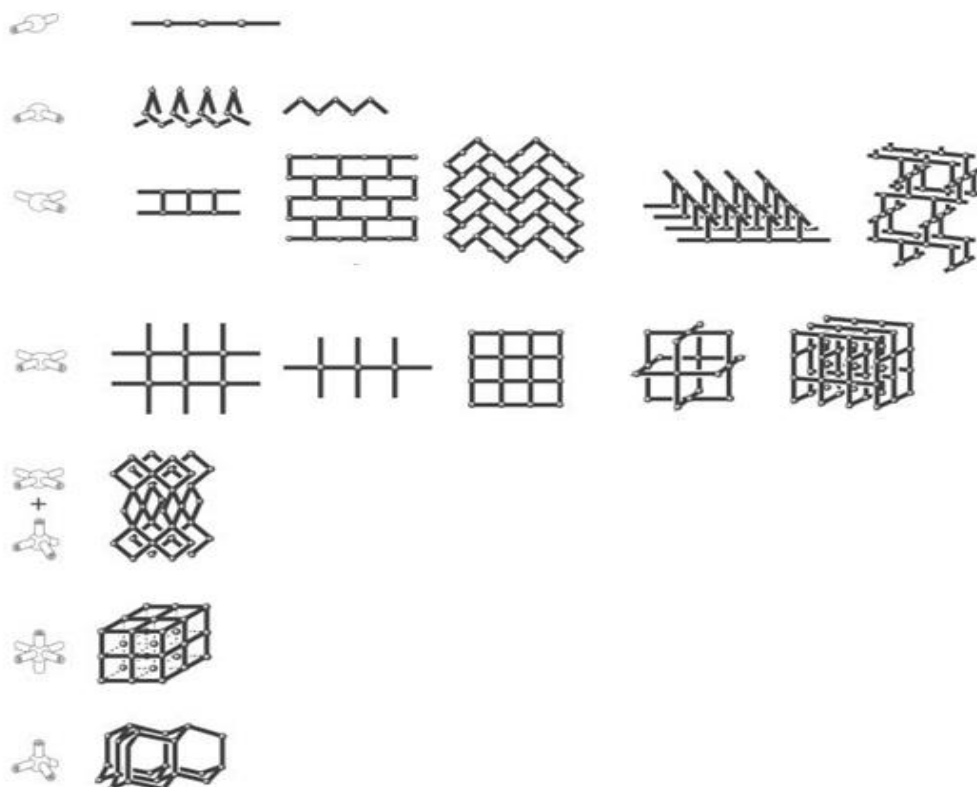


Figura 1.4 – Representação das várias possibilidades de construção de polímeros de coordenação através das várias geometrias base. Adaptado da referência.^[6]

Se consideramos os iões Ag^+ e Cu^+ como exemplo, ambos possuem uma configuração eletrónica d^{10} , são portanto, mais “flexíveis”, possuindo números de coordenação e geometrias que dependem das condições da reação. Enquanto o ião prata pode apresentar-se como linear, trigonal, tetraédrico, quadrangular plano, piramidal quadrado e octaédrico; o ião cobre por sua vez costuma ser tetraédrico ou trigonal.^[6,19] Os iões lantanídeos, que possuem números de coordenação mais elevados que os metais de transição, geralmente entre 7 e 10, podem apresentar-se numa maior variedade de geometrias.^[20]

1.2.2 - Ligandos Orgânicos

Os ligandos orgânicos são as pontes de ligação entre os vários centros metálicos, como já foi referido anteriormente. De forma à rede metal-orgânica poder ter uma estrutura infinita, estes ligandos devem ser bidentados ou multidentados, possuindo pelo menos dois átomos dadores, geralmente o azoto, oxigénio ou enxofre.^[21]

A importância que estes ligandos tem na estrutura do polímero deve-se as suas propriedades, como por exemplo: a sua flexibilidade estrutural, ou seja, se estes são

rígidos ou não; o seu comprimento e ângulos de ligação entre grupos de coordenação; o seu volume e a presença de heteroátomos, como o azoto, oxigénio, fósforo ou enxofre, além dos átomos dadores. Além disso a simetria molecular destes influencia a sua funcionalidade na molécula.^[16,22]

Estes ligandos orgânicos possuem um a vários grupos funcionais na sua estrutura, desde ácidos carboxílicos, amidas, aminas, fosfanatos, sulfanatos, grupos nitrilo e várias combinações destes grupos.

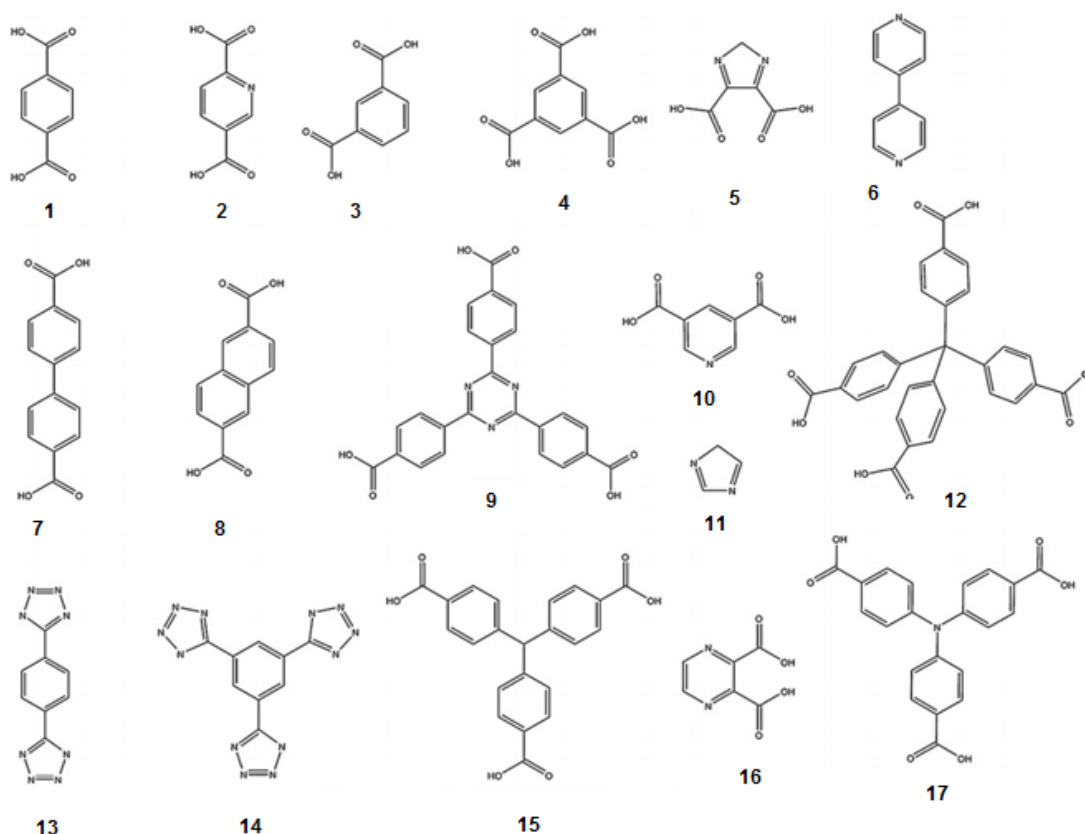


Figura 1.5 – Exemplos de alguns ligandos orgânicos usados na construção de MOFs: 1) ácido tereftálico, 2) ácido piridino-2,5-dicarboxílico, 3) ácido isoftálico, 4) ácido benzeno-1,3,5- tricarboxílico, 5) ácido 2H-imidazola-4,5-dicarboxílico, 6) 4,4'-bipiridina, 7) ácido bifenil-4,4'- dicarboxílico, 8) ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, 9) ácido 4,4',4''-(1,3,5-triazino-2,4,6- triil)tribenzóico, 10) ácido piridino-3,5-dicarboxílico, 11) 4H-imidazola, 12) ácido 4,4',4'',4'''- metanotetra(4-phenyl)trabenzóico, 13) 1,4-di(H-tetrazol-5-il)benzeno, 14) 1,3,5-tri(1H-tetrazol-5- il)benzeno, 15) ácido 4,4',4''-metanotri(4-phenyl)trabenzóico, 16) ácido pirazino-2,3-dicarboxílico, 17) ácido 4,4',4''-nitrotribenzóico. Adaptado da referência.^[16]

1.2.3 - Contra-íões

Os contra-íões, apesar de influenciarem a estrutura do material, são componentes minoritários nas redes metal-orgânicas uma vez que a sua influência é bastante menor do que a dos centros metálicos ou dos ligandos orgânicos. Estes estão mais presentes quando são usados ligandos neutros, pois é necessário balancear as

cargas positivas que se obtêm aquando da ligação do ligando ao centro metálico. A quantidade de contra-íões influencia o ambiente do ião metálico podendo influenciar a estrutura do material, uma vez que os contra-íões envolvem-se nas interações fracas ou podem atuar como moléculas hóspede nos espaços vazios.

São usados como contra-íões, aniões inorgânicos, tais como, BF_4^- , NO_3^- , NCS^- , NO_2^- , CN^- , SO_4^{2-} , Cl^- , ClO_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , N_3^- e vários halogenetos. Estes aniões inorgânicos são utilizados para atuarem como um aceitador de pontes de hidrogénio entre átomos de oxigénio e flúor e como unidades de coordenação.^[19,20]

1.2.4 - Moléculas de Solvente

Tal como os contra-íões, as moléculas de solvente são um componente menor no que toca à sua importância nos polímeros de coordenação. Estas podem cristalizar com o próprio polímero e aumentar o número de interações fracas na estrutura final. As moléculas de solvente, da mesma forma que os contra-íões, atuam como moléculas hóspede e ocupam os espaços vazios existentes no material.

No entanto, estas moléculas são importantes no que respeita aos materiais altamente porosos, ocupando os espaços vazios numa etapa inicial, espaços esses que se fechariam pois a Natureza tende a evitar a formação de espaços vazios de grandes dimensões. Ao serem mais tarde removidos, permitem a criação de porosidade. Desta forma os solventes vão atuar como reguladores da topologia da rede do polímero, funcionando como molde para a estrutura final do mesmo.^[20]

1.3 - Fatores envolvidos na síntese dos MOFs

Na síntese dos MOFs, além das unidades de construção anteriormente relatadas, entram vários fatores importantes como é o caso da temperatura, o pH e os solventes usados. A forma como esses parâmetros são controlados leva a inúmeras possibilidades de formação influenciando, por exemplo, a qualidade e rendimento.^[23]

1.3.1 - Temperatura

A temperatura é um fator na síntese destes materiais pois influencia a sua topologia final, uma vez que realizando a síntese a diversas temperaturas pode fazer com que os seus ligandos adotem conformações diferentes.^[24]

Um exemplo da influência deste fator pode ser observado no trabalho de Hermanndörfer *et al.* Na tentativa de incorporar nanopartículas de níquel/paládio no MOF MIL-101 (MIL, de Materiais do Instituto de Lavoisier), verificaram que as partículas de níquel de tamanho superior encontravam-se à superfície da rede metal-orgânica por serem de dimensão superior ao tamanho do poro do MOF. Aumentando a temperatura e recorrendo a microscopia TEM (Figura 1.6) foi possível observar um aumento da quantidade de nanopartículas incorporadas no MIL-101 devido ao facto de o aumento de temperatura levar à modificação estrutural dos ligandos e consequentemente, o alargamento dos poros do material.^[25]

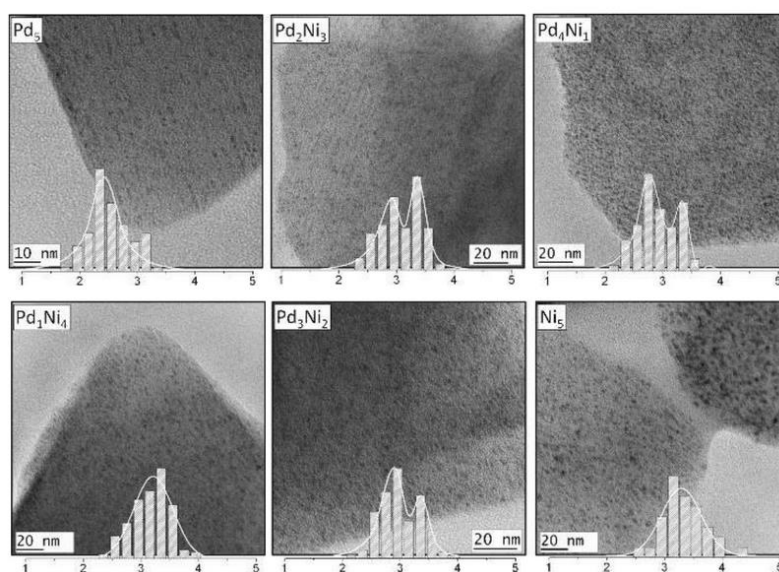


Figura 1.6 – Imagens de TEM comprovando o tamanho das partículas impregnadas após modificação da temperatura. Adaptado da referência.^[25]

1.3.2 - pH

A topologia final dos polímeros de coordenação é dependente das condições de pH da reação uma vez que esta pode ditar a formação de diferentes dimensionalidades.^[26-27]

Zhang e os seus colaboradores. sintetizaram vários MOFs à base de lantanídeos Eu^{3+} e Y^{3+} em que um dos parâmetros em que o artigo científico se baseou foi a influência do pH na topografia do material. Neste estudo sintetizou-se dois compostos: o $[\text{EuY}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{IN})_3(\text{ox})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Eu}_{3.5}\text{Y}_{4.5}(\mu_2\text{-OH})_8(\text{IN})_8(\text{ox})_4$ (HIN = ácido isonicotínico; H_2ox = ácido oxálico). O que se descobriu foi que a um pH de 2, o composto 1 apresentava uma estrutura bidimensional, mas se o pH fosse aumentado para 3, este composto passava de uma estrutura 2D para uma 3D. Além disso, foi

testado a mudança de comportamento em ambos os materiais até $\text{pH} = 5$, comprovando que, devido aos seus ligandos serem ácidos fracos, o pH a qual os materiais são sintetizados torna-se um fator importante na dimensionalidade final do material.^[27]

1.3.3 - Solventes

A escolha do solvente utilizado também tem um certo peso no que toca à estrutura final das redes metal-orgânicas e essa escolha pode ser complicada de se fazer. Como foi referido anteriormente, (secção 1.3.4) as moléculas de solvente também podem interatuar como ligandos ou moléculas hóspede, podendo também participar em interações fracas.^[20] Dessa forma, a natureza e quantidade do solvente utilizado pode levar a que o conteúdo do complexo metálico no material seja diferente do esperado. É possível no entanto usar mais do que um solvente.^[28]

Um exemplo da influência dos solventes nas sínteses dos MOFs baseados em cobalto, é demonstrado pelo o cientista Cui e pelos seus colaboradores. Estes MOFs deste trabalho apresentavam tais propriedades através das pontes carboxiladas, das moléculas de água e dos iões OH^- existentes. O estudo conclui que com o uso de diferentes solventes como a água e o DMF é possível regular a coordenação do polímero, fazendo com que a topografia do material seja diferente de solvente para solvente, modificando as peças que lhes confirmam o magnetismo.^[28]

1.4 - Propriedades e aplicações das redes metal-orgânicas

Os polímeros de coordenação tem inúmeras propriedades únicas e tem sido investigados insistentemente através de várias áreas da ciência. Devido a esse interesse, o número de publicações sobre os polímeros de coordenação tem vindo a aumentar de ano para ano (Figura 1.9).^[29]

As características que estes materiais possuem fazem com sejam aplicados em várias áreas, como por exemplo, na adsorção, separação e armazenamento de gases, em sensores óticos e na catálise.

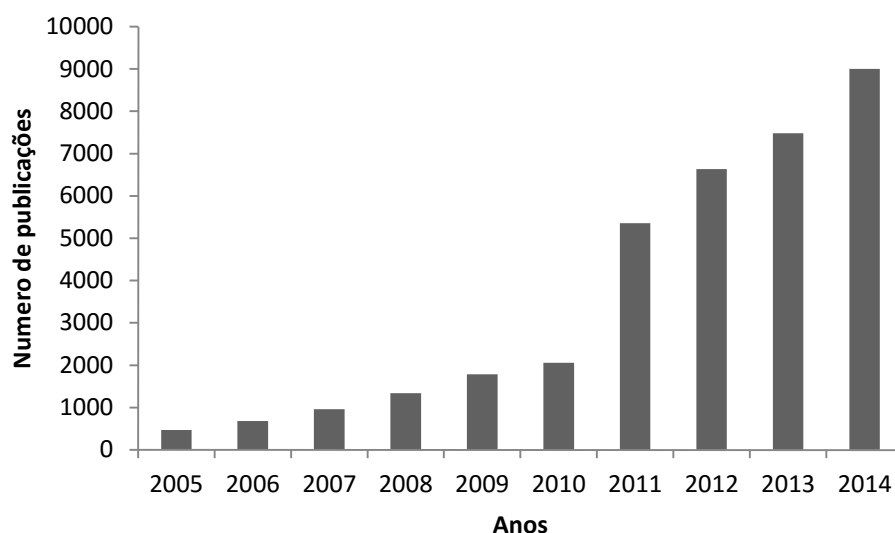


Figura 1.7 – Número de publicações envolvendo redes metal-orgânicas.^[29]

1.4.1 - Adsorção, separação e armazenamento de gases

As redes metal-orgânicas têm sido vastamente investigados como materiais adsorventes de gases, com grande foco no hidrogénio. Como se sabe, hoje em dia, devido à enorme necessidade de usar combustíveis fósseis, e pensando na sua relativa escassez, cientistas pesquisam alternativas à tal dependência.

O hidrogénio, que é considerado como um elemento de energia ambientalmente atraente, é uma opção segura e limpa em relação ao futuro energético. No entanto, o armazenamento e a libertação de hidrogénio de forma segura e eficaz continua a ser uma enorme dificuldade. As redes metal-orgânicas são então consideradas materiais promissores nesta área devido a sua elevada porosidade e à elevada área superficial interna. Aliás, alguns MOFs exibem alta capacidade de armazenamento de hidrogénio (>7 wt%) a 77 K e a alta pressão.^[30,31] No entanto, à temperatura ambiente, a capacidade de adsorção destes materiais é inferior a 1 wt% devido às interações de fraca energia ($3-10$ kJ mol⁻¹) entre a rede do material e o hidrogénio.^[31]

Existem várias técnicas para efetuar a separação de gases, entre elas: destilação criogénica, tecnologia com base em membranas e tecnologia na base de adsorção.^[32-34] No geral, o processo da separação de gases por adsorção é realizado pelas redes metal-orgânicas com sucesso devido a quatro aspectos:

i) Poros - alguns componentes de uma mistura, devido aos seus variados tamanhos/formas, são impedidos de atravessar os poros, enquanto outros conseguem e são posteriormente adsorvidos, ou seja, o polímero actua como se fosse um filtro;

ii) Superfície - os variados tipos de redes metal-orgânicas possuem vários tipos de superfície, com diferentes afinidades para certos compostos. Dessa forma, ocorre uma adsorção preferencial, originando uma seletividade e separação;

iii) Efeito cinético - devido a diferentes taxas de adsorção, alguns componentes introduzem-se nos poros do material mais rapidamente que outros.^[35]

1.4.2 - Sensores Óticos

A área de sensores óticos tem sido uma área onde as redes metal-orgânicas têm originado bastante interesse como materiais luminescentes. Redes luminescentes podem ser preparadas usando blocos de construção orgânicos luminescentes, metais luminescentes ou através de transferências de carga ligando-metal.^[36]

A presença de centros metálicos baseados em lantanídeos pode criar luminescência. Em 1999, Yaghi e os seus colaboradores reportaram um sólido de coordenação baseado em lantanídeos, $Tb_2(BDC)_3 \cdot (H_2O)_4$ que usa água como ligandos terminais. Após a remoção da água, era possível preparar o MOF $Tb_2(BDC)_3$. A rede apresentava diferentes espectros de luminescência consoante a presença/ausência de moléculas hóspedes.^[37]

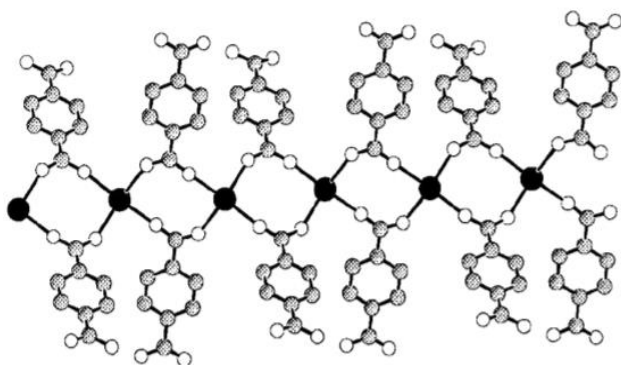


Figura 1.8 – Representação da rede do MOF $Tb_2(BDC)_3$. Reproduzido da referência.^[37]

1.4.3 - Catálise

Devido à sua elevada porosidade estes materiais têm sido vastamente aplicados no que toca à catálise. Como já foi referido anteriormente, os poros dos MOFs podem ser alterados de forma a trazer certas vantagens, neste caso pode-se

alterar os seus poros para que se possa obter uma capacidade catalítica superior ou específica.^[38] A catálise com estes materiais combina os benefícios da catálise heterogénea, ou seja, o catalisador é de fácil separação pós-catálise, é reciclado, é barato e sustentável, e os benefícios da catálise homogénea, tais como: arquitetura catalítica complexa, catálise assimétrica e numerosas transformações.^[39]

Apesar de ser uma área onde estes materiais são promissores, só em 1994 é que Fujita *et al.* apresentaram o primeiro artigo científico em que relatam um MOF bidimensional composto por $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$. Neste trabalho, o material em questão foi usado para estudar a reação entre o fenol e o trimetilcianossilano, dissolvidos em diclorometano. Com a intervenção do material metal-orgânico, concluiu-se que é possível obter diversos produtos além do esperado devido aos tamanhos dos poros existentes na estrutura do MOF.^[40]

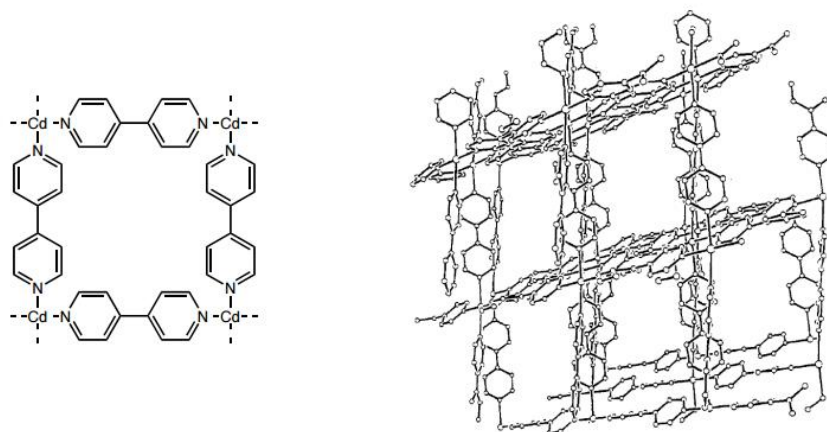


Figura 1.9 – Representação da rede do $\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2(\text{NO}_3)_2$. Adaptado da referência.^[40]

Nas reações catalíticas, existem várias estratégias de como a interação entre o substrato e o catalisador possa ocorrer:

- Catálise no centro metálico - neste tipo de reação catalítica, o substrato irá reagir preferencialmente com o centro metálico do polímero de coordenação, algo muito frequente nos fosfanatos de lantanídeos.

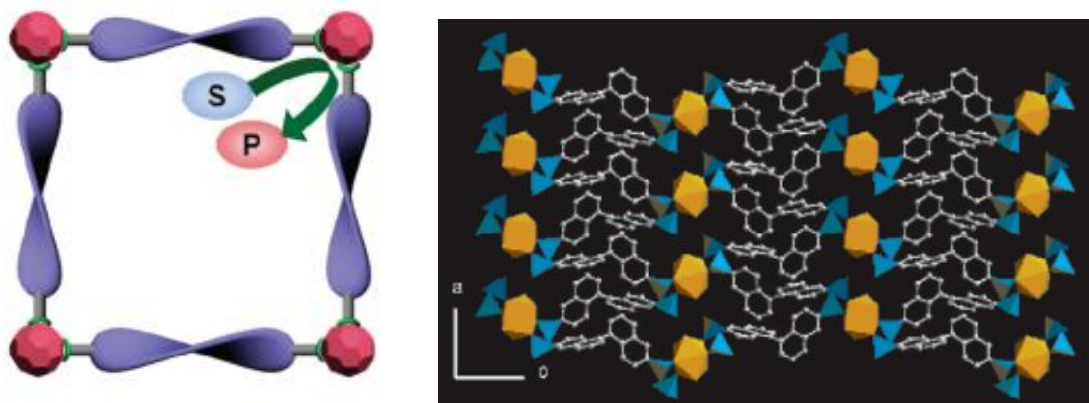


Figura 1.10 – Representação da catálise no centro metálico à esquerda^[39], representação dum fosfanato de lantanídeo à direita. Adaptado da referência.^[41]

- Catálise num metal privilegiado - nestas reações, os ligandos possuem grupos funcionais secundários metálicos, grupos estes que se encontram presentes nos ligandos orgânicos. É nesses grupos que os substratos vão efetuar a sua reação com o polímero de coordenação como é o caso das metal-porfirinas.

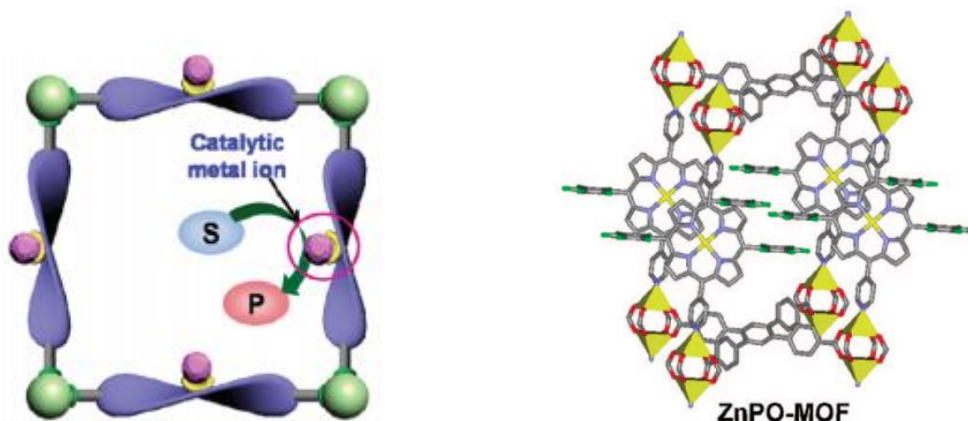


Figura 1.11 – Representação da catálise a ocorrer num metal privilegiado à esquerda^[39], representação de uma metal-porfirina à direita. Adaptado da referência.^[42]

- Catálise nos ligandos orgânicos - tal como o nome indica, a reação catalítica nestes casos vai ocorrer entre a interação do substrato com a cadeia principal do ligando, como, por exemplo, nas prolinas e nos carbenos.

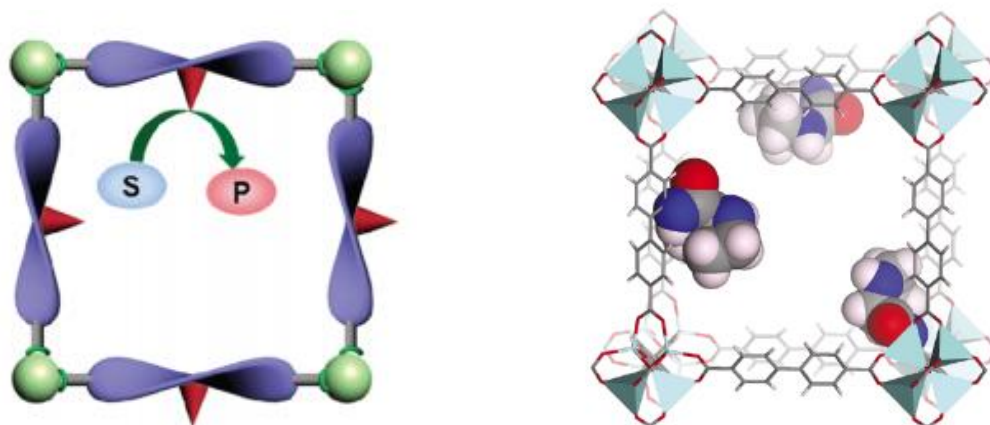


Figura 1.12 – Representação da catálise a ocorrer através dos ligandos orgânicos à esquerda^[39], representação de uma metal-porfirina à direita. Adaptado da referência.^[43]

- Catálise multifuncional - assim denominada, quando ocorrem mais de que um tipo definido de catálise no mesmo material e em simultâneo; é o caso dos organocatalisadores fotoredox onde ocorre ao mesmo tempo uma redução e uma oxidação.

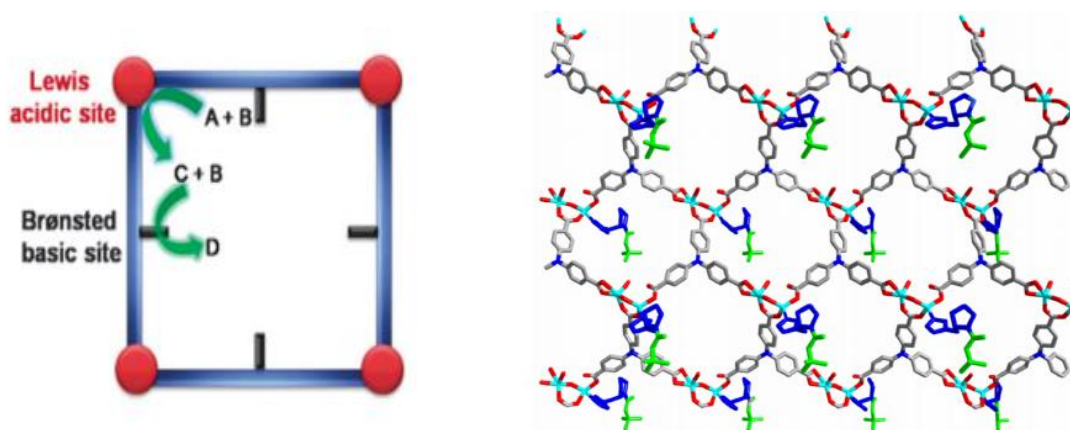


Figura 1.13 – Representação da catálise multifuncional à esquerda^[39], representação de um fotoredox organocatalisador à direita. Adaptado da referência.^[44]

1.5 - Redes metal-orgânicas com zircônio como centro metálico

No presente projeto de dissertação de mestrado, realizado no âmbito da área de química dos materiais, foram realizadas várias sínteses de materiais compósitos funcionais baseados em redes metal-orgânicas, mais precisamente redes metal-orgânicas com zircônio como centro metálico. Após a síntese dos vários materiais, foi explorada a sua vertente catalítica com o objetivo de obter um novo catalisador mais eficiente e sustentável. Além do acima descrito, foram incorporados, nestas redes, polioxometalatos e nanopartículas de forma a melhorar a atividade catalítica do material.

Das diversas redes metal-orgânicas baseadas em zircônio, podemos encontrar vários materiais com estruturas diferentes. Os materiais da família dos UiOs, cuja designação provém do sitio onde foi primeiramente sintetizado (Universidade de Oslo). Esses materiais são o UiO-66, UiO-67 e o UiO-68, cuja diferença apresenta-se nos diferentes ligandos usados, mais propriamente o número de anéis aromáticos de cada um. O UiO-66 é um material no qual os seus centros metálicos se encontram ligados pelo ácido tereftálico, que é constituído por um anel aromático, o UiO-67 é composto pelo ligando ácido 4,4-bifenildicarboxílico, constituído por dois anéis aromáticos e o UiO-68 tem os seus zircónios ligados entre si pelo ácido 1,1-trifenil-3,3-dicarboxílico, constituído por três anéis aromáticos. ^[45]

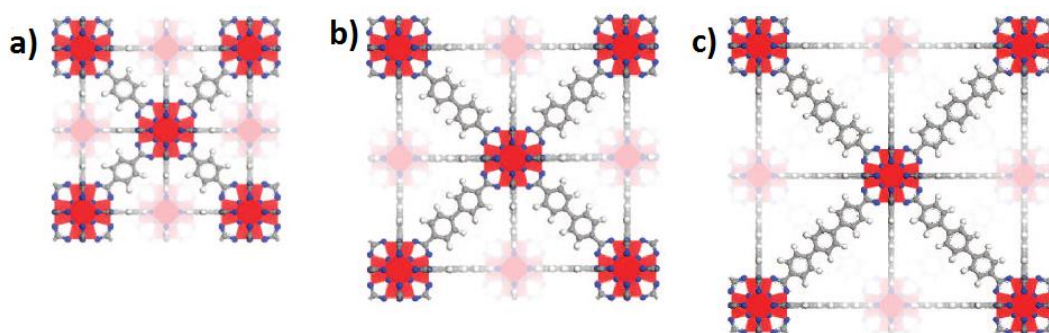


Figura 1.14 – Representação dos materiais do tipo UiO. a) Zr-MOF com o ácido tereftálico, UiO-66 b) Zr-MOF com o ácido 4,4-bifenildicarboxílico, UiO-67 e c) Zr-MOF com o ácido 1,1-trifenil-3,3-dicarboxílico UiO-68. Adaptado da referência. ^[45]

Uma segunda grande família de redes metal-orgânicas com zircônio são os materiais do tipo MIL-140. Dentro destes é possível encontrar o MIL-140A, o MIL-

140B, o MIL-140C e o MIL-140D. A diferença entre eles, vai desde diferentes anéis aromáticos entre ligandos, mas também diferentes composições elementares.^[46]

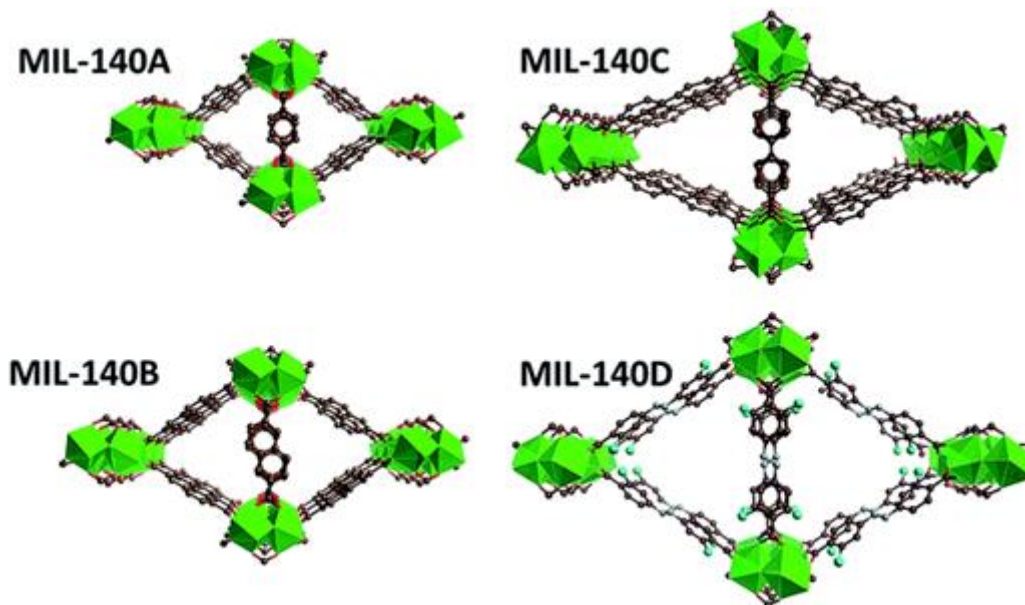


Figura 1.15 – Representação dos materiais MIL-140. Adaptado da referência.^[47]

1.5.1 - MOFs do tipo UiO-X

1.5.1.1 - UiO-66

O polímero de coordenação designado por UiO-66 é um material preparado pela reação de cloreto de zircônio (ZrCl_4) com ácido tereftálico ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) e apresenta tridimensionalidade de elevada porosidade.

O UiO-66 sintetizado apresenta uma fórmula $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)$ e apresenta uma coordenação de átomos metálicos em estruturas metálicas compactadas. O ligando usado na síntese deste material é um ligando linear, fazendo com que todas as formas geométricas deste MOF sejam cúbicas de corpo centrado.^[45] O seu núcleo consiste, então, num aglomerado $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ no qual as faces triangulares do octaedro- Zr_6 estão protegidas por grupos $\mu_3-\text{O}$ e $\mu_3-\text{OH}$. Os vértices deste poliedro estão ligados em ponte por carboxilatos provenientes dos ácidos carboxílicos.^[48] Cada átomo de zircônio tem um número de coordenação oito (oito átomos de oxigénio), formando uma coordenação antiprismática quadrada. Estes materiais apresentam alta simetria e cristalizam como pequenos cubos (1-2 μm). Aguentam até uma pressão de 10.000 kg/cm^2 ^[45] e contêm uma área superficial BET (Brunauer, Emmett, Teller) à volta dos 1580 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.^[49]

A temperatura de decomposição do UiO-66 é aproximadamente 540 °C devido à fragmentação do benzeno, fazendo com que o ponto fraco na estrutura seja a ligação dos anéis benzênicos com o carbono terminal. Apesar disso, são dotados de uma boa estabilidade térmica quando comparados com os restantes materiais deste tipo.^[45]



Figura 1.16 – Representação do UiO-66. Adaptado da referência.^[51]

1.5.1.2 - NH₂-UiO-66

Tal como o próprio UiO-66, este material é sintetizado a partir do mesmo reagente de partida, o Cloreto de Zircônio. No entanto a grande diferença é no ligando utilizado, onde antes era utilizado o ácido tereftálico, é usado o ácido 2-amino tereftálico. O NH₂-UiO-66 apresenta uma fórmula $Zr_6O_4(OH)_4(BDC-NH_2)_6$. Como a sua forma geométrica é semelhante ao UiO-66 não há quase nenhuma diferença estrutural, só mesmo no ligando entre os núcleos de $Zr_6O_4(OH)_4$.

Tal como o material anterior, cada átomo de zircônio é oito vezes coordenado, formando uma coordenação antiprismática quadrada e apresentam alta simetria. Além disso, a sua superfície BET situa-se à volta dos 1200 m² g⁻¹.^[49] Em termos da temperatura de decomposição do NH₂-UiO-66, este com uma estrutura e ligando semelhante apresenta uma temperatura de decomposição similar, que se situa nos 540 °C.^[45]

Apesar de haver muita literatura em que este material é referido, é difícil obter informações específicas pois na maior parte das publicações este material é sintetizado, conjuntamente com o Br-UiO-66, NO₂-UiO-66, (OH)₂-UiO-66, CO₂H-UiO-66, entre outros, para fins comparativos com o UiO-66, ou seja, compara-se os resultados obtidos das técnicas de caracterização (FT-IR, XRD, etc..) de ambos os

materiais de forma a considerar a similiaridade entre o material inicial e o material modificado.

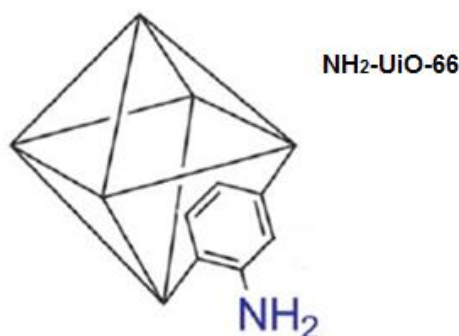


Figura 1.17 – Representação do NH₂-UiO-66. Adaptado da referência.^[51]

1.5.1.3 - UiO-67

O MOF UiO-67 é um material que resulta da síntese de Cloreto de Zircónio (ZrCl_4) com o ácido 4,4-bifenildicarboxílico ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$) e apresenta tridimensionalidade de elevada porosidade. O UiO-67 apresenta uma fórmula $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{12}\text{H}_8-\text{CO}_2)$ e, tal como o NH₂-UiO-66, apresenta uma forma geométrica semelhante ao UiO-66, sendo a maior diferença na estrutura do material devido à troca do ligando que é bem mais extenso que o dos materiais anteriores, aumentando o tamanho do poro. No UiO-67, os octaedros inorgânicos Zr_6 estão ligados a outras doze subunidades através do ligando criando uma geometria cúbica de face centrada. Este MOF exibe dois tipos de aberturas, uma supertetraédrica ($\sim 11,5 \text{ \AA}$) e superoctaédricas ($\sim 18 \text{ \AA}$), apresentam alta simetria e a sua superfície BET situa-se à volta dos $2500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.^[49,50] Infelizmente o estudo deste material é ainda muito escasso e dessa forma é complicado ter mais informação acerca das suas propriedades específicas.



Figura 1.18 – Representação do UiO-67. Adaptado da referência.^[51]

1.5.2 - MOFs do tipo MIL-140

Esta família de polímeros de coordenação, o MIL-140, resulta da síntese do precursor metálico cloreto de zircônio com vários tipos de ligandos, nomeadamente o ácido tereftálico (MIL-140A), o ácido 2,6-naftlenodircarboxílico (MIL-140B), o ácido 4,4-bifenildicarboxílico (MIL-140C) e o ácido 3,3-dicloro-4,4-azobenzenodicarboxílico (MIL-140D). Ao contrário da família do UiO, este material apresenta uma forma geométrica distinta devido às diferentes condições de síntese. Estes sólidos tem a subunidade do centro nuclear de óxido de zircônio ligadas a outras subunidades através dos ligandos dicarboxilatos. Os átomos de zircônio apresentam um número de coordenação sete com três átomos de oxigénio $\mu_3\text{-O}$ e quatro átomos de oxigénio dos grupos dicarboxilatos. As cadeias inorgânicas podem ser resultantes da ligação de duas cadeias paralelas que compartilhem o canto das próprias, ou das cadeias de dímeros que compartilhem o vértice dos poliedros de zircônio. O MIL-140 B, ou o $\text{ZrO}(\text{O}_2\text{C-C}_{10}\text{H}_6\text{-CO}_2)$, é o material que foi explorado neste trabalho.

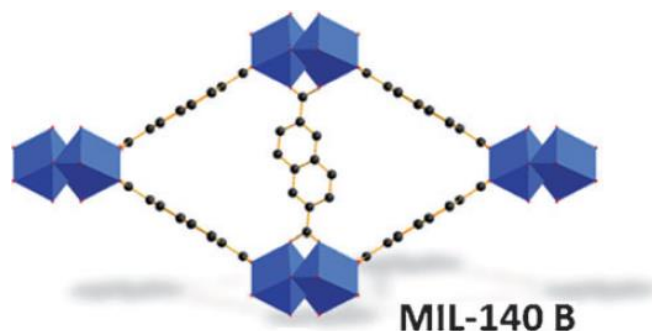


Figura 1.19 – Representação do MIL-140B. Adaptado da referência.^[46]

1.6 – Catálise

O termo "catálise" advém do grego *κατάλυση* e que significa "anular", "desatar" ou "pegar" e foi pela primeira vez descrito pela química Elizabeth Fulhame em 1794 em que se referia ao seu trabalho em experiências de oxidação-redução.^[52] Apesar disso, só uns anos mais tarde, em 1835, é que o termo viria a ser usado pela primeira vez, pelas mãos de Jöns Jakob Berzelius.^[53]

A catálise é um fenómeno que ocorre quando uma quantidade de um material independente da estequiometria, que se denomina como catalisador, interfere na reação, fazendo com que esta seja acelerada. A função do catalisador é aumentar a velocidade da reação sem modificar a variação da energia de Gibbs padrão global da própria.^[54] A catálise pode ser classificada como homogénea, em que apenas uma fase

está envolvida na reação, ou heterogénea, em que a reação é composta em várias fases. Se a catálise for provocada por um dos seus próprios produtos, o fenómeno chama-se auto-catálise. Se for provocada por um grupo funcional de uma molécula reagente a catálise é denominada catálise intramolecular.^[54]

Assim como na catálise, existem dois grandes tipos de catalisadores: os homogéneos e os heterogéneos. As diferenças entre ambos são bastantes significativas e de todas elas as mais importantes de destacar são:

- Fase em que atua

Homogéneos: Líquido. Quando o reagente está na forma de gás, como no caso da hidrogenação, o que realmente reage é o gás dissolvido na fase líquida e não na fase gasosa. Heterogéneos: Líquido, Gás e Sólido.

- Temperatura a que reagem

Homogéneos: Temperaturas baixas. Heterogéneos: A única limitação é a estabilidade do catalisador, sobre condições extremas de temperatura.

- Separação do catalisador

Homogéneos: Extrema dificuldade de separação e normalmente bastante cara. Heterogéneos: A separação do catalisador dos produtos é bastante simples de efetuar.

- Reciclagem

Homogéneos: A reciclagem é dispendiosa devido a dificuldade da separação e tratamento do catalisador. Heterogéneo: Tal como na separação, a reciclagem é bastante simples, embora possa precisar de um tratamento para reativar as suas propriedades catalíticas.

- Modificação do catalisador

Homogéneos: Operação bastante fácil de fazer. Inúmeros métodos existem e são baseados em conceitos desenvolvidos pela química orgânica e organometálica. Heterogéneos: Relativamente difícil. Controlar o tamanho da partícula e o seu centro ativo é um processo complicado.

- Seletividade

Homogéneos: Alta seletividade. É uma consequência do fácil ajuste das suas propriedades e do facto do mecanismo reacional ser mais fácil de entender. Heterogéneos: Baixa seletividade. Exatamente o oposto dos catalisadores homogéneos. Difícil ajuste das tais propriedades e do seu mecanismo reacional difícil de compreender.^[55]

1.6.1 - Catálise Oxidativa

Hoje em dia a busca incessante de processos e sistemas mais sustentáveis tem-se tornado uma questão primordial e como tudo, a catálise não tem escapado a essa questão. Todo este interesse científico contribuiu de forma positiva, ao se terem desenvolvido novos processos catalíticos, principalmente nesta área específica, na catálise oxidativa.^[56]

A catálise oxidativa é um processo que, tal como o seu nome indica, oxida compostos usando catalisadores. Esta reação é conhecida por ser usada para converter os hidrocarbonetos presentes no gases de escape, que tinham sido parcialmente queimados em gases inofensivos. Neste tipo de reações, o catalisador pode ser tanto homogéneo, como heterogéneo. No caso dos homogéneos, estes costumam ser catalisadores ácidos, organometálicos ou enzimáticos. Este tipo de catalisadores iniciam reações radicalares em cadeia, auto-oxidação, produzindo radicais orgânicos que ao combinarem com o oxigénio originam hidroperóxidos. No caso dos heterogéneos, é costume usar-se níquel, prata, alumina, óxidos de metal entre outros.^[57-60] Apesar de tudo o catalisador deve preencher um certo número de parâmetros para poder ser um bom catalisador neste tipo de catálise:

- i) O catalisador deve permanecer estável em condições oxidantes;
- ii) No caso da utilização de peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua decomposição em água e oxigénio;
- iii) No caso da utilização do oxigénio, o catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica;
- iv) A reciclagem do catalisador deve ser um processo simples.^[61]

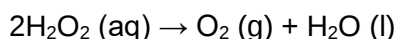
1.6.2 - O uso de H_2O_2 na catálise oxidativa

Como na maior parte dos tipos de catálise, a escolha dos intervenientes é um passo importante no sucesso da própria catálise. Portanto, na catálise oxidativa, a escolha do oxidante deve ser feita de acordo com um determinado número de parâmetros de modo a rentabilizar a reação:

- i) ser barato e seletivo;
- ii) ser rápido na reação catalítica;
- iii) "amigo" do ambiente;
- iv) ter elevada percentagem de oxigénio ativo.^[62]

Na Tabela 1.1 encontram-se vários oxidantes comuns, ordenados de acordo com a percentagem de oxigénio ativo em cada um. Ao analisar essa tabela é evidente que o oxigénio é o oxidante ideal a ser usado. No entanto, existem poucos artigos publicados onde ambos os átomos de oxigénio podem ser transferidos para o substrato.^[63,64] É mais comum ocorrer, nas oxidações com oxigénio, a transferência de apenas um átomo de oxigénio para o substrato e a posterior formação de água, do que o oxigénio atuar como um oxidante com apenas 50% de oxigénio ativo.

Imediatamente a seguir ao oxigénio encontra-se o peróxido de hidrogénio com uma percentagem de oxigénio ativo de 47.0% e com água e oxigénio como o seu resíduo produzido. O facto de serem estes os seus resíduos é importante, pois em termos de perigos para o ambiente e toxicidade, o resíduo deixado pelo oxidante é um fator imensamente importante. A seguinte equação mostra a decomposição do peróxido de hidrogénio e os seus resíduos.



Equação 1.1

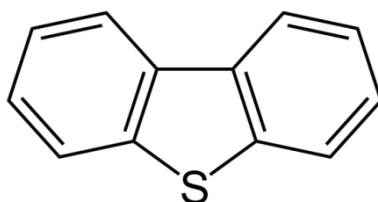
Apesar de tanto o oxigénio e o peróxido de hidrogénio serem excelentes escolhas devido aos seus resíduos e a quantidade de percentagem de oxigénio ativo em cada, o oxigénio é difícil de ativar, requerendo condições extremas de pressão e temperatura, além de que oxidações utilizando o oxigénio envolvem baixa seletividade, comprometendo um dos pontos referidos anteriormente. Além disso, o H_2O_2 é um oxidante bem mais prático e bem mais utilizado tanto no passado como hoje em dia.^[65]

Tabela 1.1 – Tabela com vários oxidantes ordenado pelo seu conteúdo de oxigénio ativo. Adaptado da referência.^[65]

Oxidante	Percentagem de oxigénio ativo (wt. %)	Resíduos
O ₂	100.0	Nada ou H ₂ O
H ₂ O ₂	47.0	H ₂ O e O ₂
N ₂ O	36.4	N ₂
O ₃	33.3	O ₂
KMnO ₄	30.4	Sais de Mn (II)
HNO ₃	25.0	NO _x
CrO ₃	24.0	Sais de Cr (III)
NaOCl	21.6	NaCl
CH ₃ COOH	21.1	CH ₃ COOH
<i>t</i> -BuOOH	17.8	<i>t</i> -BuOH
C ₅ H ₁₁ NO ₂	13.7	C ₅ H ₁₁ NO
KHSO ₅	10.5	KHSO ₄
<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH	9.3	<i>m</i> -ClC ₆ H ₄ COOH
Me ₃ SiOOSiMe ₃	9.0	Me ₃ SiOOSiMe ₃
NaIO ₄	7.5	NaIO ₃

1.6.3 - A seletividade na reação de DBT

O dibenzotiofeno, ou DBT, é um composto organosulfurado cuja composição é C₁₂H₈S e consiste em dois anéis benzénicos ligados a um anel de tiofeno central. (Figura 1.23)

**Figura 1.20** – Dibenzotiofeno.

Os combustíveis contêm vários tipos de compostos organosulfurados heterocíclicos e este heterociclo tricíclico, os seus derivados de alquilo substituídos e os resultantes da sua oxidação (Figura 1.24) estão bastante presentes em frações pesadas de petróleo, assim como o benzotiofeno.^[66,67]

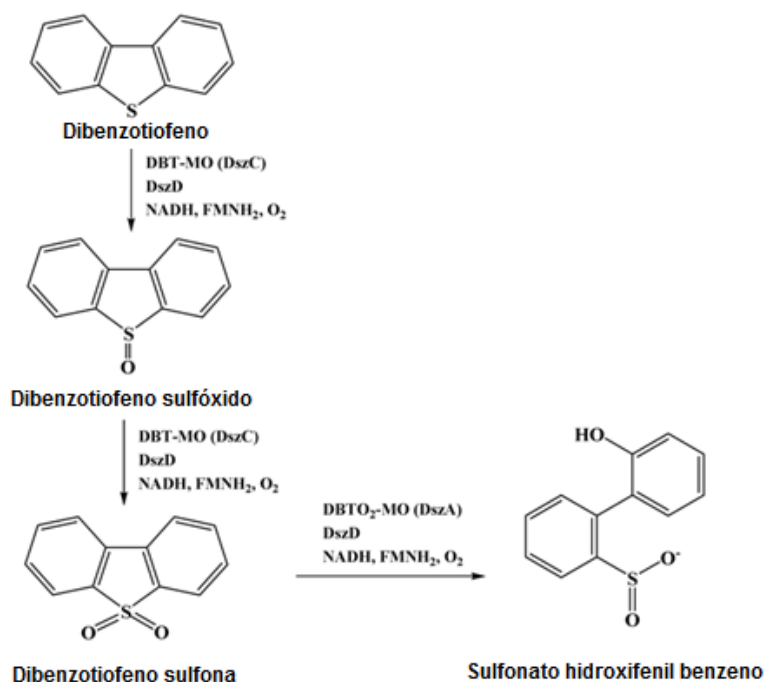


Figura 1.21 – DBT e os produtos resultantes da sua oxidação. Adaptado da referência.^[68]

A reação catalítica realizada neste trabalho envolve a transformação de dibenzotiofeno na sua sulfona e graças à seletividade dos catalisadores utilizados, é possível obter só um produto como se irá ver posteriormente.

1.6.4 - Importância da oxidação do DBT na indústria petroquímica

Como foi referido na secção anterior, o DBT é uma das substâncias presentes em vários combustíveis e uma das grandes preocupações a nível mundial é a quantidade de dióxido de enxofre que é libertado quando ocorre a combustão da gasolina e do gasóleo.^[69] Para combater o declínio da nossa atmosfera, a indústria petroquímica tem vindo a investigar várias soluções para remover os compostos de enxofre existentes no combustível. Hoje em dia a indústria utiliza um processo denominado hidrodessulfurização (HDS), que apesar de ser eficiente a remover tióis, sulfuretos e disulfuretos, a técnica é limitada no que toca a remoção do DBT e moléculas similares.^[70]

Uma alternativa à técnica anterior passa por um processo de dessulfurização oxidativa do DBT (ODS). Nestes sistemas, os compostos de enxofre são facilmente oxidados aos seus derivados num ambiente de baixas temperaturas e pressões. O processo é dividido em duas etapas: na primeira os compostos de enxofre são

oxidados nas suas sulfonas e sulfóxidos e na segunda etapa estes resultantes são extraídos de forma mais simples e barata.^[71]

1.7 - Objetivo do trabalho

Esta dissertação apresenta como objetivo o estudo de materiais compósitos funcionais baseados em redes metal-orgânicas. Assim, este trabalho assentou-se em três fases principais: numa primeira fase do trabalho preparou-se uma série de redes metal-orgânicas, todas baseadas em zircónio como seu centro metálico: UiO-66, NH₂-UiO-66, UiO-67, MIL-140B, Zr₆-NDC, Zr₆-iso e o Zr₆-btc. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X de pós e microscopia eletrónica de varrimento acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS). Numa segunda fase do trabalho, foram incorporadas nanopartículas (cobalto, aluminato de cobalto e óxido de ferro) e polioxometalatos ([EuW₁₀O₃₆] e [PW₉]) em alguns dos materiais previamente sintetizados. Estas incorporações foram caracterizadas pelas mesmas técnicas que as redes metal-orgânicas. A ultima fase deste trabalho envolveu a aplicação dos materiais preparados nas fases anteriores como catalisadores heterogéneos em reações de oxidação do dibenzotiofeno (DBT).

1.8 – Referências

- [1] – Kaliyappan T., Kannan P., *Prog. Polym. Sci.*, **2000**, 25, 343-370
- [2] – Manners I., *Synthetic Metal-Containing Polymers*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**
- [3] – Breck D. W., *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, Wiley, New York, **1974**
- [4] – Meier W. M., Olsen D. H., Baerlocher C., *Atlas of Zeolite Structure Types*, Elsevier, London, **1996**
- [5] – Venuto P. B., *Microporous Mater.*, **1994**, 2, 297-411
- [6] – Kitagawa S., Kitaura R., Noro S., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334-2375
- [7] – Inagaki M., *New Carbon Mater.*, **2009**, 24, 193-232
- [8] - Yaghi O. M., O'Keeffe M., Ockwig N. W., Chae H. K., Eddaoudi M., Kim J., *Nature*, **2003**, 423, 705- 714
- [9] - Janiak C., *Dalton Trans.*, **2003**, 2781-2804
- [10] - Hoskins B. F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 5962-5964
- [11] - Hoskins B. F., Robson R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 1546-1554
- [12] - Long J. R., Yaghi O. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1213-1214
- [13] - James S. L., *Chem. Soc. Rev.*, **2003**, 32, 276-288
- [14] - Roswell J. L. C., Yaghi O. M., *Micropor. and Mesopor. Mat.*, **2004**, 73, 3-14
- [15] - Huang B.L., Ni Z., Millward A., McGaughey A. J. H., Uher C., Kaviani M., Yaghi O., *Int. J. of Heat Mass Tran.*, **2007**, 50, 405–411
- [16] - Fromm K. M., Sagué J. L., Mirolo L., *Macromol. Symp.*, **2010**, 291-292, 75–83
- [17] - Biradha K., Sarkar M., Rajput L., *Chem. Commun.*, **2006**, 4169-4179
- [18] - Ganguly R., Sreenivasulu B., Vittal J. J., *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, 252, 1027-1050
- [19] - Robin A. Y., Fromm K. M., *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127–2157

- [20] - Noro S., Kitagawa S., Akutagawa T., Nakamura T., *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 240–279
- [21] - Qiu S., Zhu G., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 2891–2911
- [22] - Kuppler R. J., Timmons D. J., Fang Q. R., Li J. R. , Makal T., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Zhou H. C., *Coord. Chem. Rev.*, **2009**, 253, 3042–3066
- [23] - Férey G., *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 191-214
- [24] - Dong Y., Jiang Y., Li J., Ma J., Liu F., Tang B., Huang R., Batten S. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 4520-4521
- [25] - Hermannsdörfer J., Friedrich M., Nobuyoshi M., Albuquerque R. Q., Kümmel S., Kempe R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 11473-11477
- [26] - Chu Q., Liu G., Okamura T., Huang Y., Sun W., Ueyama N., *Polyhedron*, **2008**, 27, 812-820
- [27] - Zhang Y., Ju W., Xu X., Lv Y., Zhu D., Xu Y., *Cryst. Eng. Comm.*, **2014**, 16, 5681-5688
- [28] - Cui L., Yang G., Wu W., Miao H., Shi Q., Wang Y., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 5823-5830
- [29] - Fonte: Web of Science, pesquisado a 24 de Maio, 2015
- [30] - Wong-Foy A. G., Matzger A. J., Yaghi O. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 3494-3495
- [31] - Suh M. P., Park H. J., Prasad T. K., Lim D., *Chem. Rev.*, **2011**, 112, 782-835
- [32] - King C. J., *Separation Progress*, McGraw-Hill, New York, 2nd edn, **1980**
- [33] - Yang R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**
- [34] - Karger B. L., Snyder R. L., Horvath H., *An Introduction to Separation Science*, Wiley, New York, **1973**
- [35] - Li J., Kuppler R. J., Zhou H., *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1477-1504

- [36] - Xue J., Hua X., Yang L., Li W., Xu Y., Zhao G., Zhang G., Liu K., Chen J., Wu J.,
Chin. Chem. Lett., **2014**,15, 887-891
- [37] - Reineke T. M., Eddaoudi M. O'Keeffe M., Yaghi O. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*,
1999, 38, 2590-2594
- [38] - Luz I., Llabrés i Xamena F. X., Corma A., *J. Catal.*,**2010**, 276, 134-140
- [39] - Terrett J., *MacMillan Group Meeting*, **2013**
- [40] - Fujita M., Kwon Y. J., Washizu S., Ogura K., *J. Am. Chem. Soc.*,**1994**, 116,
1151-1152
- [41] - Evans O. R., Ngo H. L., Lin W., *J. Am. Chem. Soc.*,**2001**,123, 10395-10396
- [42] - Shultz A. M., Farha O. K., Hupp J. T., Nguyen S. T., *J. Am. Chem. Soc.*,**2009**,
131, 4204-4205
- [43] - Lun D. J., Waterhouse G. I. N., Telfer S. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 5806
-5809
- [44] - Wu P., He C., Wang J., Peng X., Li X., An Y., Duan C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**,
134, 14991-14999
- [45] - Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud
K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850-13851
- [46] - Guillerme V., Ragon F., Dan-Hardi M., Devic T., Vishnuvarthan M., Campo B.,
Vimont A., Clet G., Yang Q., Maurin G., Férey G., Vittadini A., Gross S., Serre C.,
Angew. Chem. Int. Ed., **2012**, 51, 9267-9271
- [47] - Voorde B. V., Stassen I., Bueken B., Vermoortele F., Vos D. D., Ameloot R., Tan
J., Bennett T. D., *J. Am. Chem. A*,**2015**, 3, 1737-1742
- [48] - Kandiah M., Usseglio S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K. P., Tilset M., *J. Mater.*
Chem., **2010**, 20, 9848-9851

- [49] - Katz M. J., Brown Z. J., Colón Y. J., Siu P. W., Scheidt K. A., Snurr R. Q., Hupp J. T., Farha O. K., *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 9449-9451
- [50] - Salomon W., Roch-Marchal C., Mialane P., Rouschmeyer P., Serre C., Haouas M., Taulelle F., Yang S., Ruhlmann L., Dolbecq A., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 2972-2975
- [51] - Kim M., Cohen S. M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 4096-4104
- [52] - Rayner-Canham M., Rayner-Canham G. W., *Women in Chemistry: Their Changing Roles from Alchemical Times to the Mid-Twentieth Century*, American Chemical Society, **2001**
- [53] - Berzelius J., Bericht J., *Fortschritte Der Physichen Wissenschaften*, Tubingen, **1836**
- [54] - McNaught A. D., Wilkinson A., *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.(the "Gold Book"), Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**
- [55] - http://www.vanbokhoven.ethz.ch/education/Hom_vs_Het, verificado em 3 de Junho de 2015
- [56] - Pires S. M. G., Simões M. M. Q., Santos I. C. M. S., Rebelo S.L.H., Pereira M. M., Neves M. G. P. M. S., Cavaleiro J. A. S., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2012**, 439, 51-56
- [57] - Clerici M. G., Ricci M., Strukul G., *Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes*, RSC Publishing, Cambrige, **2006**, 23-78
- [58] - Ma Z, Zaera F., *Heterogeneous Catalysis by Metals em Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, **2006**
- [59] - Bell R. P., *The Proton in Chemistry*, Chapman and Hall, London, **1973**
- [60] - Elschenbroich C., *Organometallics*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**

- [61] - Neumann R., *Transition Metals for Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
- [62] - Hill C. L., Prosser-McCartha C. M., *Coordin. Chem. Rev.*, **1995**, 143, 407-455
- [63] - Groves J. T., Quinn R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 5790-5792
- [64] - Döbler C., Mehlretter G., Beller M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3026-3028
- [65] - Goti, A., Cardona F., *Green Chem. React.*, **2008**, 191-212
- [66] - Ho T. C., *Catal. Today*, **2004**, 98, 3-18
- [67] - Kim B., Shin P., Na J., Park D., Bang S., *J. Microbiol. Biotechnol.*, **1996**, 6, 299-308
- [68] - Srivastava V. C., *RSC Adv.*, **2012**, 2, 759-783
- [69] - Yang R. T., Hernandez-Maldonado A. J., Yang F. H., *Science*, **2003**, 301, 79-81
- [70] - Hidalgo-Vivas A., Cooper B. H., *Sulfur removal methods em Handbook of Fuel Cells*, John Wiley & Sons, **2010**
- [71] - Ribeiro S., Barbosa A. D. S., Gomes A. C., Pillinger M., Gonçalves I. S., Cunha Silva L., Balula S. S., *Fuel Process. Technol.*, **2013**, 116, 350-357

Capítulo 2

Redes metal-orgânicas

Índice

2	Redes metal-orgânicas.....	34
2.1	Síntese das redes metal-orgânicas.....	36
2.1.1	Síntese do UiO-66.....	36
2.1.2	Síntese do NH ₂ -UiO-66.....	38
2.1.3	Síntese do UiO-67.....	39
2.1.4	Síntese do MIL-140B.....	40
2.1.5	Síntese do Zr ₆ -NDC.....	41
2.1.6	Síntese do Zr ₆ -iso.....	41
2.1.7	Síntese do Zr ₆ -btc.....	42
2.2	Caracterização das redes metal-orgânicas.....	43
2.2.1	UiO-66.....	43
2.2.2	NH ₂ -UiO-66.....	47
2.2.3	UiO-67.....	50
2.2.4	MIL-140B e Zr ₆ -NDC.....	53
2.2.5	Zr ₆ -iso.....	57
2.2.6	Zr ₆ -btc.....	58
2.3	Referências.....	60

No presente capítulo vai se apresentar a síntese e caracterização dos vários tipos de redes metal-orgânicas isoladas e estudadas. Nesta tese estudaram-se os MOFs do tipo UiO-66, o NH₂-UiO-66, o UiO-67, o MIL-140B e Zr₆-NDC. Além dos referidos, estudaram-se outros tipos de redes metal-orgânicas, às quais se deu o nome de Zr₆-iso e Zr₆-btc. Além disso, vai se dar um exemplo de aplicação de cada um dos materiais de forma a demonstrar outra aplicação de cada sem ser a sua aplicação na catálise, que é o objetivo destes materiais neste trabalho.

2.1 - Síntese das redes metal-orgânicas

2.1.1 - Síntese do UiO-66

A preparação deste MOF é a mais utilizada em toda esta tese, pois apresenta-se como o material mais experimentado e usado em incorporações como mais à frente se irá verificar. Este material apresenta certas propriedades chave que são de interesse para este trabalho: o tamanho das suas partículas ficam entre os 0.25 μm e os 0.35 μm , o tamanho do seu poro é de 6 Å, é estável após lavagens em água quente, resistente a maior parte dos químicos e retém cristalinidade até uma exposição de 10 tons/cm² de pressão^[1-4] Um exemplo recente do uso deste material é reportado por Stassen *et al.* Neste trabalho, o UiO-66 é sintetizado em filmes eletroquímicos para serem aplicados numa camada adsorvente de modo a separar cátions e aniões.^[5]

No **primeiro método**, este material foi preparado por um síntese solvotérmica. A síntese solvotérmica é o tipo de síntese mais utilizada na preparação deste tipo de materiais, uma vez que é se tem revelado ser a mais eficaz no crescimento dos cristais e apresenta rendimentos elevados. Há a necessidade de distinguir síntese solvotérmica da hidrotérmica, uma vez que na primeira se utiliza um solvente, normalmente orgânico, enquanto na outra se usa como solvente a água.^[6] Neste método dissolveu-se cloreto de zircónio e ácido tereftálico em DMF e colocou-se a reagir em forno durante 24 horas a 120 °C (Figura 2.1).^[2] Vai-se denominar o material obtido por esta metodologia de UiO-66-1.

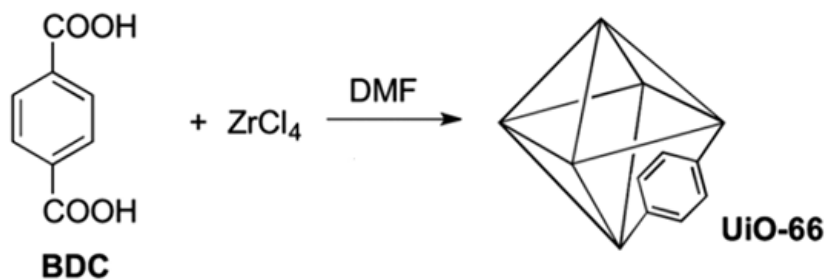


Figura 2.1 – Esquema reacional da síntese do UiO-66. Adaptado da referência.^[6]

Os **dois outros métodos** basearam-se no anterior com uma particularidade: nestes dois métodos foi feito um aumento das quantidades de reagentes utilizadas por reator para tentar rentabilizar a reação obtendo-se mais quantidade. No segundo método foi utilizado o dobro da quantidade inicial e no terceiro método o triplo da quantidade.

O mais importante na síntese do UiO-66 por estes métodos é a temperatura e o tempo de reação, pois o método é lento e pouco eficiente em termos de transferência de energia para o sistema uma vez que depende da condutividade térmica dos diversos materiais que têm que ser atravessados (Figura 2.2). Assim, é normal obter-se uma temperatura no vaso reacional superior à temperatura da mistura reacional.^[8] Os materiais resultantes destas metodologias vão ser denominados, UiO-66-2 e UiO-66-3, respetivamente.

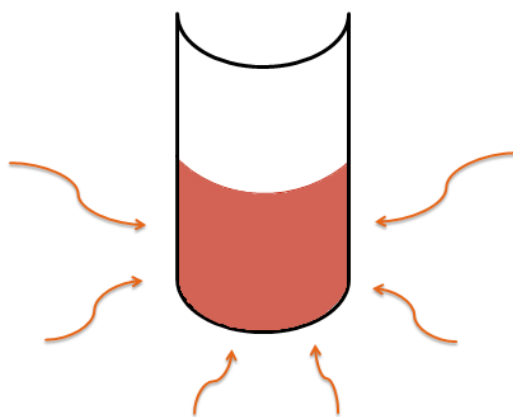


Figura 2.2 – Representação do aquecimento do reator de aço e teflon no interior do forno.

2.1.2 - Síntese do NH₂-UiO-66

Um dos derivados do ligado ácido tereftálico é o ácido 2-amino tereftálico (Figura 2.3) e é possível encontrar publicações que reportam o uso deste ligando com os mesmos reagentes do UiO-66 (o cloreto de zircônio e o DMF como solvente).^[7,9-10] Este material foi recentemente experimentado na redução fotocatalítica do dióxido de carbono, num trabalho reportando por Sun e co-autores.^[11] Neste trabalho, a rede metal-orgânica em questão exibia atividade fotocatalítica para com a redução de dióxido de carbono na presença de trietanolamina.

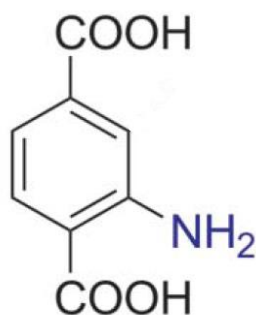


Figura 2.3 – Ácido 2-amino tereftálico. Adaptado da referência.^[7]

Este material foi preparado por síntese solvotérmica, tal como na síntese do UiO-66. Misturou-se cloreto de zircônio e o ácido 2-amino tereftálico em DMF (Figura 2.4).^[9]

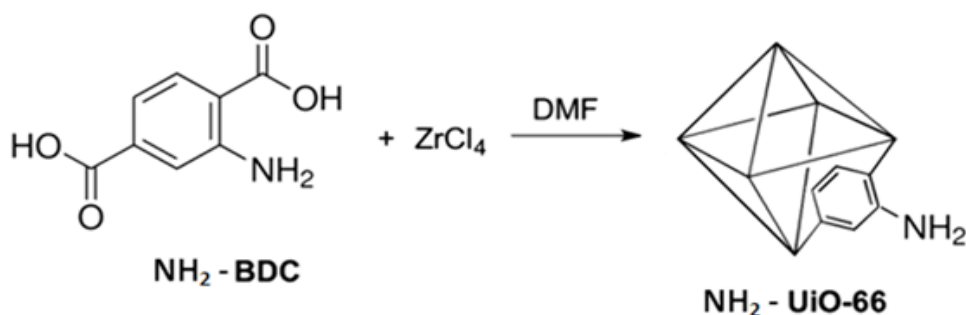


Figura 2.4 – Esquema reacional da síntese do NH₂-UiO-66. Adaptado da referência.^[7]

2.1.3 - Síntese do UiO-67

A síntese do UiO-67 foi realizada por dois métodos bastante distintos como se vai apresentar a seguir. O ligando do UiO-67 (ácido 4,4'-bifenildicarboxílico) é semelhante ao do UiO-66, com a diferença estrutural de ser constituído por mais um anel aromático. (Figura 2.5) Em 2011, Chavan e os seus colaboradores, estudaram a capacidade de armazenamento do hidrogénio no UiO-67, revelando-se ser um bom material para tal aplicação, melhor que o UiO-66.^[18] Como mencionado em secções anteriores, os MOFs tem sido fortemente investigados nesta área e a família UiO não é exceção. Um resultado que este trabalho obteve foi que apesar da sua área superficial ser o dobro em relação ao UiO-66, a sua estabilidade térmica e química é bastante semelhante.

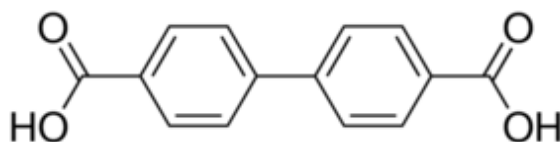


Figura 2.5 – Ácido 4,4'-bifenildicarboxílico.

No **primeiro método** de síntese, misturou-se cloreto de zircónio e ácido 4,4'-bifenildicarboxílico em DMF e deixou-se a reagir no forno, sendo posteriormente lavado e purificado (Figura 2.6).^[2] O material obtido através deste método será denominado de UiO-67-1.

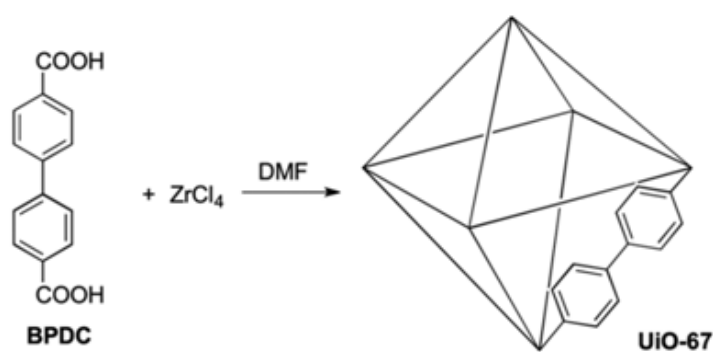


Figura 2.6 – Esquema reacional da síntese do UiO-67-1. Adaptado da referência.^[7]

No **segundo método**, foi usado um processo idêntico ao do método anterior, mas foi também adicionado ácido clorídrico, pois este aumenta a solubilidade do cloreto de zircónio, em DMF (Figura 2.7).^[18] O material obtido através desta metodologia foi designado UiO-67-2.

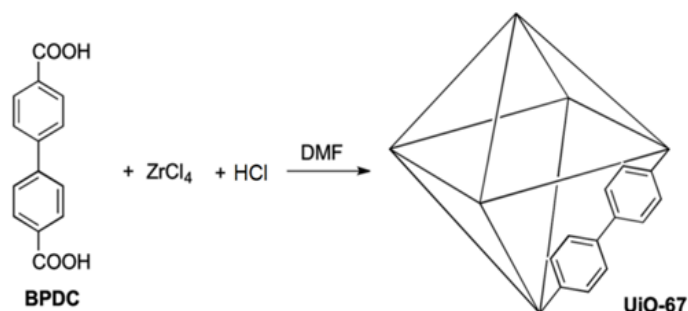


Figura 2.7 – Esquema reacional da síntese do UiO-67-2. Adaptado da referência.^[7]

2.1.4 - Síntese do MIL-140B

A síntese do MIL-140 B, ou $\text{ZrO}(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{CO}_2)$ foi realizada através de um único método e ligando usado foi o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, que é muito semelhante ao ligando do UiO-67 com a particularidade dos anéis aromáticos não serem separados por uma ligação covalente mas sim ligados entre si como a figura seguinte indicará. Apesar de este material já ter sido sintetizado e avaliado^[12,13] a sua aplicação é escassa. Voorde e os seus colaboradores incorporam moduladores ácidos na família dos MIL-140 de forma a comprovar que tal aumenta a robustez do material.^[13]

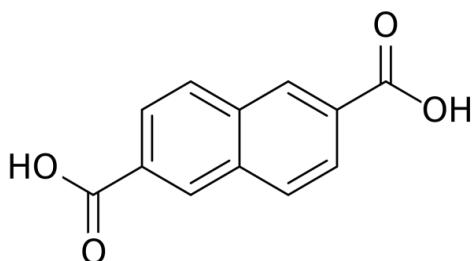


Figura 2.8 – Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico.

Na síntese deste material por este método juntou-se o cloreto de zircónio com o ligando, tal como na síntese do UiO-67, e adicionou-se ácido acético em DMF (Figura 2.9).^[11]

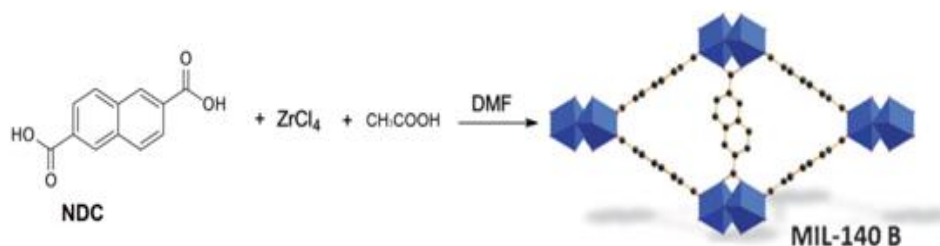


Figura 2.9 – Esquema reacional da preparação do MIL-140B. Adaptado da referências.^[7, 12]

2.1.5 - Síntese do Zr₆-NDC

A síntese do material designado Zr₆-NDC ou Zr₆O₄(OH)₄[O₂C-C₁₀H₆-CO₂], foi realizada por duas metodologias. Tal como o material anterior, este já foi estudado e caracterizado^[12], apesar de ainda não serem conhecidos quaisquer trabalhos sobre a aplicação deste material. As diferentes condições e reagentes fazem que com a estrutura deste material seja diferente do MIL-140B, apesar de se usar o mesmo centro metálico e o mesmo ligando.

Na **primeira metodologia** misturou-se cloreto de zircónio e ácido 2,6-naftalenodicarboxílico em DMF. Após a reação em forno, o material obtido foi lavado e purificado.^[2] O **segundo método** foi idêntico aquele usado na síntese do MIL-140B, excepto que em vez de se adicionar ácido acético, adicionou-se ácido clorídrico.^[12]

2.1.6 - Síntese do Zr₆-iso

A síntese deste material foi realizado apenas por uma metodologia e envolve usar o ligando ácido isotereftálico (Figura 2.10). Este material, apesar da sua semelhança ao UiO-66 devido aos seus ligandos só diferenciarem na posição dos seus grupos funcionais, ainda não reportado em termos de literatura.

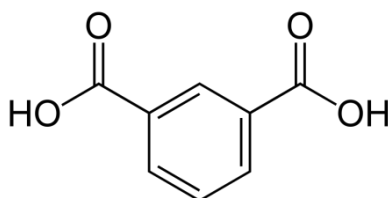


Figura 2.10 – Ácido isotereftálico.

A **metodologia** que envolveu a síntese deste material foi muito semelhante à síntese do UiO-66, juntando o cloreto de zircónio com o ácido isotereftálico em DMF num reator de teflon e levando-o ao forno sob aquecimento.

2.1.7 - Síntese do Zr₆-btc

O último material baseado em redes metal-orgânicas a ser sintetizado neste trabalho envolveu o uso do ligando ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (Figura 2.11) e foi efetuado através de dois métodos.

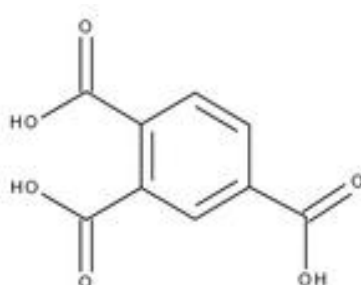


Figura 2.11 – Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico.

A **primeira metodologia** envolveu a mistura do precursor, o cloreto de zircônio, com o ligando em DMF e aquecimento em forno. A **segunda metodologia**, envolveu um controlo do pH da reação. Para isso em vez do uso de DMF, usou-se água (síntese hidrotérmica) e o pH foi ajustado com hidróxido de sódio até cerca de 9. Os resultados obtidos da primeira e da segunda metodologia vão denominar-se Zr₆-btc solvo e Zr₆-btc hidro, respetivamente.

2.2 - Caracterização das redes metal-orgânicas

A caracterização das redes metal-orgânicas sintetizadas e descritas anteriormente foi efetuada usando diferentes técnicas de caracterização, tais como espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), difração de raios-X de pó (XRD) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada de espectroscopia dispersiva de raios-X (EDS).

2.2.1 - UiO-66

A técnica de espectroscopia de FTIR permite-nos verificar, através das bandas de vibração, se o material sintetizado poderá ser o que se deseja, mais propriamente neste material verificar se o espectro apresenta as bandas que é suposto com base no modelo teórico que se conhece. Na figura 2.12 apresenta-se o espectro de infravermelho do UiO-66 que foi sintetizados segundo a 1ª metodologia (UiO-66-1). Por análise do espectro pode-se constatar algumas bandas que poderão ser características do UiO-66: aos 1667 cm⁻¹ e no intervalo 3000 cm⁻¹ a 2750 cm⁻¹ é

possível observar as bandas relativa as vibrações do solvente, enquanto que as bandas a 1589 cm^{-1} e a 1395 cm^{-1} são associadas à elongação dos grupos carboxílicos. Nas frequências mais baixas, pode-se observar a bandas associadas a ligação Zr-O ($746, 702, 683, 614, 556$ e 475 cm^{-1}). Ainda temos um conjunto de bandas que pode ser atribuído à ligação Zr-O₂ nas frequências $725, 620$ e 530 cm^{-1} .^[2,13] A comparação dos resultados obtidos foi baseada nos resultados apresentados na literatura.^[2,7-10,12]

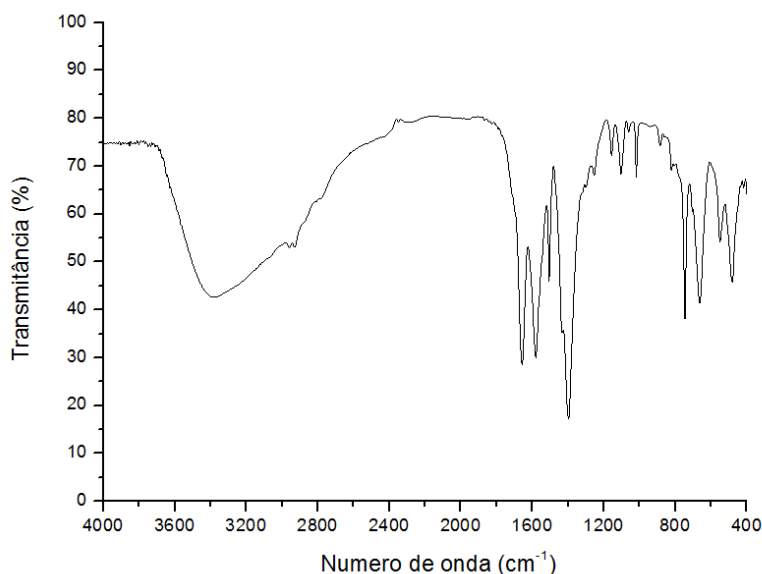


Figura 2.12 – Espectro de FTIR do UiO-66-1, na região de número de onda entre o 400 e 4000 cm^{-1} .

Ainda foi efetuado a caracterização dos materiais obtidos pelas outras duas metodologias, de forma, a comparar (Figura 2.13) com a metodologia original e ver se então seria possível rentabilizar a síntese do UiO-66. Como se pode observar, há umas ligeiras diferenças de intensidade, mas bastantes similares entre eles. Esta similaridade é uma primeira indicação da preparação do mesmo material por diferentes métodos.

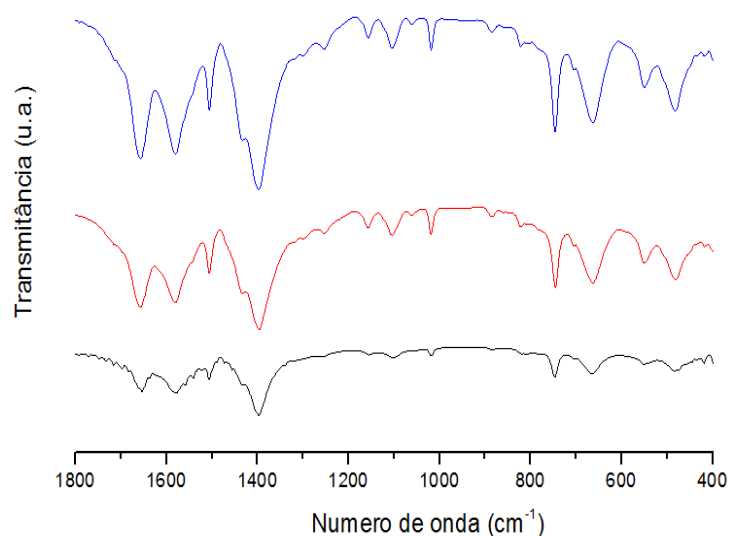


Figura 2.13 – Espectros de FTIR das amostras preparadas pela várias metodologias na região de número de onda entre o 400 e 1800 cm⁻¹: UiO-66-1 (preto), UiO-66-2 (vermelho) e UiO-66-3 (azul).

Os materiais UiO-66-1, UiO-66-2 e UiO-66-3 foram caracterizados por difrações de Raios-X de pós, afim de se verificar a sua estrutura cristalina. A figura seguinte mostra o resultado da sua caracterização. Através da figura é possível observar a semelhança entre os vários materiais nos picos 2θ de 7.5°, 8.6° e aos 25.9°. Verifica-se que os difratogramas são idênticos, indicando claramente que estamos na presença do mesmo material. Além disso a semelhança com o difratograma descrito na literatura confirma a síntese do material desejado, UiO-66.^[2]

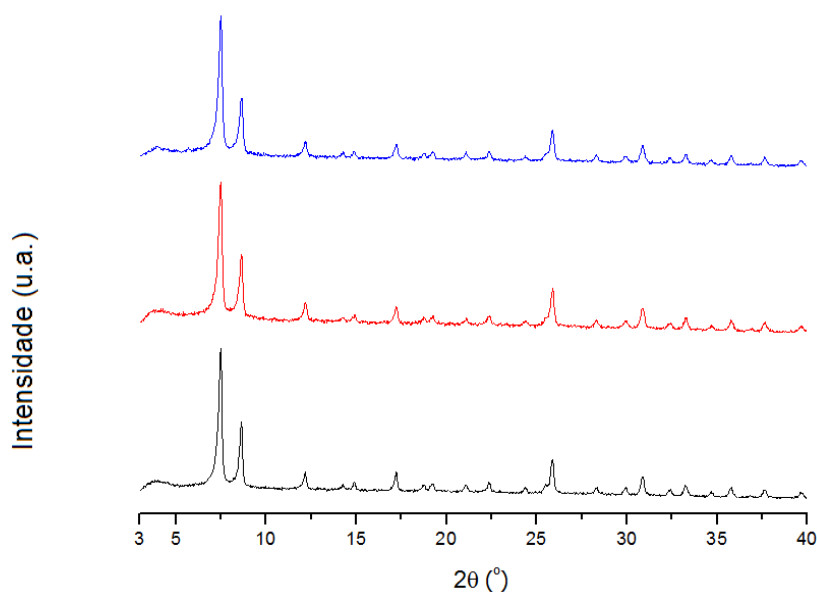


Figura 2.14 – Difratogramas de raios-x de pós (entre 3° e 40°, 2θ) de três amostras sintetizadas, UiO-66-1 (preto), UiO-66-2 (vermelho) e UiO-66-3 (azul).

As seguintes imagens de SEM (figura 2.15) mostram a morfologia do UiO-66, apesar de se ter verificado alguma destruição da amostra devido à exposição ao feixe de eletrões. A análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 2.16) indica-nos que os elementos presentes na amostra são carbono, oxigénio e zircónio, os quais estão presentes na composição do UiO-66 com base nos reagentes usados. Além disso, o aparecimento do cloro nesta análise poderá advir da formação de ácido clorídrico que se formará quando se dissolve os reagentes e que se manteve mesmo após a purificação do material, não evaporando e indicando que o material necessitava de mais umas lavagens aquando da sua caracterização.

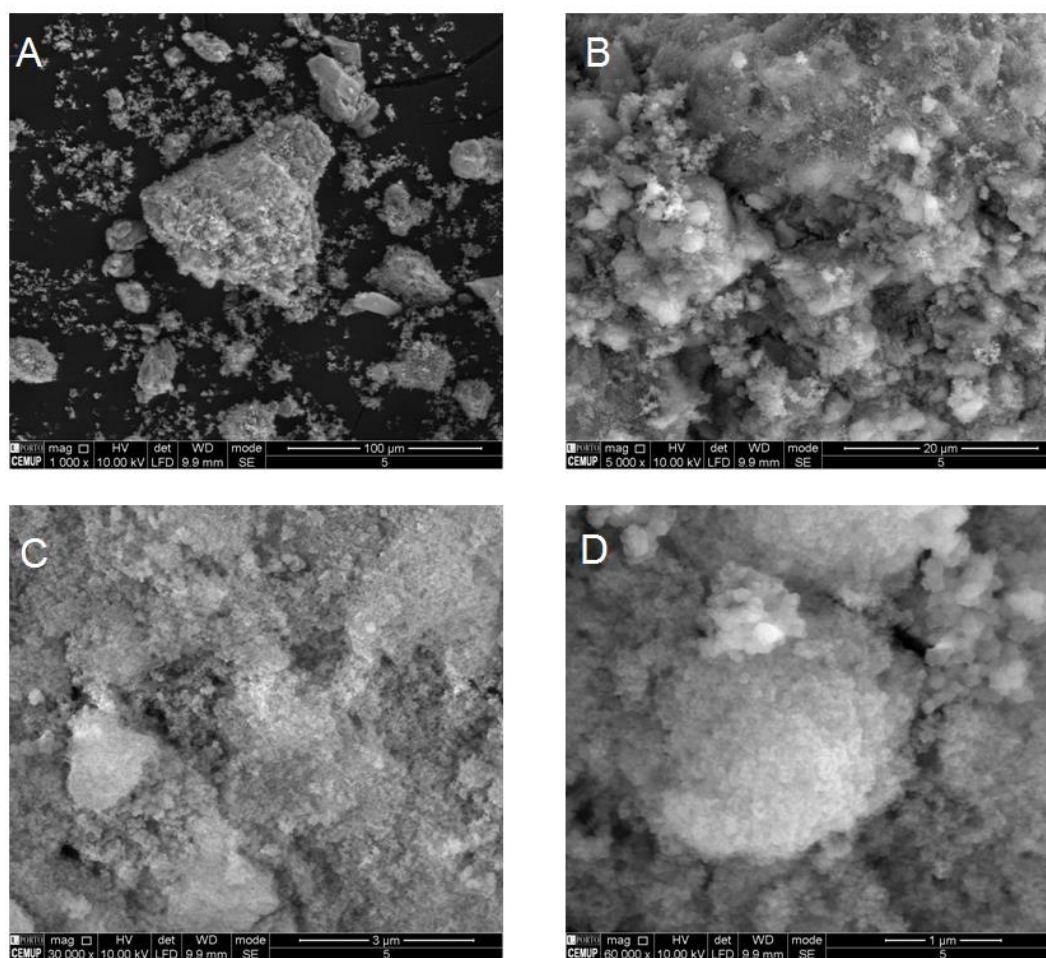


Figura 2.15 – Imagens de SEM do UiO-66-1 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

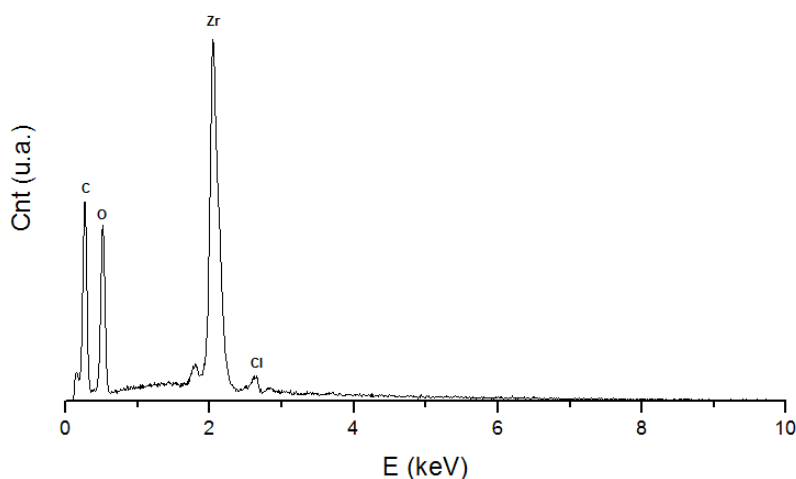


Figura 2.16 – Espectro de energia dispersiva de raios-x da amostra UiO-66-1.

2.2.2 - NH₂-UiO-66

A seguinte figura mostra o espectro de FTIR de várias amostras do NH₂-UiO-66 sintetizado. Por análise dos espectros pode-se constatar que as bandas características das ligações da DMF (1667 cm⁻¹), as associadas à elongação dos grupos carboxílicos (1589 cm⁻¹ e a 1395 cm⁻¹) e as frequências das ligações Zr-O ((746, 702, 683, 614, 556 e 475 cm⁻¹) e Zr-O₂ (725, 620 e 530 cm⁻¹) [2] se observam tal como no material anterior. O intervalo que seria atribuído à elongação N-H (3750 cm⁻¹ - 3100 cm⁻¹) não foi possível de se observar devido ao material não se apresentar totalmente seco na altura e, como tal, a água existente no material disfarçar as bandas nessa região. Para além dessas, a banda que aparece a 1280 cm⁻¹ é associada à elongação C-N, que apenas se observa no NH₂-UiO-66. Na figura seguinte também se pode comparar o espectro do NH₂-UiO-66 com o espectro do UiO-66-1, que demonstra a similaridade dos materiais.

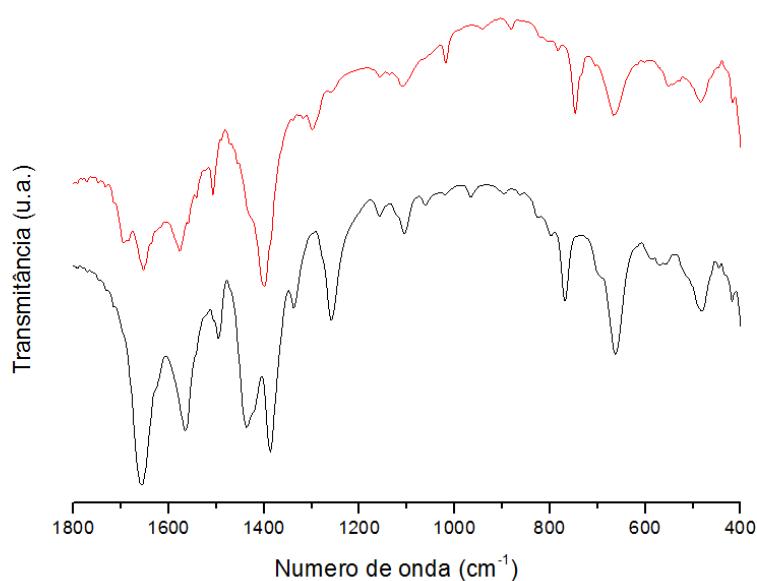


Figura 2.17 – Espectros de FTIR do NH₂-UiO-66 (preto) e do UiO-66-1 (vermelho), no intervalo de número de onda de 1800-400 cm⁻¹.

O material NH₂-UiO-66 foi também caracterizado por difração de raios-X de pós. A figura 2.18 mostra o resultado desta caracterização e compara o difratograma de raios-X de pós deste material com o seu análogo mais funcionalizado (UiO-66-1). Da observação da figura seguinte, verifica-se que ambos os difratogramas são idênticos, salientando-se que os picos principais (7.5°, 8.6° e 25.9°) aparecem em ambos os difratogramas. Esta comparação sugere claramente que ambos os materiais apresentam a estrutura cristalina idêntica.^[9]

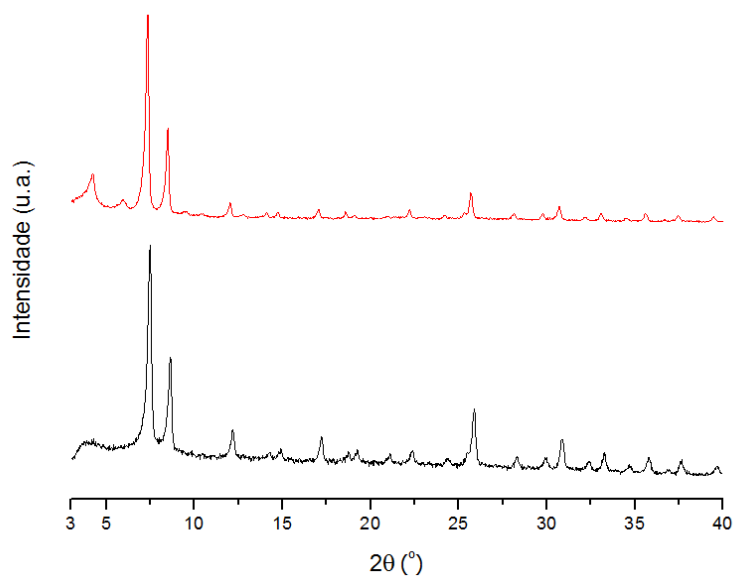


Figura 2.18 – Difratograma de raios-X de pós do NH₂-UiO-66 (preto) do UiO-66-1 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.

As imagens obtidas por esta técnica presentes na seguinte figura mostram a morfologia do material $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$. A análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 2.20) indica-nos que os elementos presentes na amostra são carbono, oxigénio e zircónio, tal como no UiO-66 e como também era o esperado nestematerial. O aparecimento do cloro nesta análise surge tal como se verificou no UiO-66. Apesar na figura não se observar o azoto, este existe na amostra e encontra-se entre os picos de energia do carbono e oxigénio, mas em pequena quantidade.

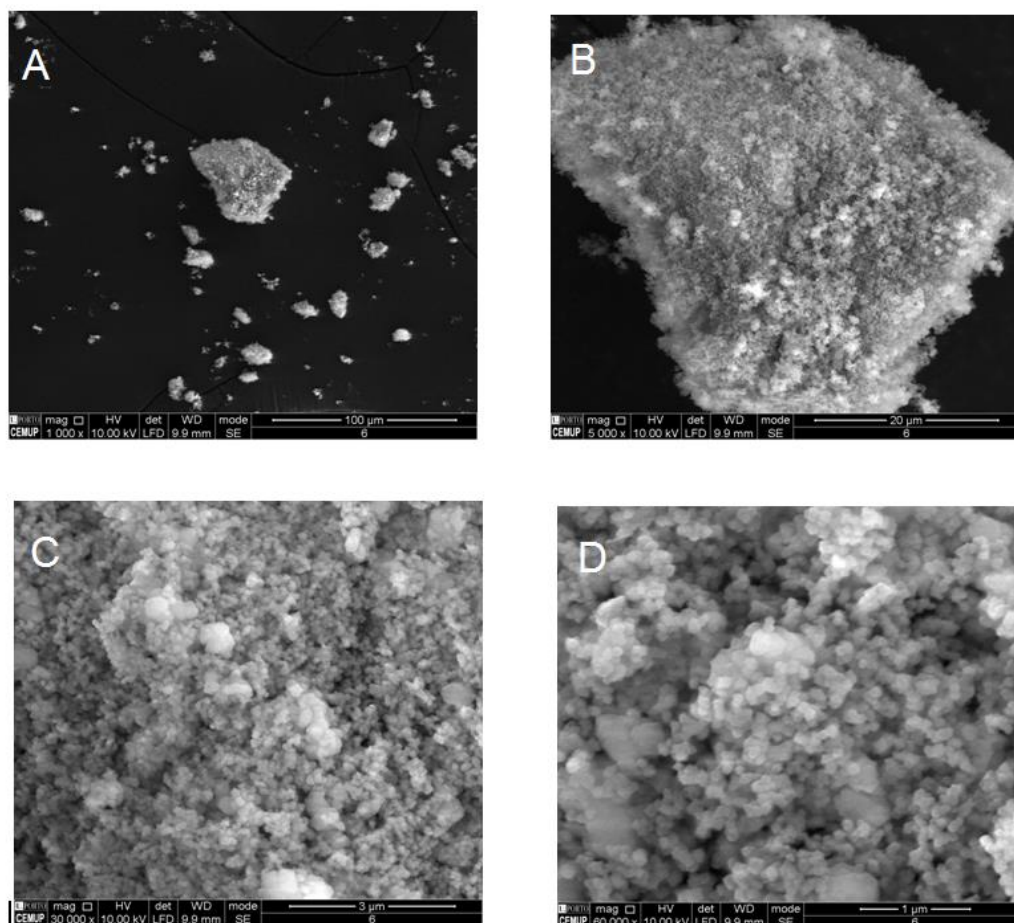


Figura 2.19 – Imagens de SEM do $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

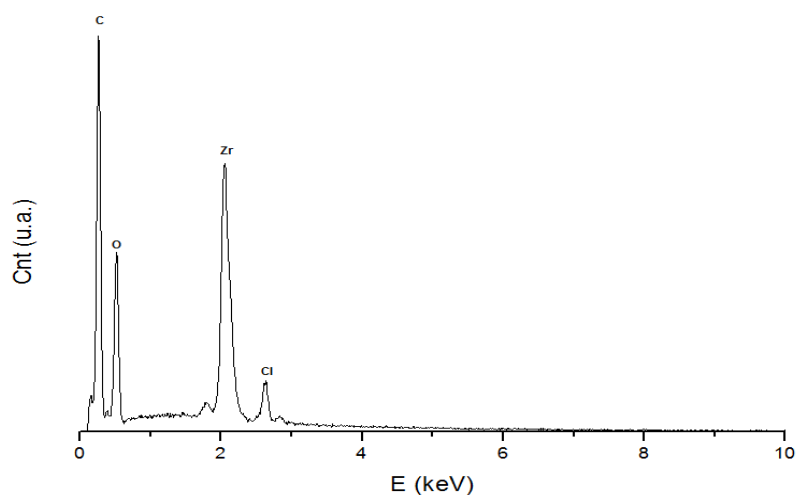


Figura 2.20 – Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra NH₂-UiO-66.

2.2.3 - UiO-67

Na figura seguinte apresentam-se os dois espectros de FTIR dos materiais do tipo UiO-67 preparados pelas duas metodologias (a preto o UiO-67 feito pelo primeiro método e a vermelho pelo segundo método). Quando estes dois são comparados com a literatura^[14] podemos notar a sua semelhança nas regiões associadas a vibrações de alongação dos grupos carboxílicos (1589 cm^{-1} e a 1395 cm^{-1}), nas frequências das ligações Zr-O ($746, 702, 683, 614, 556$ e 475 cm^{-1}) e Zr-O₂ ($725, 620$ e 530 cm^{-1}).^[14]

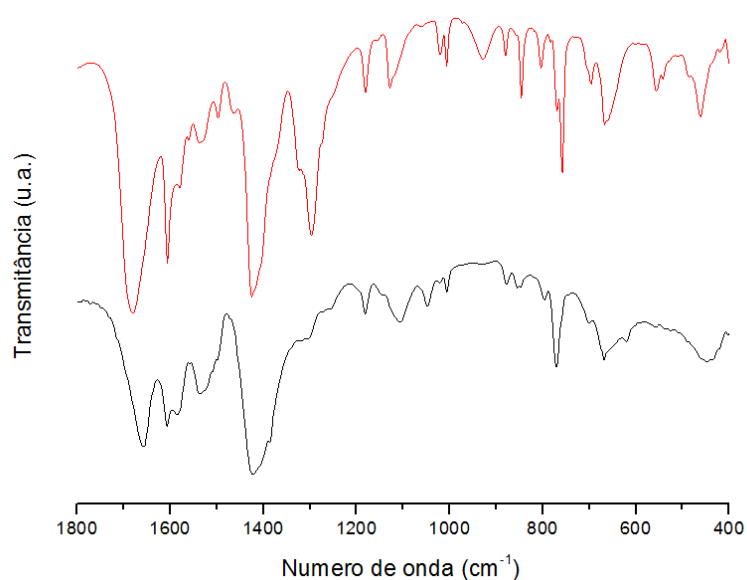


Figura 2.21 – Espectro de FTIR dos materiais UiO-67-1 (preto) e UiO-67-2 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

Os materiais do tipo UiO-67 foram também caracterizados por raios-X de pós. A figura 2.22 apresenta os difratogramas resultantes desta caracterização, em termo de comparação. É de notar que a preto se encontra os resultados do UiO-67-1 (primeira metodologia de síntese) verificando-se que este material apresenta pouca cristalinidade, apresentando um difratograma mais característico de um material amorfo. Quanto ao difratograma do UiO-67-2 (vermelho; segunda metodologia), apresenta um modelo idêntico ao reportado na literatura, com picos principais a ângulos 2θ 7.7°, 9.4°, 11.0° e 17.1°, apontando para a obtenção do material com estrutura e fase cristalina desejadas.^[12]

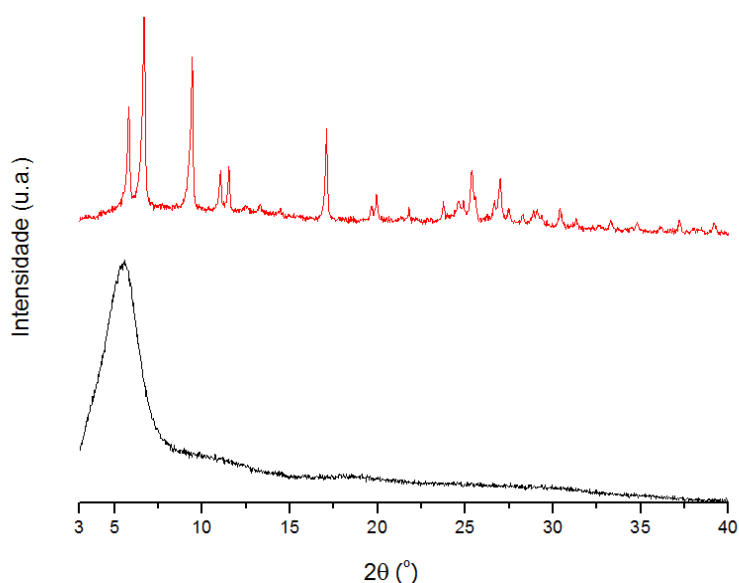


Figura 2.22 – Difratogramas de raios-X de pós do UiO-67-1 (preto) e do UiO-67-2 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.

De facto, com base nesta técnica de caracterização e da sua análise, pode-se concluir que a metodologia que conseguiu obter o material UiO-67 com sucesso foi a segunda metodologia.

As imagens obtidas por microscopia eletrónica e presentes na seguinte figura mostram a morfologia do UiO-67-2, observando-se nitidamente que se trata de um material cristalino devido a sua forma prismática bem definida, quando comparado com os restantes materiais até agora apresentados. A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 2.23) indica-nos que os elementos presentes na amostra são carbono, oxigénio e zircónio, tal como no UiO-66e também era o esperado nesta amostra.

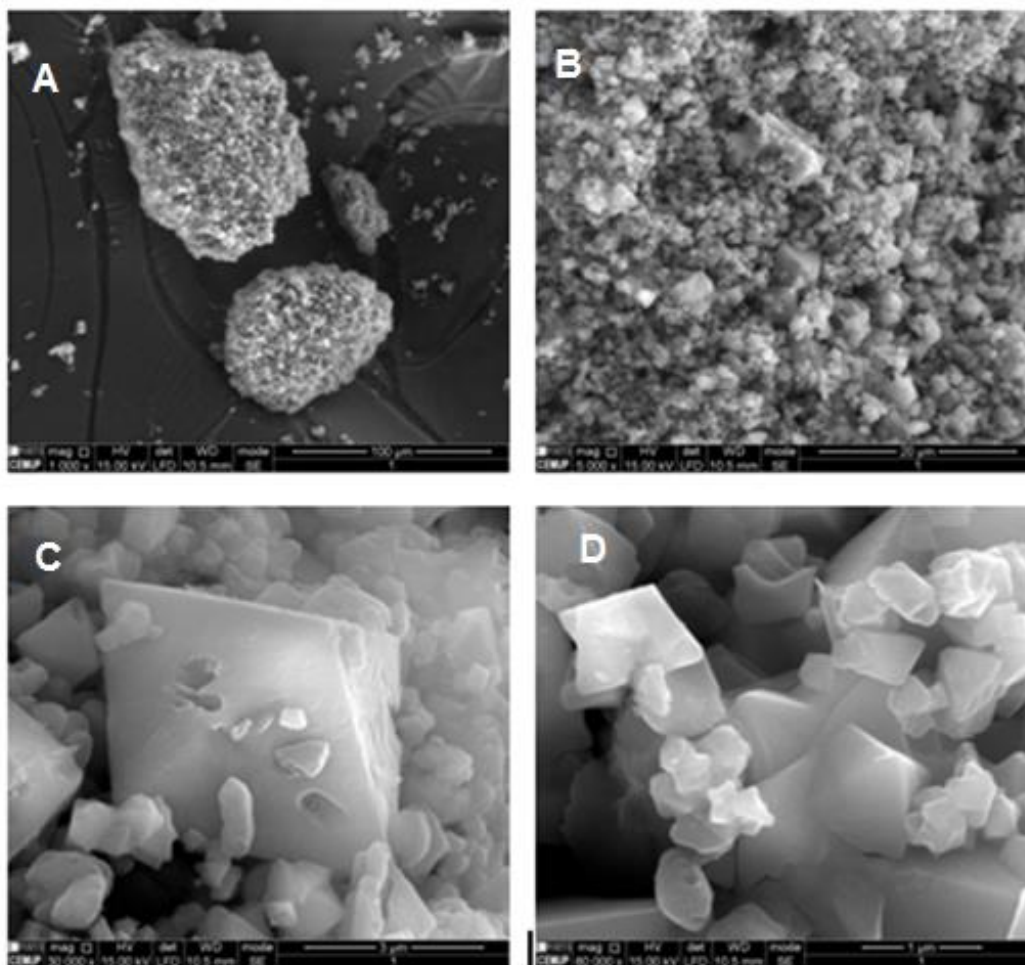


Figura 2.23 – Imagens do SEM do UiO-67-2 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

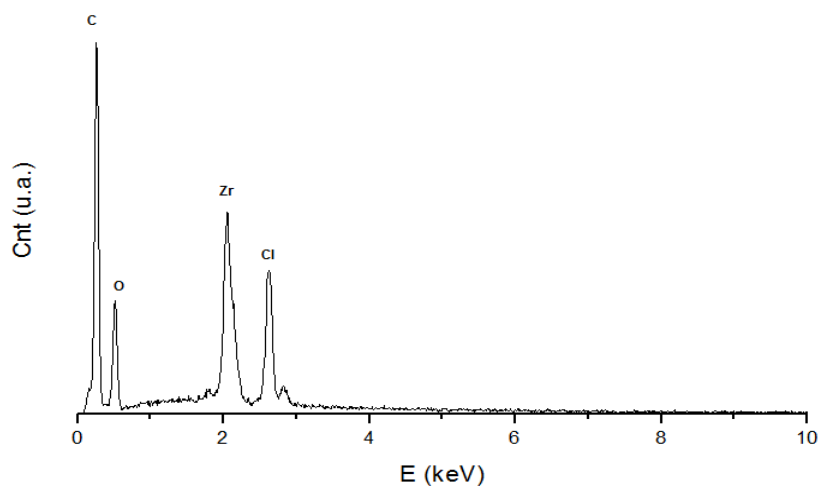


Figura 2.24 – Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra UiO-67.

2.2.4 - MIL-140B e Zr₆-NDC

Na figura seguinte representam-se dois espectros de FTIR, um que corresponde ao MIL-140B (a vermelho) e outro representativo do Zr₆-NDC (a preto). No espectro do MIL-140B podemos observar as bandas similares as referidas anteriormente e similares às da literatura^[12] e que ao comparar o espectro do Zr₆-NDC, observa-se a similaridade entre os dois espectros.

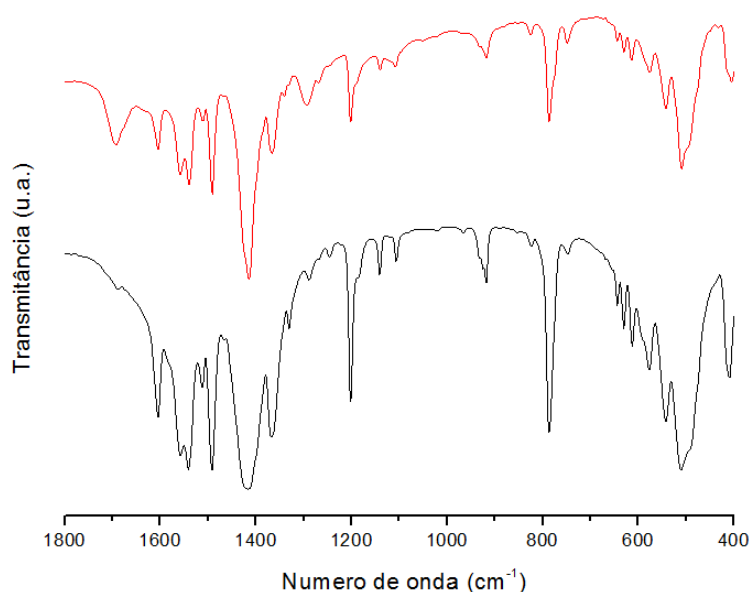


Figura 2.25—Espectros de FTIR do MIL-140B (vermelho) e do Zr₆-NDC (preto), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm⁻¹.

Estes dois materiais foram sujeitos a uma caracterização por raios-X de pó. A figura 2.26 apresenta os difratogramas provenientes dessa caracterização. É de notar, ao observar a figura seguinte, que ambos apresentam picos semelhantes a ângulos 2θ de 6.6°, 7.4°, 13.3° e 14.8°, coincidindo estes com a literatura. Esta comparação sugere claramente que ambos os materiais apresentam a estrutura cristalina idêntica.^[12]

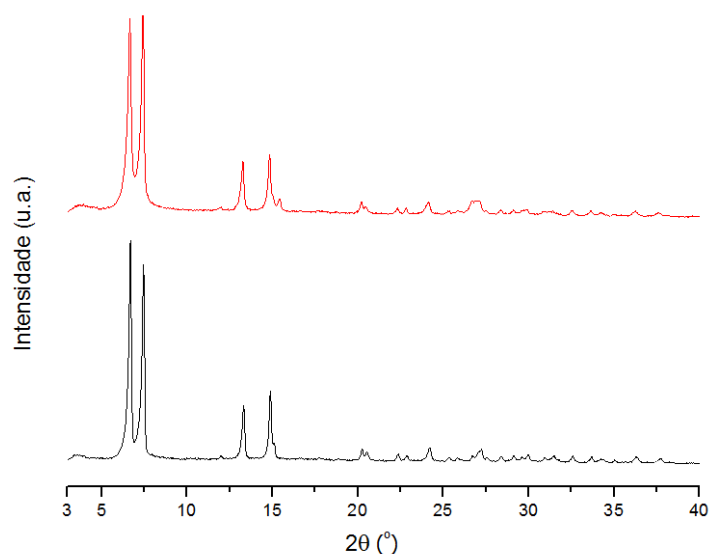


Figura 2.26— Difrátograma de raios-X de pós do Zr₆-NDC (preto) e MIL-140B (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.

Nas figuras 2.27 e 2.28 são apresentadas as imagens obtidas por microscopia eletrónica do MIL-140B e Zr₆-NDC, respetivamente. A análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X do MIL-140B (figura 2.29) e do Zr₆-NDC (figura 2.30) indica-nos que os elementos presentes em ambas as amostras são carbono, oxigénio e zircónio. A presença de cloro indica-nos que ambos os materiais necessitavam de mais lavagem e purificação, pois o elemento preenche os poros do material, dessa forma apresentando-se no EDS.

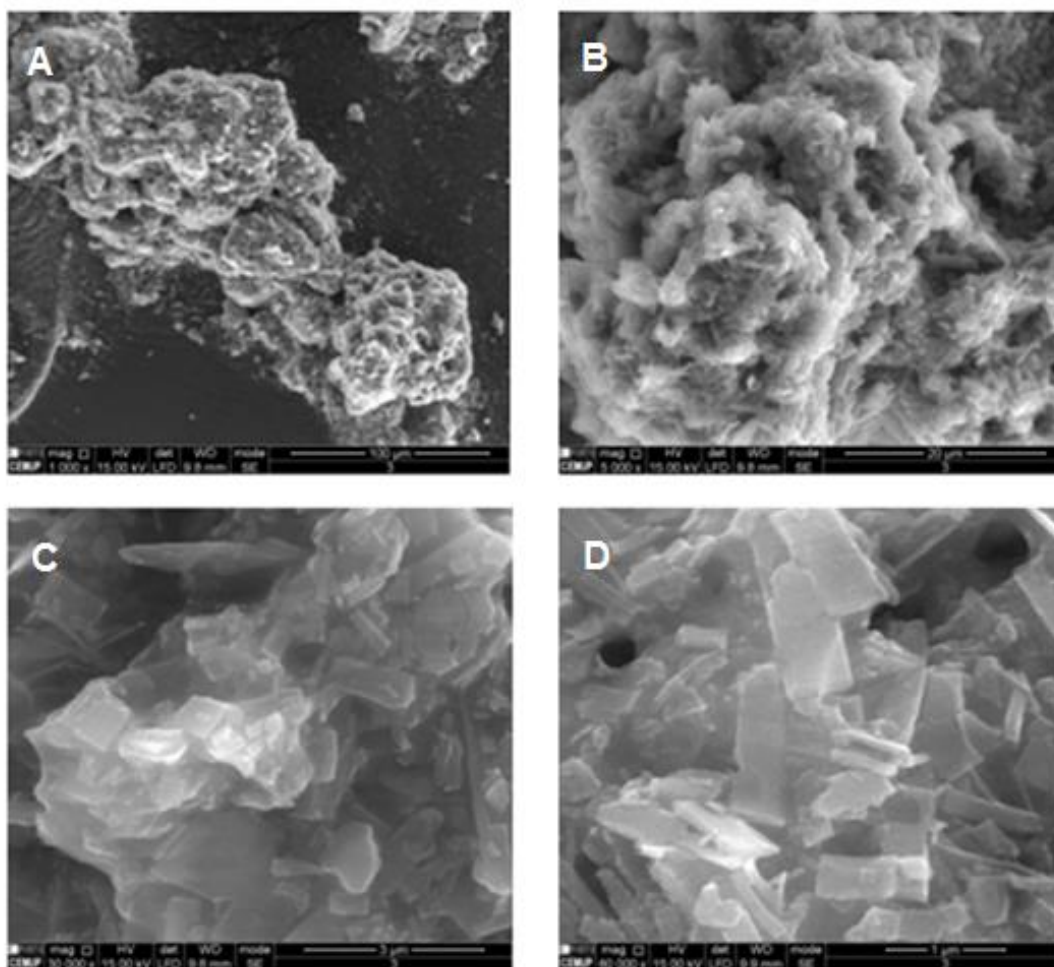


Figura 2.27 – Imagens de SEM do MIL-140B obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

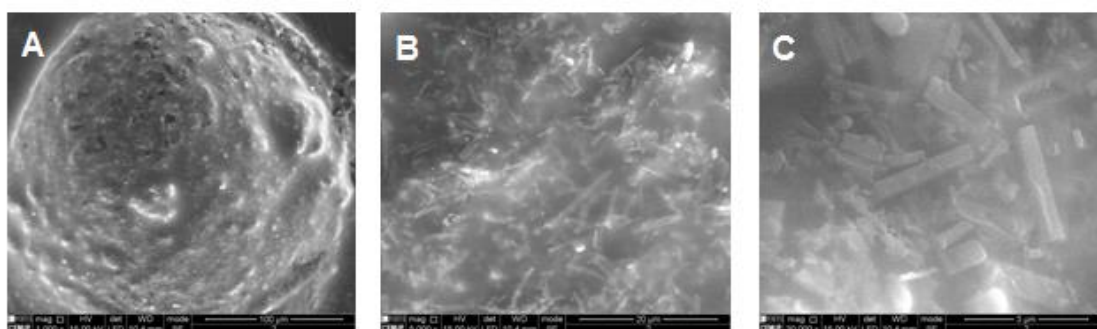


Figura 2.28 – Imagens do SEM do Zr₆-NDC obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x.

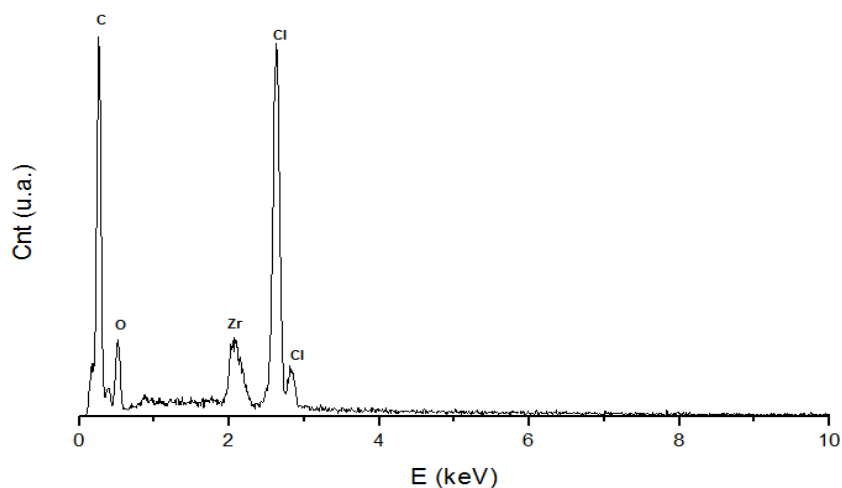


Figura 2.29 – Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra MIL-140B.

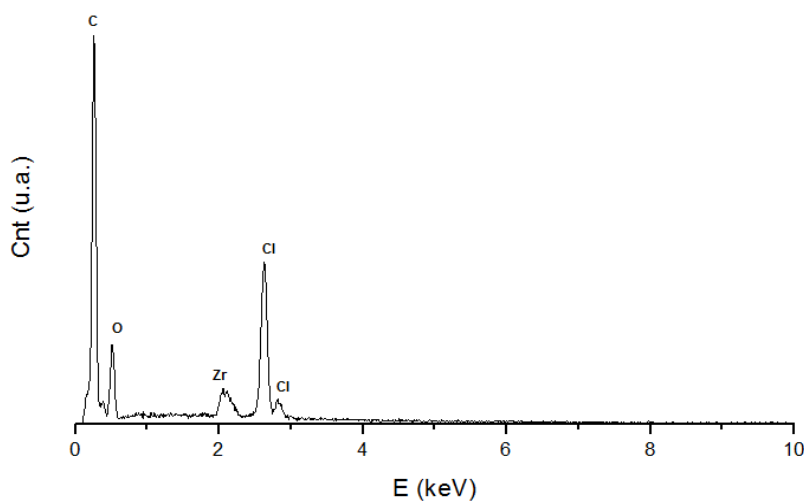


Figura 2.30 – Espectro de energia dispersiva de raios-X da amostra Zr₆-NDC.

2.2.5 - Zr₆-iso

A espectroscopia de FTIR permite-nos ter uma ideia inicial, através das bandas de vibração, se o material foi sintetizado com sucesso. Na figura seguinte mostram-se os espectros de FTIR deste material comparado com o UiO-66, visto que apenas muda a posição dos grupos funcionais no ligando orgânico. Por comparação dos espectros pode-se constatar que as bandas características deste material são muito idênticas às bandas do UiO-66, que foram já referidas anteriormente (secção 2.2.1.1). Algo que não supreende tendo em conta a semelhança entre os ligandos usados em ambos os materiais.

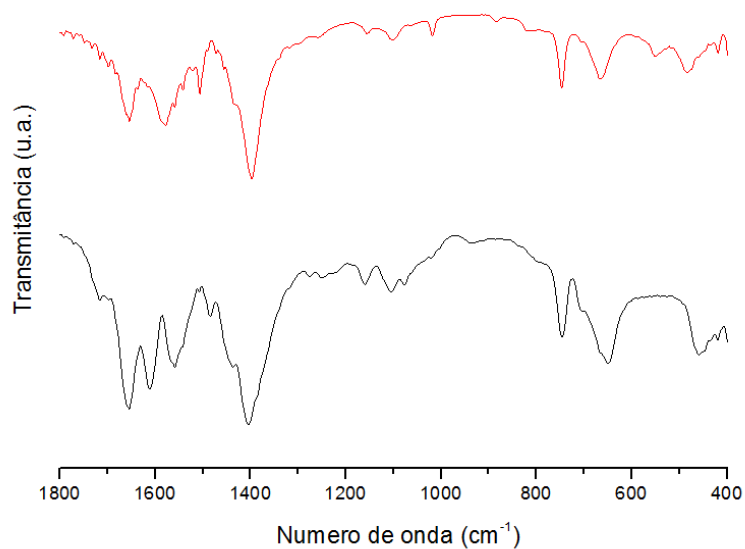


Figura 2.31—Espectros de FTIR do Zr₆-iso (preto) e do UiO-66 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

A análise por difração de raios-X de pós mostrou-nos que este material foi preparado numa forma muito amorfa (figura 2.29) e como tal a continuação do estudo neste material não foi prosseguida, pois o objetivo do trabalho envolve a aplicação de materiais funcionais sintetizados com sucesso.

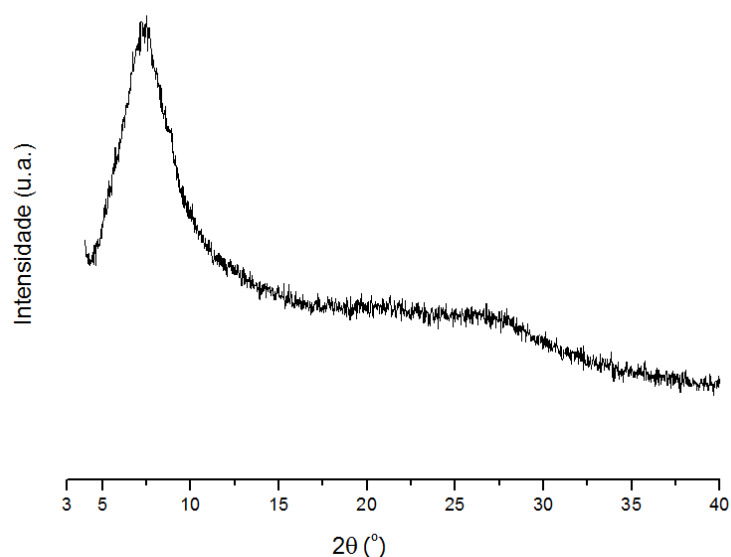


Figura 2.32 — Difrátograma de raios-X de pós do Zr₆-iso, no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.

2.2.6 - Zr₆-btc

Na figura seguinte apresentam-se os espectros de FTIR deste material sintetizado por síntese solvotérmica e sem controlo de pH e por síntese hidrotérmica e com o controlo de pH. Ao observar os espectros pode-se observar algumas bandas de referência no espectro do material sintetizado sem controlo do pH, já enunciadas em secções anteriores, mas não as suficientes para concluir que o material tenha sido obtido com sucesso e dessa forma o estudo deste não foi seguido. O material que foi obtido com controlo de pH, mesmo após estar seco, apresenta um espectro de FTIR com uma transmitância quase uniforme, ficando o seu estudo por esta etapa de caracterização.

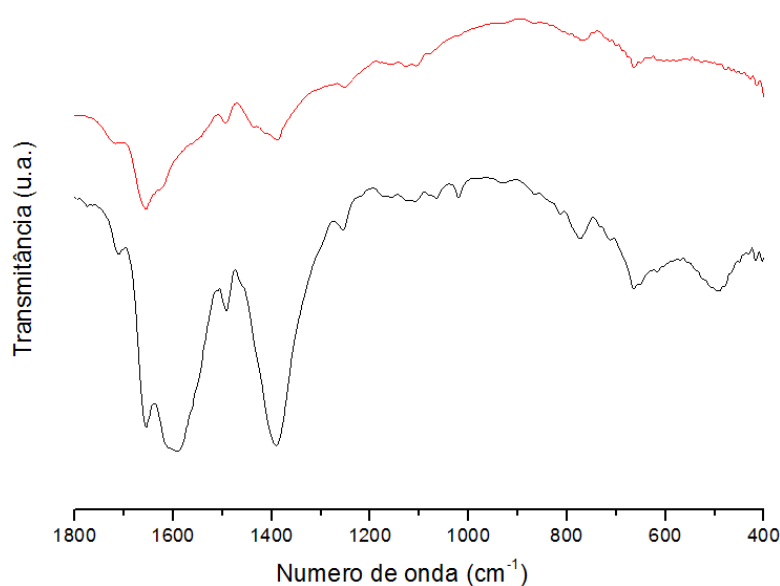


Figura 2.33 –Espectros de FTIR do Zr₆-btcsolvo (preto) e do Zr₆-btchidro(vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm⁻¹.

2.3 – Referências

- [1] – Wu H., Yildirim T., Zhou W., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2013**, 4, 925-930
- [2] - Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850-13851
- [3] – Wiersum A. D., Soubetrand-Lenoir E., Yang Q., Moulin B., Guillerm V., Yahia M.B., Bourrelly S., Vimont A., Miller S., Vagner C., Daturi M., Clet G., Serre C., Maurin G., Llewellyn P. L., *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 3270-3280
- [4] – Valenzano L., Civalieri B., Chavan S., Bordiga S., Nilsen M. H., Jakobsen S., Lillerud K. P., Lamberti C., *Chem. Matter.*, **2011**, 23, 1700-1718
- [5] – Stassen I., Styles M., Assche T. V., Campagnol N., Fransae J., Denayer J., Tan J. C., Falcaro P., Vos D. D., Ameloot R., *Chem Mater.*, **2015**, 27, 1801-1807
- [6] - Demazeau G., *J. Mater. Sci.*, **2008**, 43 (7), 2104-2114
- [7] - Kim M., Cohen S. M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2012**, 14, 4096-4104
- [8] - Feng S., Xu R., *Acc. Chem Res.*, **2001**, 34, 239-247
- [9] - Kandiah M., Usseglio S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K. P., Tilset M., *J. Mater. Chem.*, **2010**, 20, 9848-9851
- [10] - Xiao C., Goh T. W., Brashler K., Pei Y., Guo Z., Huang W., *J. Phys Chem. B.*, **2014**, 118, 14168-14176
- [11] - Sun D., Fu Y., Liu W., Ye L., Wang D., Yang L., Fu X., Li Z., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 14279-14285
- [12] - Guillerm V., Ragon F., Dan-Hardi M., Devic T., Vishnuvarthan M., Campo B., Vimont A., Clet G., Yang Q., Maurin G., Férey G., Vittadini A., Gross S., Serre C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 9267-9271
- [13] - Voorde B. V., Stassen I., Bueken B., Vermoortele F., Vos D. D., Ameloot R., Tan J., Bennett T. D., *J. Am. Chem. A*, **2015**, 3, 1737-1742
- [14] - Che G. B., Wang S. S., Li X. Y., Zhang X. J., Xu Z. L., Liu C. B., Wang Q. W., *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 27, 2081-2087

- [15] - Chung H. T., Tsai H. L., Yang E. C., Chien P. H., Peng C. C., Huang Y. C., Liu Y. H., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2009**, 24, 3661-3666
- [16] - Fernandez L. F., Sanchez E. V., Panizza M., Carnasciali M. M., Busca G., *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1891-1897
- [17] - Salomon W., Roch-Marchal C., Mialane P., Rouschmeyer C. S., Haouas M., Taulelle F., Yang S., Ruhlmann L., Dolbecq A., *Chem. Commun.*, **2015**, 51, 2972 - 2975
- [18] - Chavan S., Vitillo J. G., Gianolio D., Zavorotynska O., Civalleri B., Jakobsen S., Nilsen M. H., Valenzano L., Lamberti C., Lillerud K. P., Bordiga S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 1614-1626

Capítulo 3

Materiais compósitos baseados em nanopartículas e MOFs

Índice

3	Materiais compósitos baseados em nanopartículas e MOFs	62
3.1	Nanopartículas.....	64
3.1.1	Nanopartículas de cobalto.....	64
3.1.2	Nanopartículas de aluminato de cobalto.....	65
3.1.3	Nanopartículas de ferro.....	66
3.2	Síntese <i>in situ</i> das dos MOFs na presença de nanopartículas.....	67
3.2.1	UiO-66 em nanopartículas de cobalto.....	67
3.2.2	UiO-66 em nanopartículas de aluminato de cobalto.....	68
3.2.3	UiO-66 em nanopartículas de ferro.....	69
3.3	Caracterização dos materiais compósitos.....	69
3.3.1	Co@UiO-66.....	69
3.3.2	CoAl ₂ O ₄ @UiO-66.....	72
3.3.3	Fe@UiO-66.....	72
3.4	Referências.....	73

3.1 – Nanopartículas

Nanociência é um área definida pela comunidade científica que se baseia no estudo do fenómeno e manipulação do materiais a escalas atómicas, moleculares e macromoleculares em que as propriedades destes diferem significativamente das propriedades do mesmos materiais a uma maior escala.^[1] Nanopartículas são partículas que rondam as dimensões entre o 1 a 100 nanómetros. Em nanotecnologia, uma partícula é definida como um pequeno objeto que se comporta como uma unidade, podendo ser classificadas de acordo com o seu diâmetro.^[2]

A primeira utilização conhecida destes materiais ocorreu no século IV D.C., quando foi criada a taça de Lycurgus, feita de vidro com nanopartículas de ouro e prata, refletindo uma cor verde, ao passo que a luz transmitida era avermelhada (figura 3.1).^[3]



Figura 3.1 – Taça de Lycurgus reflectindo a cor verde, à esquerda, e transmitindo a cor vermelha, à direita. Reproduzido da referência.^[3]

3.1.1 – Nanopartículas de cobalto

As nanopartículas de cobalto são um espécie de nanopartículas deveras interessantes devido às suas características enquanto nanomateriais. Este material, tipicamente esférico, com dimensão entre os 20 - 60 nanometros possui uma área superficial de 30 - 70 m²/g, podendo as nanopartículas serem de várias formas: mono dispersas, dispersas, magnéticas e revestidas em carbono. As mais interessantes é o seu magnetismo pois, graças a essa característica, são usadas em mapeamento farmacêutico, sensores médicos, tintas, plásticos, têxteis, materiais absorventes de

microondas e como fluido magnético. ^[4,5] Outra aplicação onde as nanopartículas metálicas de cobalto são utilizadas é a catálise. A elevada área superficial destes materiais faz com sejam aplicados em sistemas catalíticos homogêneos. Por outro lado, à medida que a ciência avança, também os métodos de suporte de nanopartículas se desenvolvem fazendo com que estes materiais também sejam testados em catálise heterogênea. ^[6]

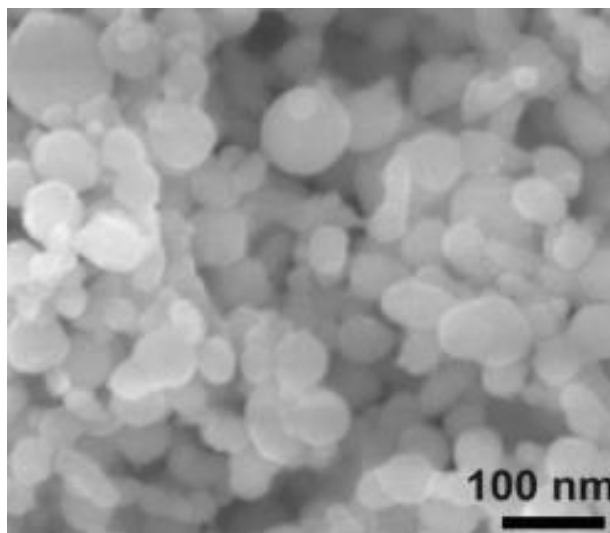


Figura 3.2 –Imagens SEM das nanopartículas de cobalto revestidas com carbono. Reproduzido da referência.^[7]

3.1.2 – Nanopartículas de aluminato de cobalto

As nanopartículas de aluminato de cobalto (CoAl_2O_4) são um material que, quando se encontra termicamente e quimicamente estável, apresenta um azul intenso e tem sido usado para tingir plásticos, fibras, papel, borracha, vidro, cimento, cerâmica e porcelana.^[8] Estas nanopartículas tem sido investigadas como pigmentos avançados devido ao tamanho das partículas, ao facto do material não se agregar e a sua distribuição homogênea de tamanho.^[8,9]

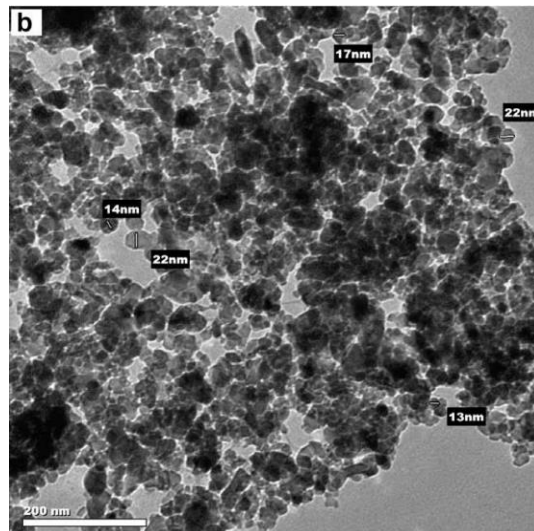


Figura 3.3 –Imagem TEM das nanopartículas de aluminato de cobalto. Reproduzido da referência.^[8]

3.1.3 – Nanopartículas de ferro

As últimas nanopartículas estudadas neste trabalho são as nanopartículas de ferro, mais propriamente nanopartículas de óxido de ferro. Na última década, a investigação feita neste tipo de nanopartículas, em particular, a magmite, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou a magnetite Fe_3O_4 , em que o diâmetro de ambas as partículas está compreendido entre 5 a 20 nm.^[10] Magnetite, é o óxido de ferro magnético mais comum, com uma estrutura cúbica de face centrada, com os cátions de ferro a ocupar sítios intersticiais tetraédricos e octaédricos.^[11]

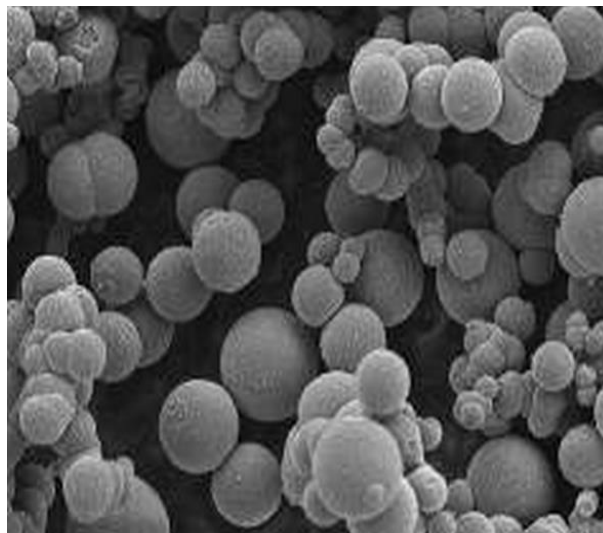


Figura 3.4 –Imagem SEM das nanopartículas de óxido de ferro. Reproduzido da referência.^[12]

3.2 – Síntese *in situ* dos MOFs na presença de nanopartículas

No presente capítulo será apresentada a síntese e caracterização dos vários tipos de nanopartículas em MOFs. As nanopartículas incorporadas são nanopartículas de cobalto, aluminato de cobalto e ferro. Tal como no capítulo anterior apresentar-se-á um exemplo para poder demonstrar uma aplicação do uso destes materiais, mas ao contrário do que foi feito no capítulo 2, em vez de se apresentar um exemplo para cada material sintetizado neste trabalho, vai se apresentar um exemplo de nanopartículas incorporadas em MOFs que já tivesse sido alvo de investigação, devido à ausência de publicações das combinações específicas feitas neste trabalho.

Lu e os seus colaboradores incorporaram nanopartículas revestidas por polivinilpirrolidona (PVP) em cristais de ZIF-8 (de redes imidazolatas zeolíticas, em inglês). Neste trabalho o objetivo era conseguir controlar a encapsulação das nanopartículas com PVP e incorpora-las no MOF para estes serem funcionalizados, e para serem posteriormente aplicados em catálise e em sensores.^[13]

3.2.1 – UiO-66 em nanopartículas de cobalto

Na síntese destas nanopartículas no UiO-66, o objetivo é preservar a sua capacidade magnética inicial. Foram testadas e envolveram duas metodologias envolvendo dois tipos de síntese. No **primeiro método** realizou-se síntese solvotérmica *in situ*, ou seja, tentar sintetizar o MOF, neste caso o UiO-66, na presença das nanopartículas. Para isso adicionou-se uma solução do ligando ácido tereftálico em DMF às nanopartículas de cobalto. Após este passo, adicionou-se o precursor do centro metálico, o cloreto de zircónio e mais um pouco de DMF. No **segundo método** realizou-se uma síntese assistida por microondas, também *in situ*. Na síntese assistida por microondas, tal como o nome indica, são irradiadas microondas na amostra. Microondas são radiações eletromagnéticas com comprimentos de onda entre 0,01 e 1 m e uma frequência compreendida entre os 0,3 e 300 GHz.

As microondas interagem diretamente com as moléculas na mistura, tal como é sugerido na figura seguinte, levando a um rápido aumento de temperatura. Ao contrário do método de síntese anterior (a síntese solvotérmica), neste caso não há a dependência da condutividade térmica do material que reveste o vaso reacional, ocorrendo um super-aquecimento localizado.^[14]

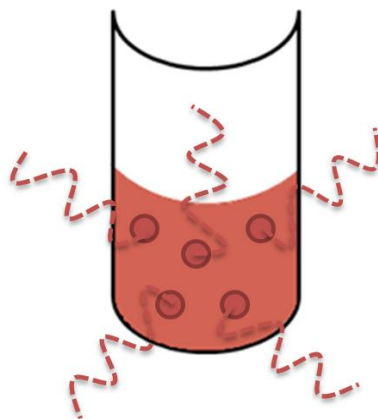


Figura 3.5 - Representação do aquecimento por microondas.

Executou-se a síntese através deste método realizando os mesmos passos que no primeiro método, mas usando-se menores quantidades devido ao limite do vaso reacional do microondas. Adicionaram-se as nanopartículas a uma solução do ligando orgânico em DMF. Após isso, adicionou-se o cloreto de zircônio e deixou-se a síntese a correr.

3.2.2 – UiO-66 em nanopartículas de aluminato de cobalto

Na síntese do UiO-66 na presença das nanopartículas de aluminato de cobalto, tal como no caso anterior, o objetivo é manter a propriedade magnética que apresentam. A abordagem a esta impregnação apenas foi feita através duma metodologia. A **metodologia usada** foi uma síntese solvotérmica *in situ* tal como na síntese anterior. Dessa forma adicionaram-se nanopartículas de aluminato de cobalto ao ligando do UiO-66 em DMF. Posteriormente, juntou-se cloreto de zircônio, com o objetivo de se preparar o MOF à volta destas nanopartículas.



Figura 3.6 – Esquema reacional da impregnação das nanopartículas no MOF UiO-66.

3.2.3 – UiO-66 em nanopartículas de ferro

A ultima síntese realizada descrita neste capítulo foi a síntese *in situ* UiO-66 na presença das nanopartículas de ferro. A **preparação deste material** foi feita através uma síntese solvotérmica *in situ*. Para tal adicionaram-se as nanopartículas de ferro ao ligando do UiO-66, o ácido tereftálico, dissolvido em DMF. Posteriormente, juntou-se a essa mistura cloreto de zircónio e deixou-se a reagir.

3.3 – Caracterização dos materiais compósitos

3.3.1 – Co@UiO-66

A preparação do material compósito de nanopartículas de cobalto no UiO-66 (Co@UiO-66) teve muitos insucessos até se entender que o pré-aquecimento do forno aumentava exponencialmente o sucesso da técnica.

Na figura 3.5 é apresentam-se os dois espectros de FTIR, que representam o material resultante da impregnação e do UiO-66, a preto e a vermelho respetivamente. Se compararmos ambos os espectros, podemos ver as semelhanças nas bandas de interesse: alongação dos grupos carboxílicos (1589 cm^{-1} e a 1395 cm^{-1}) ligações Zr-O ($746, 702, 683, 614, 556$ e 475 cm^{-1}) e Zr-O₂ ($725, 620$ e 530 cm^{-1}). Este facto é um indicador de que, à partida, a síntese do UiO-66 foi bem sucedida. A relativa pequena quantidade de nanopartículas por massa de MOF leva a que as bandas das nanopartículas não sejam observadas no espectro de FTIR, mais propriamente alongação Co-C a 2300 cm^{-1} .

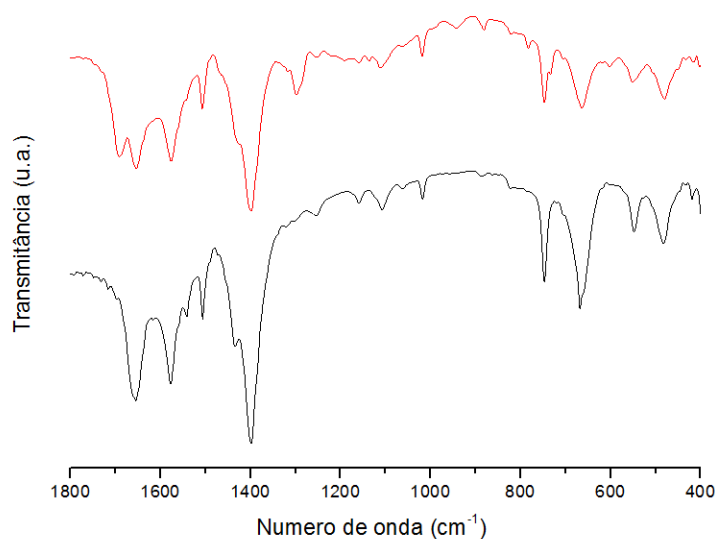


Figura 3.7 – Espectros de FTIR do Co@UiO-66 (preto) e do material de suporte, o UiO-66 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

A análise por difração de raios-X de pós indica-nos se o material analisado é cristalino ou não. Na análise deste material o importante, além da cristalinidade, é comparar com o difratograma do material original, ou seja, o UiO-66. Como se pode observar pela figura seguinte, o difratograma obtido do Co@UiO-66 apresenta os picos principais do UiO-66 nomeadamente os picos 2θ localizados a 7.5° , 8.6° e 25.9° . Desta forma, é possível confirmar que o compósito Co@UiO-66 apresenta a estrutura cristalina típica do UiO-66, pois ambos os difratogramas apresentam um padrão difração idêntico. Também é possível afirmar que a presença das nanopartículas na influencia o difratograma do material compósito.

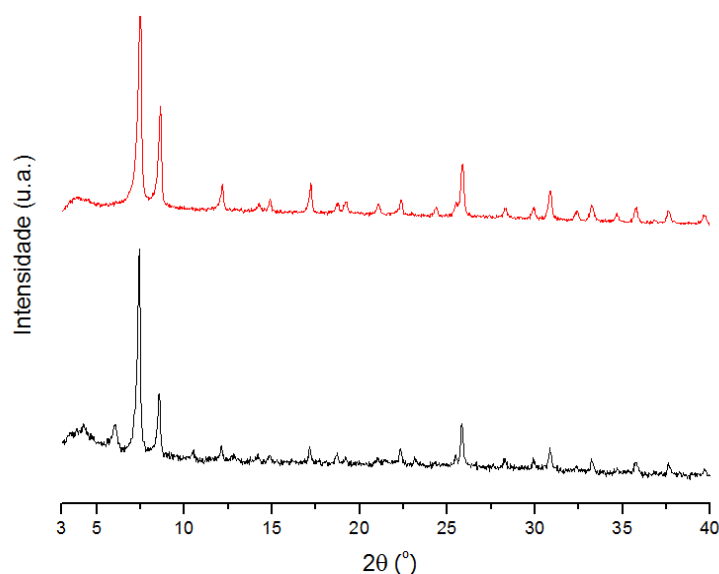


Figura 3.8 –Difratograma de raios-X de pós do Co@UiO-66 (preto) do UiO-66 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40° .

As seguintes imagens de SEM (figura 3.7) mostram a morfologia do material resultante desta impregnação, que se assemelha a micro cristais cúbicos, de acordo com o descrito na literatura para o UiO-66.^[15] A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 3.8) indica-nos a presença dos principais elementos do MOF, nomeadamente o carbono, oxigénio e zircónio. Para além disso, o espectro EDS indica a presença de cobalto, confirmando a impregnação das nanopartículas no MOF.

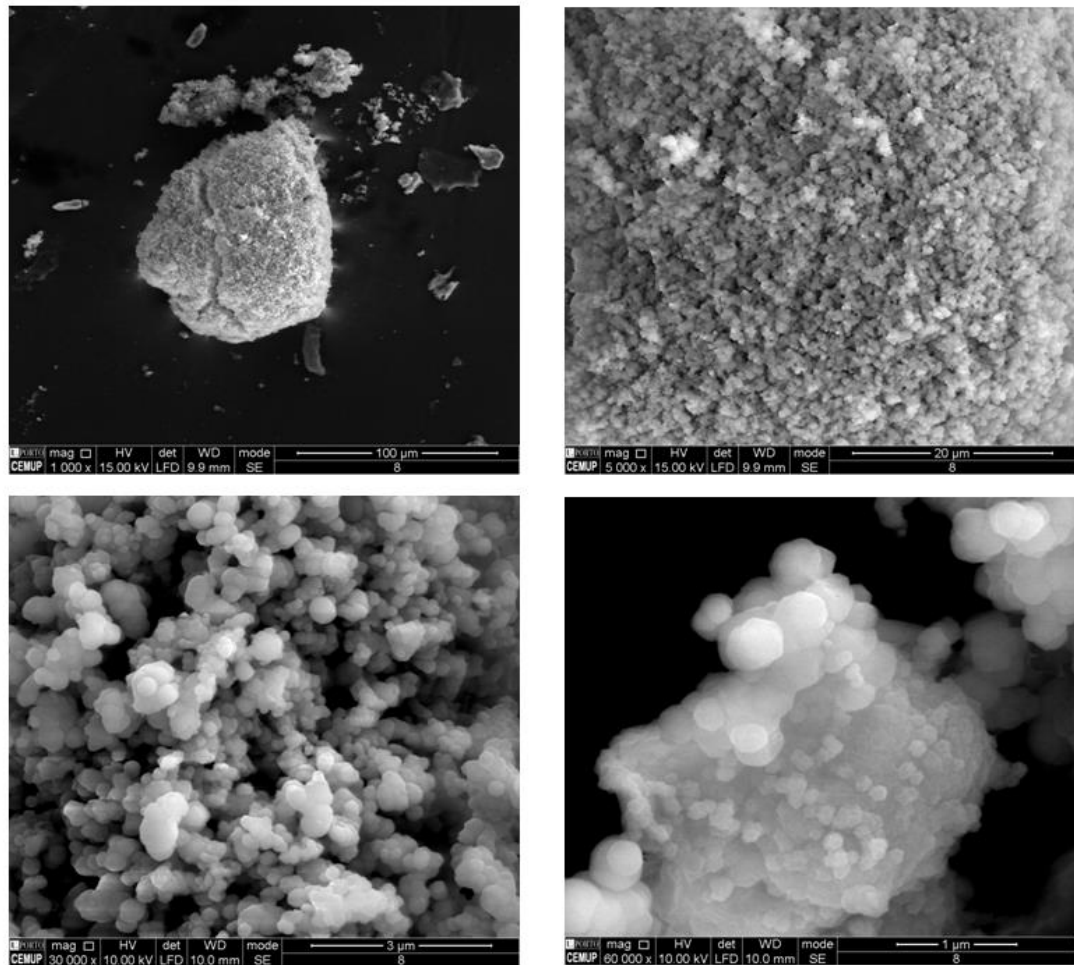


Figura 3.9 – Imagens de SEM do Co@UiO-66 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

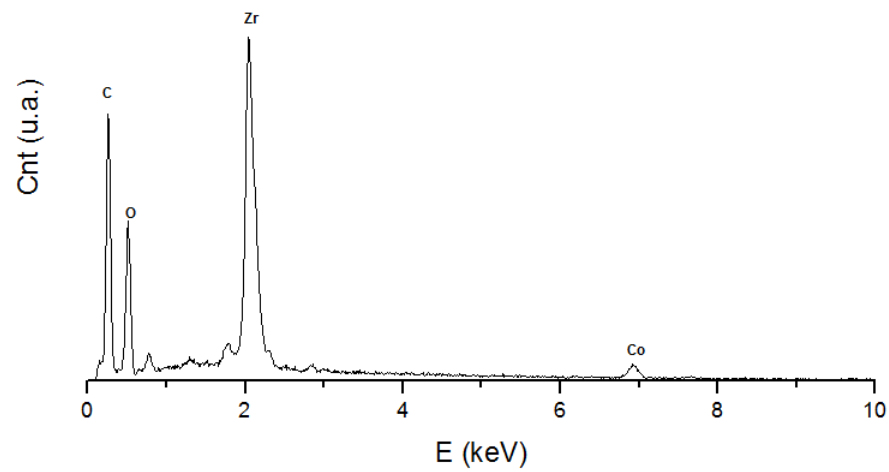


Figura 3.10 – Espectro de energia dispersiva de raios-X do material compósito Co@UiO-66

Além da caracterização feita a este material, após a sua preparação e considerando que as nanopartículas eram magnéticas, foi encontrado um ímã ao recipiente onde estas se encontravam e o material compósito reagiu a tal provocação magnética.

3.3.2 – $\text{CoAl}_2\text{O}_4@\text{UiO}-66$

Foram realizadas várias tentativas para a preparação deste material, no entanto tal não foi possível, pois em todas as tentativas de síntese, as nanopartículas perdiam a característica que era desejada, o seu magnetismo.

3.3.3 – $\text{Fe}@\text{UiO}-66$

Na figura seguinte mostram-se os espectros FTIR do material compósito $\text{Fe}@\text{UiO}-66$ e do suporte. Apesar de se verificar uma pequena diferença (950 cm^{-1}) que é a banda associada a vibração da ligação $\text{Fe}-\text{O}$ [16], observa-se uma elevada semelhança, nomeadamente nas bandas do alongamento dos grupos carboxílicos (1589 cm^{-1} e a 1395 cm^{-1}) das ligações $\text{Zr}-\text{O}$ ($746, 702, 683, 614, 556$ e 475 cm^{-1}) e das ligações $\text{Zr}-\text{O}_2$ ($725, 620$ e 530 cm^{-1}).

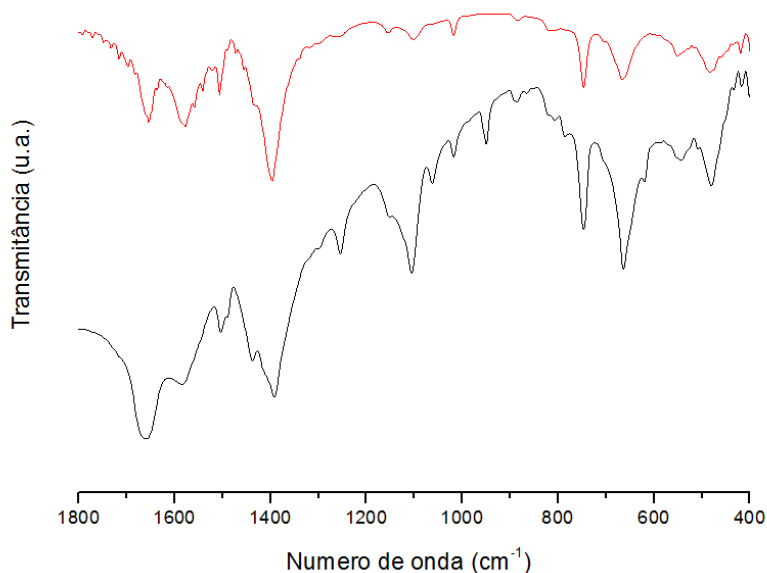


Figura 3.11 – Espectros FTIR do $\text{Fe}@\text{UiO}-66$ (preto) e do $\text{UiO}-66$ (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

Infelizmente, a continuação da caracterização deste material não foi possível, pois em todas as tentativas de incorporação, as nanopartículas perdiam a característica que era desejada, o seu magnetismo.

3.4 – Referências

- [1] - Drexler E. K., *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing and Computation*, John Wiley & Sons, New York, **1992**
- [2] - Taylor R., Coulombe S., Otanicar T., Phelan P., Gunawan A., Lv W., Rosengarten G., Prasher R., Tyagi H., *J. Appl. Phys.*, **2013**, *113*, 011301-1 - 011301-19
- [3] - Wagner F. E., Haslbeck S., Stievano L., Calogero S., Pankhurst Q. A., *Nature*, **2000**, *407*, 691-692
- [4] - Ghimbeu C. M., Sopronyi M., Sima F., Delmotte L., Vaulot C., Zlotea C., Paul-Boncour V., Meins J.-M., *Nanoscale*, **2015**, *7*, 10111-10122
- [5] - <http://www.azonano.com/>, acedido em 14 de Julho de 2015
- [6] - Michalek F., Lagunas A., Jimelo C., Pericàs M. A., *J. Mater. Chem.*, **2008**, *18*, 4692-4697
- [7] - Grass R. N, Stark W. J., *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 1825-1830
- [8] - Lv W., Qiu Q., Wang F., Wei S., Liu B., Luo Z., *Ultrason. Sonochem.*, **2010**, *17*, 793-801
- [9] - Melo D. M. A., Cunha J. D., Fernandes J. D. G., *Mater. Res. Bull.*, **2003**, *38*, 1559-1564
- [10] - Schwertmann U., Cornell R. M., *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*, Cambridge: VCH , Weinheim, **1991**
- [11] - Cornelis K., Hurlburt C. S., *Manual of Mineralogy*, Wiley, New York, **1977**
- [12] - Gotic M., Musić S., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, *6*, 966-973
- [13] - Lu G., Li S., Guo Z., Farha O. K., Hauser B. G., Qi X., Wang Y., Wang X., Han S., Liu X., DuChene J. S., Zhang H., Zhang Q., Chen X., Ma J., Loo S. C. J., Wei W. D., Yang Y., Hupp J. T., Huo F., *Nat. Chem.*, **2012**, *4*, 310-316
- [14] - Lidström P., Tierney J., Wathey B., Westman J., *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225-9283
- [15] - Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850-13851
- [16] - <http://www.ipgp.fr/~neuvill/raman-fer5.pdf>, acedido em: 16 de Julho de 2015

Capítulo 4

Materiais compósitos baseados em polioxometalatos e MOFs

Índice

4	Materiais compósitos baseados em polioxometalatos e MOFs.....	75
4.1	Polioxometalatos.....	77
4.1.1	Polioxometalatos do tipo Weakley-Yamase.....	78
4.1.2	Polioxometalatos do tipo Keggin.....	79
4.2	Preparação dos materiais compósitos POMs@MOFs.....	80
4.2.1	Material compósito: [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	80
4.2.2	Material compósito: [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	80
4.2.3	Materiais compósitos: [PW ₉]@MOFs.....	81
4.3	Caracterização dos materiais compósitos POMs@MOFs.....	81
4.3.1	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	81
4.3.2	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	84
4.3.3	[PW ₉]@MIL-140B.....	85
4.3.4	[PW ₉]@ Zr ₆ -NDC.....	89
4.4	Referências.....	93

4.1 - Polioxometalatos

Os polioxometalatos (POMs) são agregados moleculares inorgânicos que se baseiam em ligações metal-oxigénio, constituídos por unidades poliédricas ligadas entre si. Em 1826, Berzelius, descobriu o primeiro POM quando descreveu a formação de um precipitado amarelo, que mais tarde seria identificado como $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.^[1]

Existem dois tipos de POMs: os isopolianiões ($[\text{M}_x\text{O}_y]^{m-}$) e os heteropolianiões ($[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$). Os primeiros são compostos por oxigénio e um metal, podendo esse metal ser V^{5+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} , Ta^{5+} e W^{6+} . Já os segundos, os heteropolianiões, são constituídos por oxigénio, um metal e um heteroátomo X. Existe uma grande quantidade de possibilidades de elementos que podem funcionar como heteroátomos neste tipo de POMs, desde não-metais, semi-metais, metais de transição até metais do bloco *p*. Os heteroátomos ainda podem ser classificados de primários (ou centrais) e secundários (ou periféricos), estes últimos não sendo importantes para a manutenção da estrutura do POM, podendo mesmo ser libertados do material.^[2]

Além dessa divisão de classes, os POMs também podem ser classificados de acordo com a sua estrutura: Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, Strandberg $[\text{HP}_2\text{X}_5\text{O}_{23}]^{n-}$, Anderson $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$, Allman-Waugh $[\text{XM}_9\text{O}_{32}]^{n-}$, Weakley-Yamase $[\text{XM}_{10}\text{O}_{36}]^{n-}$, e Dexter-Silverton $[\text{XM}_{12}\text{O}_{42}]^{n-}$ (Figura 4.1).^[3]

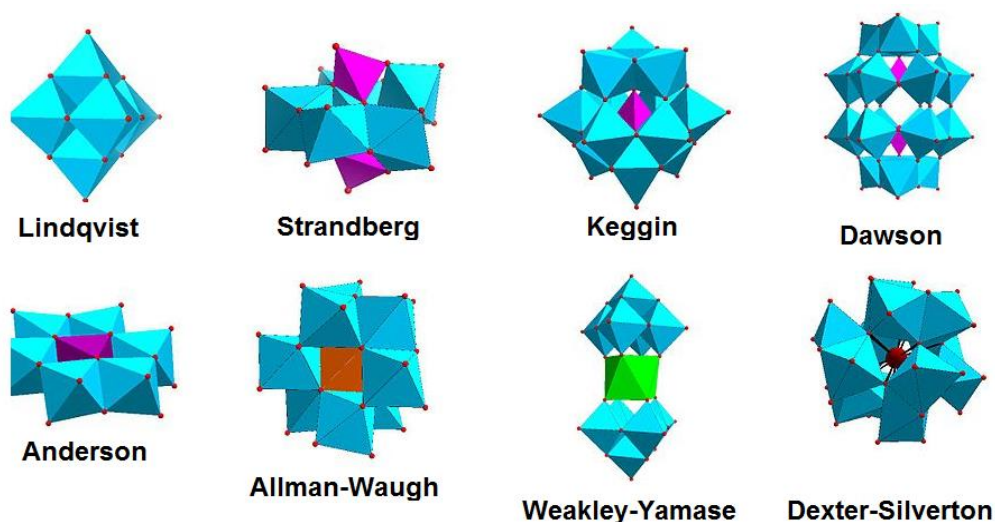


Figura 4.1 – POMs classificados de acordo com a sua estrutura. Com a cor azul a representar o metal, os vértices vermelhos a representar o oxigénio e as outras variadas cores a representar os heteroátomos. Adaptado da referência.^[4]

4.1.1 – Polioxometalatos do tipo Weakley-Yamase

O primeiro polioxometalato que foi sintetizado neste trabalho foi um heteropolianião do tipo Weakley-Yamase cuja formula é: $[\text{Eu}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2]^{9-}$. Este material é conhecido pelas suas propriedades luminescentes, as quais são consideradas as mais atrativas dos iões lantanídeos. Isto deve-se ao facto de os lantanídeos possuírem tempos de vidas longos dos seus estados excitados e o seu espectro de emissão ser compostos por linhas bem definidas, resultando numa elevada pureza de cor.

No trabalho realizado por Wang e os seus colaboradores., filmes nanocompósitos de $\text{EuW}_{10}/\text{PAN}$ (PAN = poliacrilonitrilo) foram sintetizados para serem aplicados como um interruptor luminoso modulado por pH. Estes filmes eram depositados num colector e quando estes era expostos a gases ácidos como o HCl, H_2S e o SO_2 , a luminescência vermelha que era exibida desaparecia.^[5]

A síntese do POM do tipo Weakley-Yamase que se abordou neste trabalho ($[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$) inicia-se dissolvendo uma solução de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água . Após dissolver, o pH é ajustado a 7.0 por adição de ácido acético glacial. A solução é aquecida e adiciona-se uma solução de nitrato de európio hexahidratado $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$. É então adicionada uma solução de cloreto de sódio à mistura.^[6]

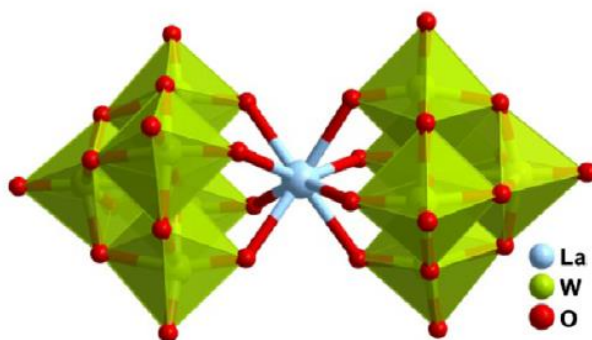


Figura 4.2 – Representação da estrutura cristalina do POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$. Reproduzido da referência.^[7]

4.1.2 – Polioxometalatos do tipo Keggin

Para este trabalho, utilizou-se o derivado do tipo de Keggin α -[PW₉O₃₄]⁻⁹. Os aniões do tipo Keggin apresentam várias formulas isoméricas. Além do α , que é o usado neste trabalho, este tipo de polioxometalatos pode se apresentar em β , γ , δ , ϵ , os quais são formados por rotações dos grupos M₃O₁₃. Apesar de haver estes cinco isómeros, apenas os primeiros dois, α e β , é que são mais comuns de serem trabalhados, pois á medida que se vai rodando os grupos, mais instáveis eles ficam.^[8]

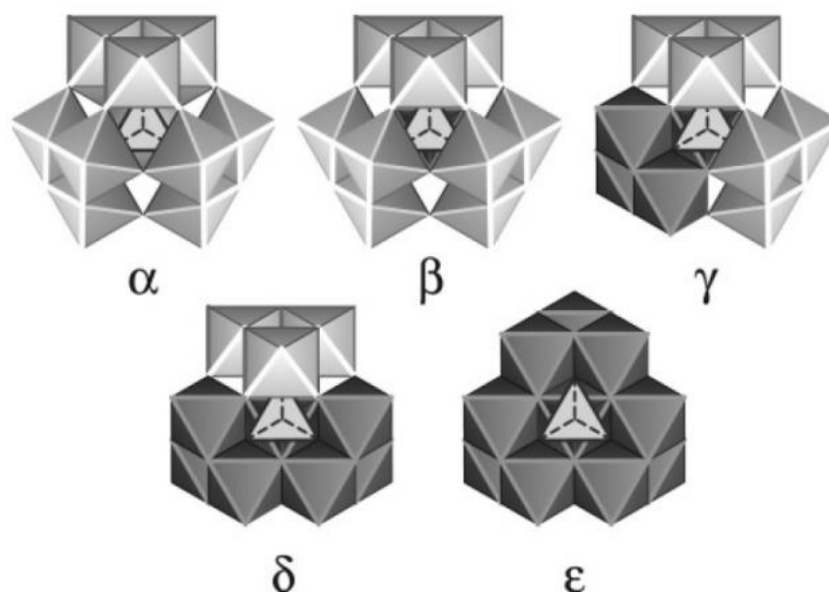


Figura 4.3 – Representações das várias estruturas Keggin. Reproduzido da referência.^[9]

Este POM apresenta uma elevada atividade catalítica, como publicado^[10], e por causa desta sua capacidade, este material foi utilizado neste trabalho no sentido de melhorar as capacidade catalíticas de alguns MOFs sintetizados neste trabalho.

4.2 - Preparação dos materiais compósitos POMs@MOFs

4.2.1 - Material compósito: $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{\text{9-}}$ @UiO-66

A preparação do material compósito resultante do POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{\text{9-}}$ no MOF poroso UiO-66 foi tentado através de três metodologia distintas.

Na **primeira metodologia**, tentou-se fazer esta impregnação *in situ* por síntese solvotérmica, ou seja, ao POM já sintetizado, juntou-se uma solução do ligando bdc em DMF. Após se misturarem devidamente, adicionou-se o cloreto de zircónio e colocou-se a reagir no forno.

A **segunda metodologia** aproxima-se bastante da primeira visto que também é preparada *in situ*. A grande diferença é que neste método foi utilizado o aquecimento por microondas. Foram realizados os mesmos passos descritos no método anterior.

Este **último método** consistiu na impregnação do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{\text{9-}}$ em solução aquosa no UiO-66 previamente sintetizado. Após esta adição, a mistura resultante foi deixada em agitação durante 72 horas, passando por uma posterior filtração e secagem.

4.2.2 - Material compósito: $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{\text{9-}}$ @UiO-67

Após a síntese com sucesso do material compósito descrito anteriormente, o passo seguinte foi incorporar o mesmo POM no MOF poroso UiO-67. Para tal, apenas se utilizou a metodologia que se verificou ser mais eficaz na impregnação anterior.

O **método que foi utilizado** foi a impregnação do POM utilizando uma solução aquosa, a qual foi adicionada ao UiO-67 já sintetizado. Após esta adição, a mistura resultante foi deixada em agitação (Figura 4.5).

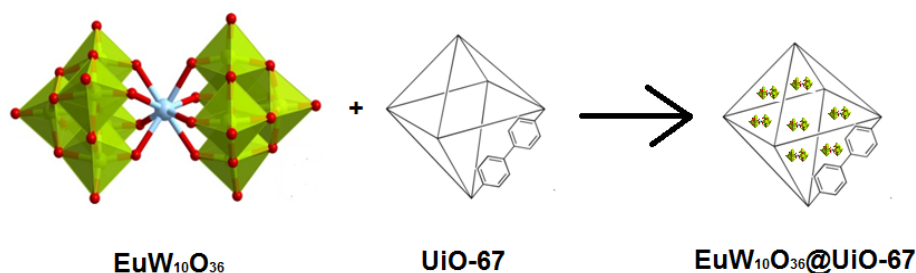


Figura 4.4 – Esquema reaccional da preparação do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-67}$ através do método de impregnação.

4.2.3 - Materiais compósitos: $[\text{PW}_9]@\text{MOFs}$

Neste trabalho ainda foi efetuada a impregnação do POM PW_9 com outros MOFs anteriormente preparados. Neste subcapítulo apresentar-se-á a impregnação do PW_9 com o MIL-140B e com o $\text{Zr}_6\text{-NDC}$.

Tal como no caso anterior, **usou-se a metodologia** que se revelou mais eficaz na impregnação do $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$ no UiO-66. Para tal, dissolveu-se o PW_9 em água, e em seguida adicionou-se o MOF e deixou-se em agitação, seguido duma filtração e secagem.

4.3 - Caracterização dos materiais compósitos POMs@MOFs

4.3.1 - $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-66}$

No decorrer da preparação do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-66}$ foi possível observar que apenas uma metodologia traduzia resultados que não comprometiam a aplicação do material, a terceira metodologia, pois nas outras metodologias o material obtido não era o material compósito desejado. Para tal conclusão foi efetuado um teste de luminescência sobre uma lâmpada de UV/Vis. Se o material final mantivesse a luminosidade que o polioxometalato tinha, então o POM tinha sido incorporado com sucesso.

Dessa forma, só se vai apresentar os resultados obtidos através da terceira metodologia usada na formação deste material.

A figura seguinte compara os espectros de FTIR do material compósito e do material de suporte, o UiO-66. Como é possível observar existem bastante semelhanças nas bandas de interesse (ver secção 2.2.1.1). Também se pode

observar, apesar de apresentar uma transmitância inferior, algumas bandas adicionais que sugerem a presença do POM ($936\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(W=O)}}$ e $847\text{ cm}^{-1} \nu_{\text{(W-O-W)}}$).^[11]

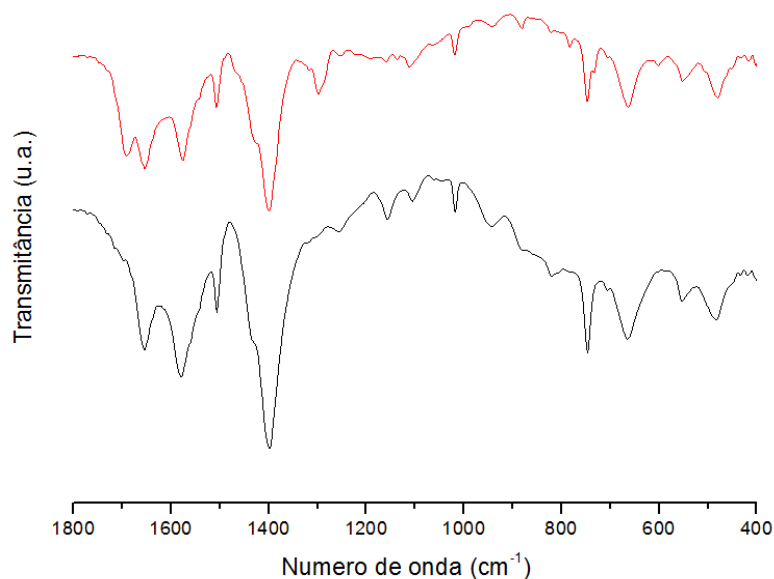


Figura 4.5—Espectros de FTIR do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@ \text{UiO-66}$ (preto) e do UiO-66 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1}

Na figura que se segue (figura 4.6) comparam-se os padrões de difração do material compósito e do material de suporte original. Como é possível observar estes são bastante idênticos observando-se apenas um ligeiro desfasamento na posição de alguns picos. Este resultado sugere que o UiO-66 (material de suporte) manteve a sua estrutura cristalina mesmo após a incorporação do POM.

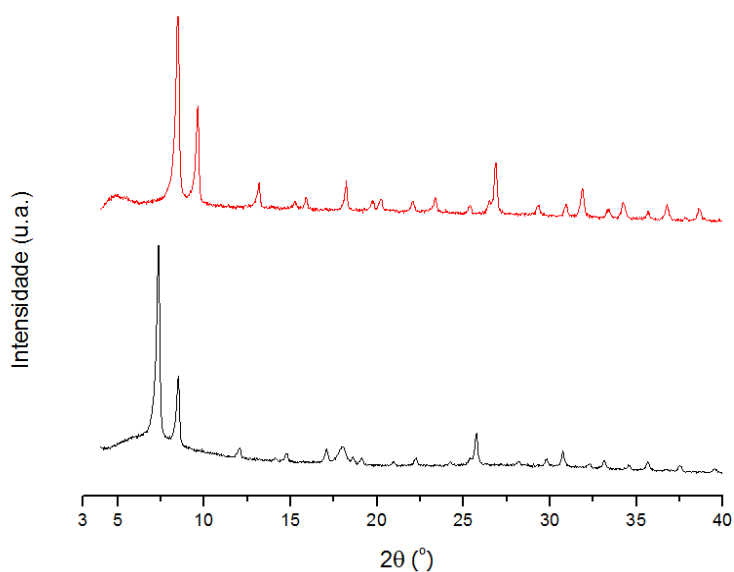


Figura 4.6—Difratogramas de raios-X de pós do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@ \text{UiO-66}$ (preto) e do UiO-66 (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40° .

A seguinte imagem de SEM (figura 4.7) mostram a morfologia do material resultante desta impregnação, que se assemelha à morfologia do material de suporte, o UiO-66. A análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 4.8) indica-nos a presença dos principais elementos do UiO-66, nomeadamente o carbono, o oxigénio e o zircónio, assim como o tungsténio, o que comprova a presença do POM no material.

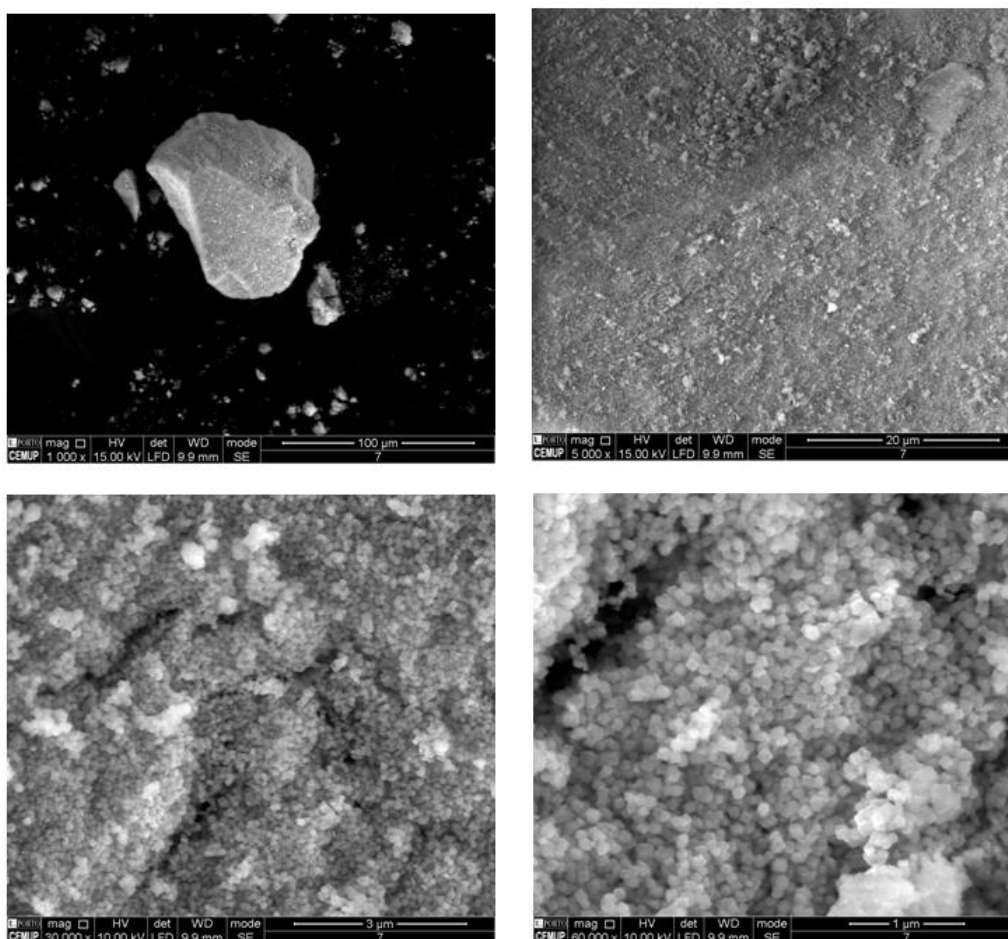


Figura 4.7 – Imagens de SEM do [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66 obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

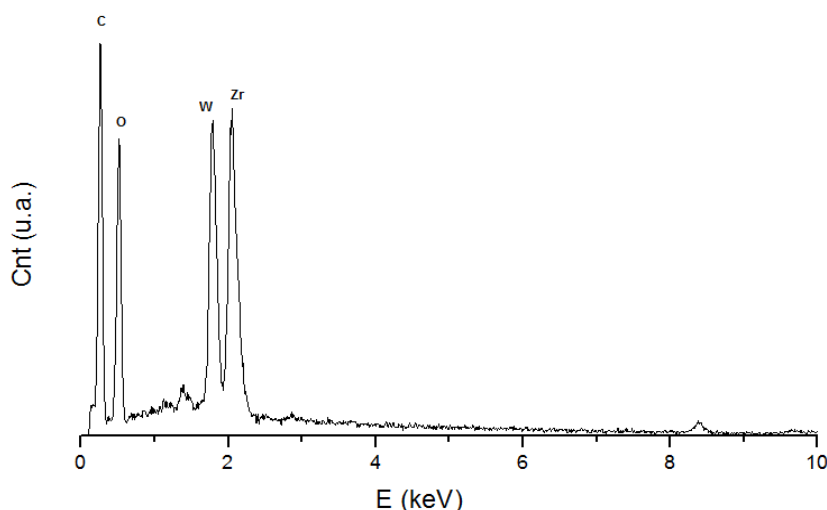


Figura 4.8 – Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-66$.

4.3.2 - $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-67$

Como podemos constatar na figura 4.10, a comparação entre os espectros de FTIR do UiO-67 (material suporte) com o material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-67$ sintetizado mostra que são semelhantes podendo afirmar-se que o material de suporte não se degrada durante a impregnação. (ver secção 2.2.3) Quanto as bandas referidas na secção 4.3.1, ao observar a seguinte figura repara-se que essas estão mascaradas com bandas já existentes no UiO-67.

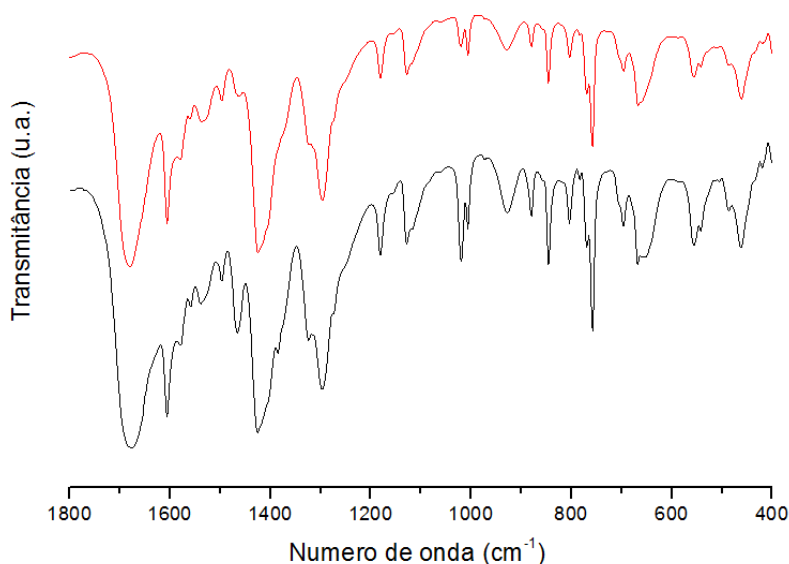


Figura 4.9–Espectros de FTIR do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-67$ (preto) e do UiO-67 (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

Devido há pouca quantidade sintetizada, não foi possível efetuar a caracterização por difração de raios-X de pós deste material.

A figura 4.11 (imagens de SEM) mostra a morfologia do material resultante desta impregnação, que se assemelha à morfologia do material de suporte, o UiO-67. A análise da espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (figura 4.12) indica-nos a presença dos principais elementos do UiO-67, nomeadamente o carbono, o oxigénio e o zircónio e em grande quantidade, o tungsténio. Isto indica que o polioxometalato encontra-se em grandes concentrações, podendo estar muito dele à superfície da rede metal-orgânica.

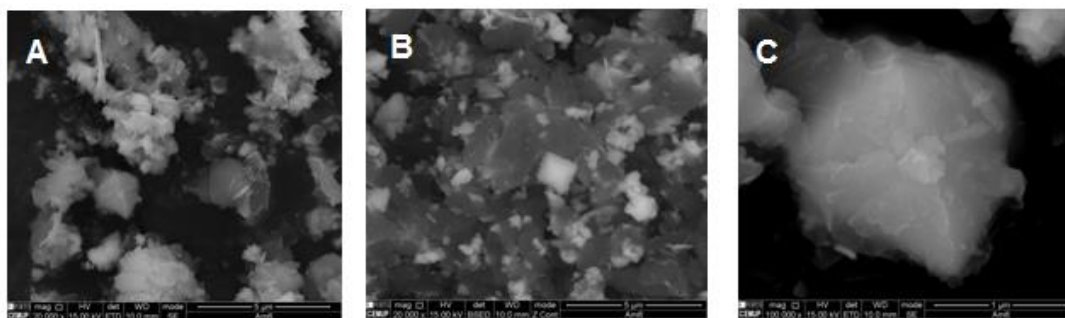


Figura 4.10 – Imagens de SEM do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-67}$ obtidas com diferentes ampliações: A) 20000x, B) 20000x, C) 100000x.

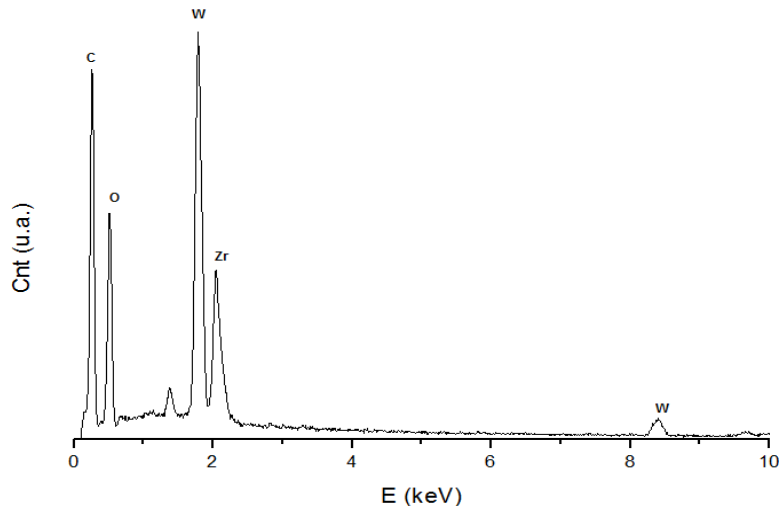


Figura 4.11 – Espectros de energia dispersiva de raios-X do material composto $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO-67}$.

4.3.3 - $[\text{PW}_9]@\text{MIL-140B}$

A figura seguinte compara o espectro FTIR do material $[\text{PW}_9]@\text{MIL-140B}$ com o seu MOF original (material de suporte). Como se pode verificar, após a incorporação deste polioxometalato, as bandas características do MIL-140B ficam alteradas entre a região dos $\sim 1400\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. É de considerar que a incorporação altera as ligações

covalentes do ligando ou a simetria local do material metal-orgânico. As bandas típicas referidas na secção 4.3.1 não se apresentam neste espectro, não podendo afirmar a presença do POM no MOF, através desta técnica.

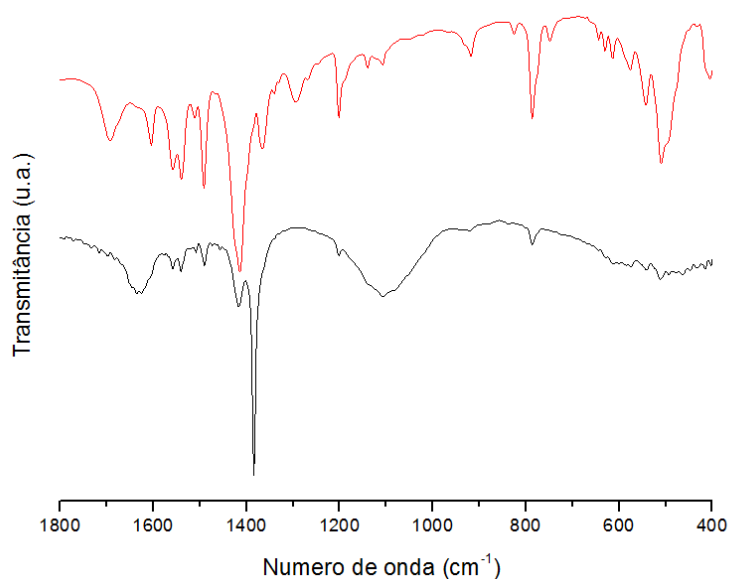


Figura 4.12—Espectro de FTIR do [PW₉]@MIL-140B (preto) e do MIL-140B (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm⁻¹.

De forma a confirmar a formação deste material compósito, procedeu-se à caracterização por espectroscopia UV/Vis. Na figura seguinte compara-se o espectro do material antes da incorporação (preto) e após a incorporação (vermelho). É possível observar o decréscimo da banda característica (200-250 nm), podendo pressupor que houve, de facto, a incorporação do polioxometalato.

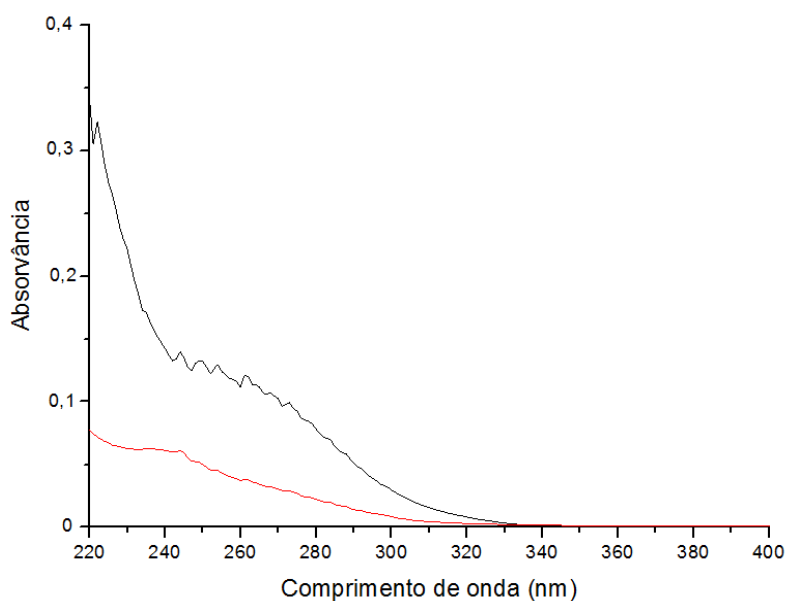


Figura 4.13—Espectro de UV/Vis antes da incorporação do PW₉ no MIL-140B(preto) e após a incorporação do PW₉ no MIL-140B (vermelho), no intervalo de comprimento de onda entre 220 a 400 nm.

A comparação do difratograma de raios-X de pós do material compósito [PW₉]@MIL-140B com o do suporte isolado mostra que ambos são muito semelhantes. Nomeadamente a presença dos principais picos a ângulos 2θ de 6.6°, 7.4°, 13.3° e 14.8°, indica-nos que o material de suporte não sofreu uma grande alteração estrutural após a incorporação do POM.

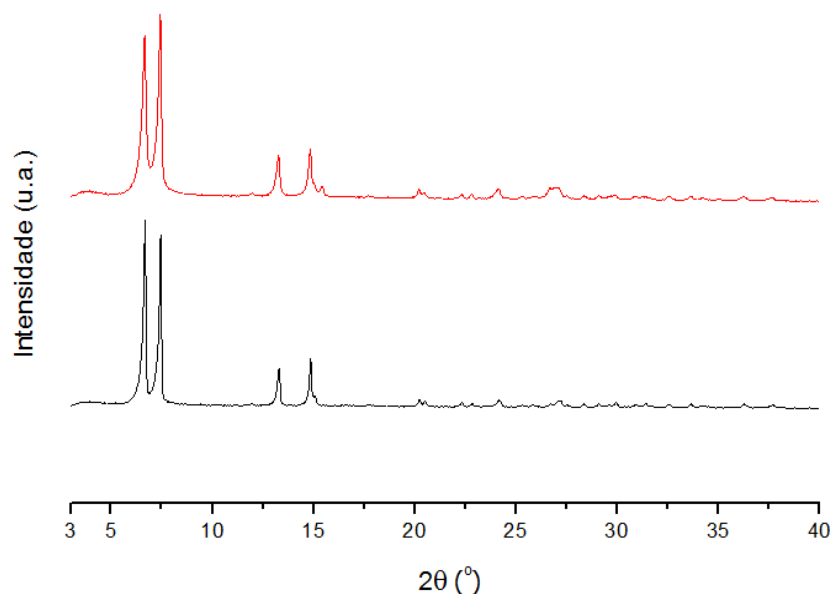


Figura 4.14—Difratogramas de raios-X de pós do [PW₉]@MIL-140B(preto) e do MIL-140B (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40°.

As duas figuras seguintes apresentam, respetivamente, a caracterização deste material por SEM e o seu espectro de EDS. Na primeira figura podemos observar uma morfologia bastante diferente do material suporte, esta apresentando-se aleatória, mas sempre na forma de paralelepípedos. No espectro de EDS é possível observar a composição qualitativa contendo carbono, oxigénio e zircónio. Curiosamente, verifica-se a ausência do tungsténio, que pode estar relacionado com o facto de que este polioxometalato poder estar em quantidades vestigiais, dessa forma não aparecendo no espectro de EDS, ou não ter sido incorporado.

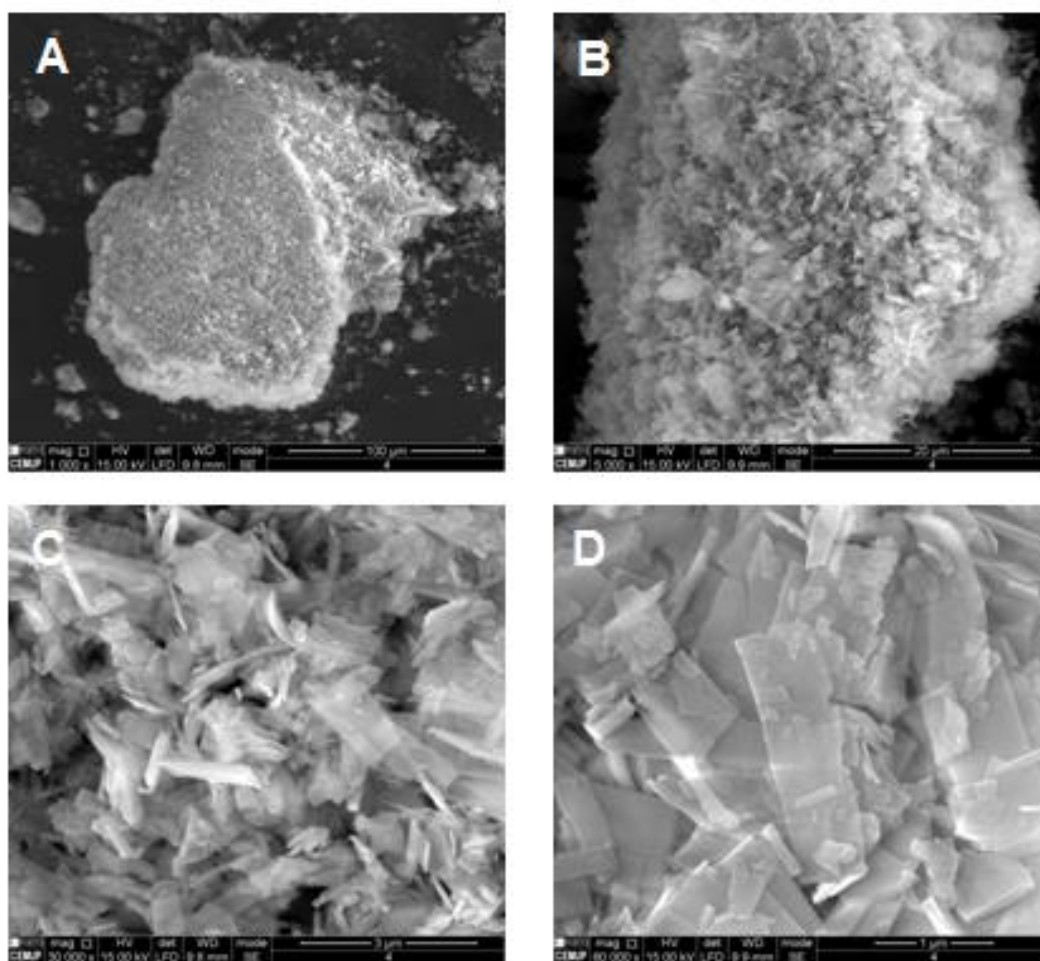


Figura 4.15 – Imagens de SEM do $[PW_6]@MIL-140B$ obtidos com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

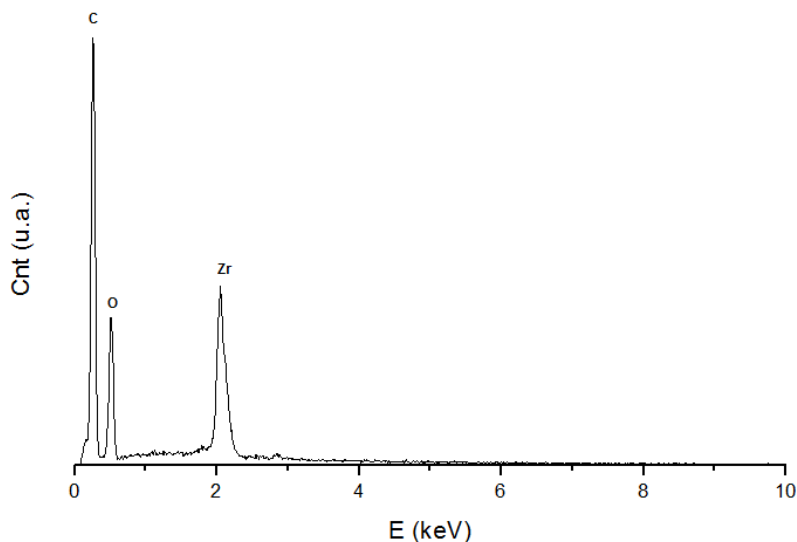


Figura 4.16 – Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[PW_9]@MIL-140B$.

Para confirmar a presença do polioxometalato PW_9 no material de suporte (MIL-140B) o compósito foi caracterizado por ICP-AES (espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente), analisando o tungsténio presente no material. Desta análise conclui-se que a quantidade de tungsténio existente relativamente à, que a quantidade de polioxometalato no material é cerca de 0.082 mmol, comprovando a pouca quantidade existente de que se suspeitava anteriormente.

4.3.4 - $[PW_9]@Zr_6-NDC$

Na seguinte figura é apresentado a comparação do espectro de FTIR do $[PW_9]@Zr_6-NDC$ com o do seu material suporte. Como se pode observar, após a incorporação do PW_9 , as bandas representativas do MOF não se alteraram, podendo se afirmar que a incorporação não alterou o seu incorporante. As bandas típicas referidas na secção 4.3.1 não se apresentam neste espectro, não podendo afirmar a presença do POM no MOF, através desta técnica.

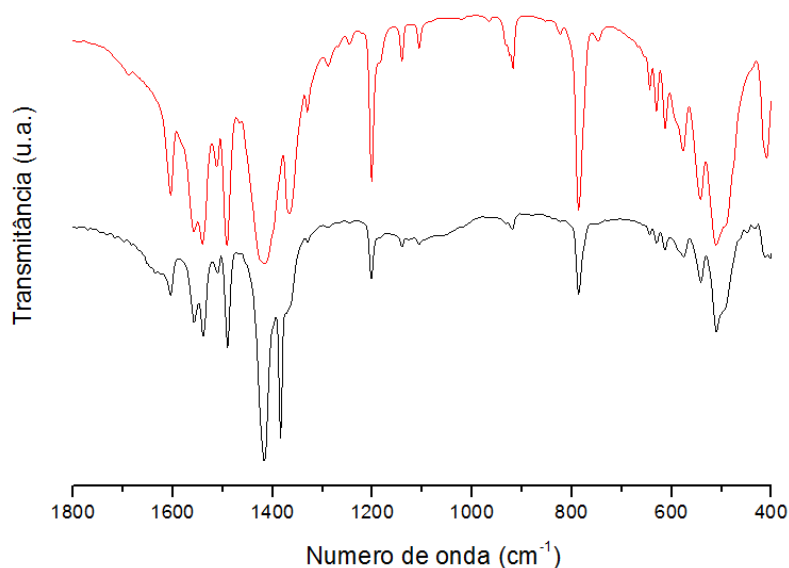


Figura 4.17—Espectro de FTIR do $[PW_9]@Zr_6-NDC$ (preto) e do Zr_6-NDC (vermelho), no intervalo de número de onda entre 400 a 1800 cm^{-1} .

Tal como o material anterior, foi realizado uma caracterização por espectroscopia UV/Vis para que se pudesse ter certeza da formação do material compósito $[PW_9]@Zr_6-NDC$. Na figura seguinte compara-se o espectro do material antes da incorporação (preto) e após a incorporação (vermelho). É possível observar o decréscimo da banda característica (200-250 nm), podendo pressupor que houve, de facto, a incorporação do polioxometalato.

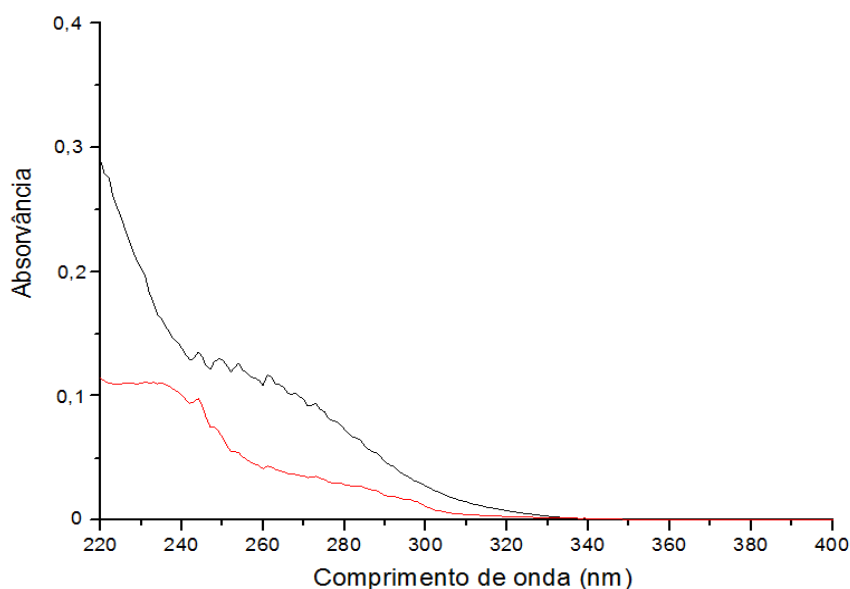


Figura 4.18 —Espectro de UV/Vis antes da incorporação do PW_9 no Zr_6-NDC (preto) e após a incorporação do PW_9 no Zr_6-NDC (vermelho), no intervalo de comprimento de onda entre 220 a 400 nm.

O difratograma do ultimo material a ser caracterizado neste capítulo, quando comparado com o seu suporte, confirmando que não ocorreu alterações estruturais significativas na estrutura do material de suporte, pois ambos os modelos de difração são idêntico no ângulos 2θ de 6.6° , 7.4° , 13.3° e 14.8° .

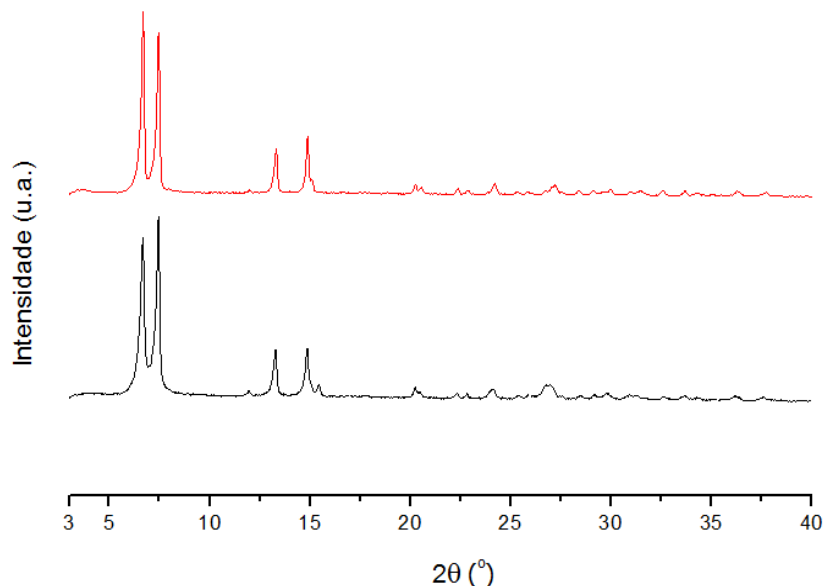


Figura 4.19—Difratogramas de raios-X de pós do [PW₉]@Zr₆-NDC(preto) e do Zr₆-NDC (vermelho), no intervalo de ângulos 2θ entre 3° e 40° ..

Na figura 4.19 é possível observar os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varrimento deste material. Tal como o anterior, este material não é morfologicamente semelhante ao seu suporte, apresentando pequenos paralelepípedos. Também apresenta a mesma forma que o anterior, é a curiosidade que o resultado obtido por EDS nos mostra, ou seja, a ausência de tungsténio. A figura 4.20 indica-nos que o material é composto por carbono, oxigénio e zircónio.

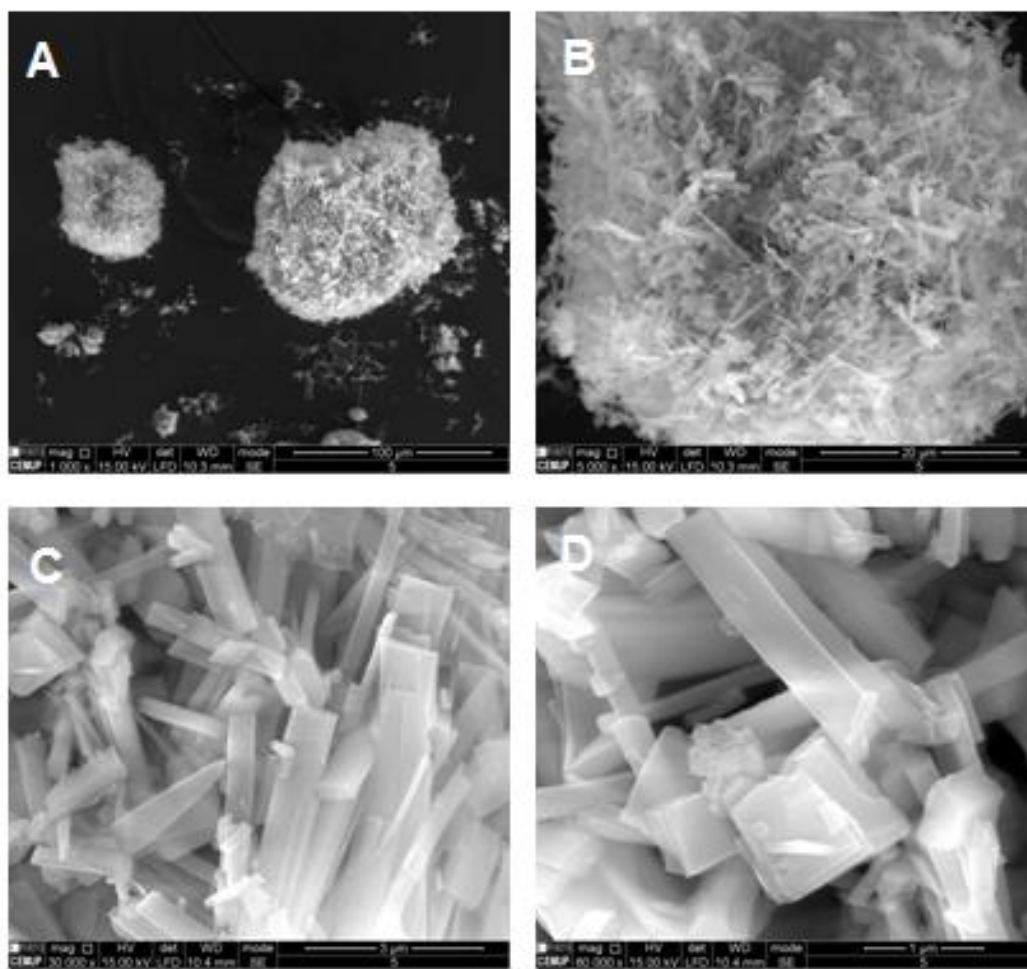


Figura 4.20 – Imagens de SEM do $[PW_9]@Zr_6$ -NDC obtidas com diferentes ampliações: A) 1000x, B) 5000x, C) 30000x, D) 60000x.

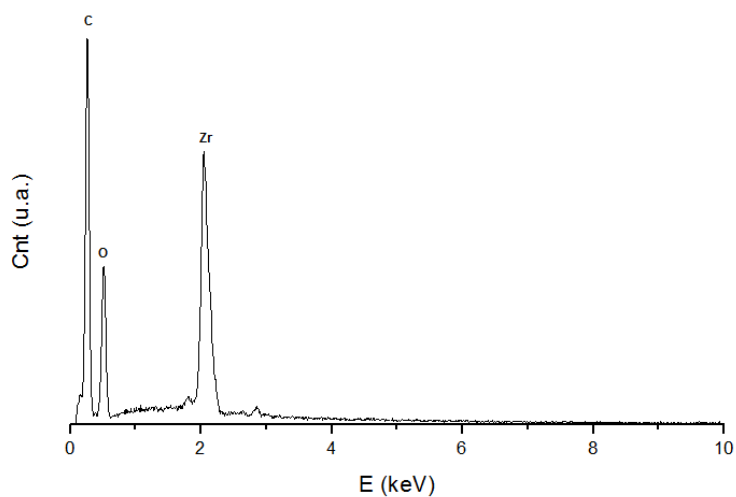


Figura 4.21 – Espectros de energia dispersiva de raios-X do material compósito $[PW_9]@Zr_6$ -NDC.

Devido ao facto que este material apresentava algumas dúvidas quanto à formação do material compósito, foi feito uma caracterização por ICP-AES. Dos

resultados obtidos dessa análise, tendo em conta o elemento analisado (tungsténio), conclui-se que a quantidade do polioxometalato PW_9 presente no material poroso Zr_6 -NDC é cerca de 0.0075 mmol, verificando que apesar da pouca quantidade existente, o material compósito $[PW_9]@Zr_6$ -NDC foi sintetizado.

4.4 - Referências

- [1] - Pope M. T., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, **1983**.
- [2] – Granadeiro C. M., Castro B., Balula S. S., Cunha-Silva L., *Polyhedron*, **2013**, 52, 10-24
- [3] - López X., Carbó J. J., Bo Carles, Poblet J. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, 41, 7537-7571
- [4] -<https://en.wikipedia.org/wiki/Polyoxometalate>, acessado em: 17 de Junho de 2015
- [5] - Wang X., Wang J., Tsunashima R., Pan K., Cao B., Song Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 2598-2603
- [6] - Sugeta M., Yamase T., *Bull. Chem. Soc.*, **1993**, 66, 444-449
- [7] - Almeida Paz F. A., Balula M. S. S., Cavaleiro A. M. V., Klinowski J., Nogueira H. I. S., *Acta Crystallogr.*, **2005**, E61, i28-i31
- [8] - Baker L. C. W., Figgis J. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 3794-3797
- [9] - Casey W. H., Phillips B. L., Furrer G., *Rev. Mineral Geochem.*, **2001**, 44, 167-190
- [10] - Granadeiro C. M., Barbosa A. D. S., Ribeiro S., Santos I. C. M. S., Castro B., Cunha-Silva L., Balula S. S., *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, 4, 1416-1425
- [11] - Xu J., Zhao S., Han Z., Wang X., Song Y., *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 10365-10371

Capítulo 5

Estudos catalíticos: oxidação do dibenzotiofeno

Índice

5	Estudos catalíticos: oxidação do dibenzotiofeno.....	94
5.1	Estudos catalíticos da oxidação do DBT.....	96
5.1.1	ZrMOFs.....	96
5.1.1.1	UiOs.....	96
5.1.1.2	Zr ₆ -MOFs.....	97
5.1.2	Materiais compósitos.....	98
5.1.2.1	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	98
5.1.2.2	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	99
5.1.2.3	[PW ₉]@Zr ₆ -MOFs.....	99
5.2	Caracterização pós-catálise.....	100
5.2.1	UiO-66.....	100
5.2.2	NH ₂ -UiO-66.....	101
5.2.3	UiO-67.....	102
5.2.4	[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	102

Neste capítulo, os materiais preparados e descritos neste trabalho, (capítulos 2, 3 e 4), foram avaliados como catalisadores heterogéneos na sua capacidade na oxidação do dibenzotiofeno (DBT). Nesta reação, os catalisadores mostraram ser seletivos e apenas se obtêm um produto da reação, a sulfona do DBT.

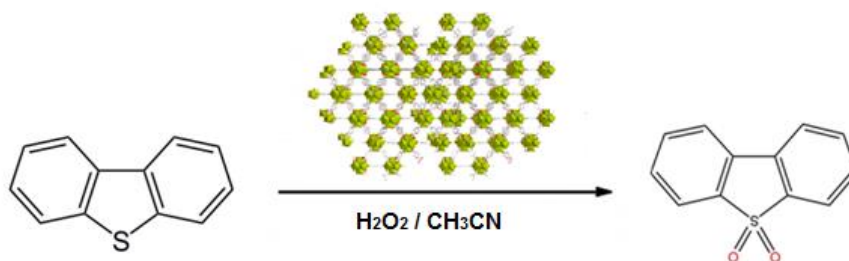


Figura 5.1 –Esquema representativo da reação catalítica realizada com os vários materiais.

5.1 - Estudos catalíticos da oxidação do DBT

Como dito anteriormente, os estudos catalíticos realizados neste trabalho focaram-se na oxidação do DBT, usando peróxido de hidrogénio 30% como oxidante e acetonitrilo como solvente. Após um breve período de agitação para homogeneizar a mistura, a reação é iniciada com a adição do oxidante. Foram retiradas alíquotas aos 10 min, 30min, 1h e de hora em hora até ao fim de 6 horas. Em todas as reações estudadas, obteve-se como único produto a correspondente sulfona, sendo as reações 100% seletivas. Tal afirmação é feita, pois aquando da injeção no cromatografo gasoso, só é possível se verificar 3 picos: um para o solvente, outro para o DBT e o último para a sulfona do DBT.

5.1.1 - ZrMOFs

5.1.1.1 - UiOs

Neste primeiro subcapítulo são apresentados os resultados obtidos dos materiais sintetizados da família UiO. Estes primeiros estudos apresentam bons resultados e demonstram que este tipo de materiais são uma boa opção para a oxidação do DBT. Como é possível observar na figura 5.2, ao fim de 6 horas, o melhor catalisador desta família foi o NH₂-UiO-66, com uma conversão de 99%, seguido do UiO-67 com 97% e o UiO-66 com 90%. Todos os três materiais atingiram uma percentagem de conversão maior ou igual a 90%, sendo o melhor a versão amina do UiO-66.

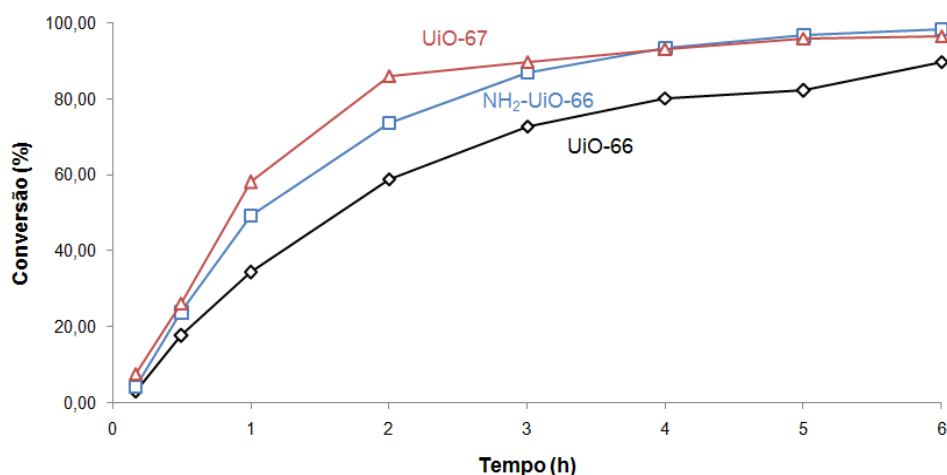


Figura 5.2 - Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos UiOs.

5.1.1.2 - Zr₆-MOFs

Em relação dos dois materiais MIL-140B e Zr₆-NDC, o seu desempenho catalítico foi praticamente inexistente. De facto, mesmo após 6 horas de reação, os valores de conversão catalítica não ultrapassaram 1‰. Como tal, pode-se concluir que estes materiais não apresentam atividade catalítica. Desta forma, os dois materiais foram utilizados como suportes na preparação materiais compósitos para a incorporação de espécies cataliticamente ativos.

Os resultados obtidos do restantes materiais deste subcapítulo que foram testados cataliticamente, os Zr₆-btc sintetizados pelas duas metodologia descritas na secção 2.1.7, são apresentados na figura 5.3. Como é possível observar, ao fim de 6 horas, o melhor catalisador testado foi o Zr₆-btc s/pH, com uma conversão de 63%, seguido do Zr₆-btc c/pH com 43%. Ambos os materiais apresentam uma taxa de conversão abaixo dos 70%, sendo o melhor catalisador o Zr₆-btc s/pH.

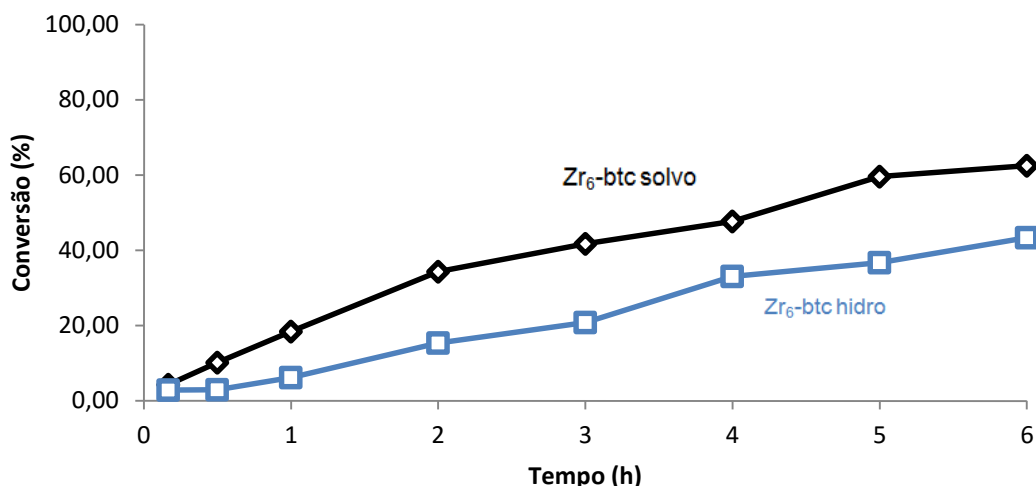


Figura 5.3 - Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos Zr₆-MOFs.

5.1.2 - Materiais compósitos

5.1.2.1 - [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66

Em seguida apresentam-se comparar os resultados obtidos para a reação de oxidação do DBT usando-se o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66 como catalisador. Comparando com o resultados do UiO-66, podemos ver uma excelente melhoria, no desempenho catalítico, observando-se ao fim de 4 horas já se ter convertido o DBT na sua sulfona por completo.

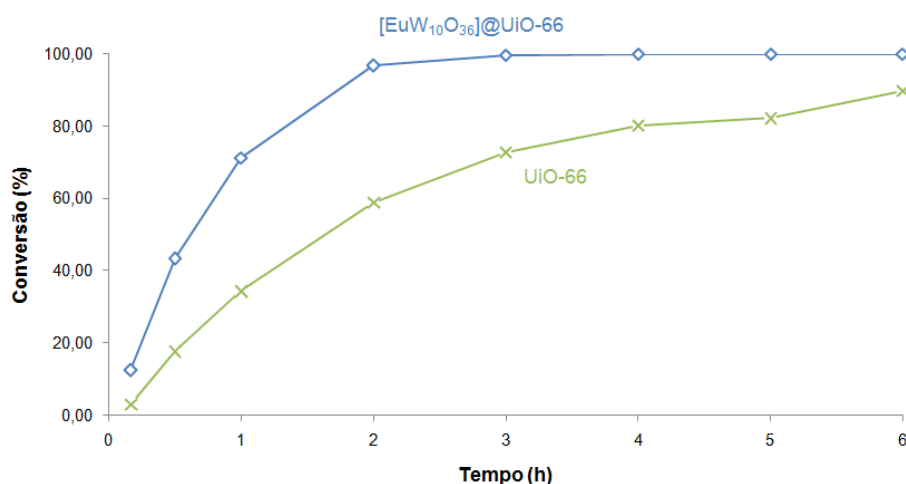


Figura 5.4 - Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença do [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66e respetivo suporte UiO-66.

5.1.2.2 - $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-67$

Serve este subcapítulo para apresentar a capacidade catalítica do material resultante da impregnação do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{-9}$ com o UiO-67. Se compararmos com o seu suporte, o UiO-67, notam-se as grandes diferenças catalíticas entre os dois, sendo o compósito é mais ativo que o suporte obtendo-se ao fim de 3 horas conversão total da reação de oxidação do DBT.

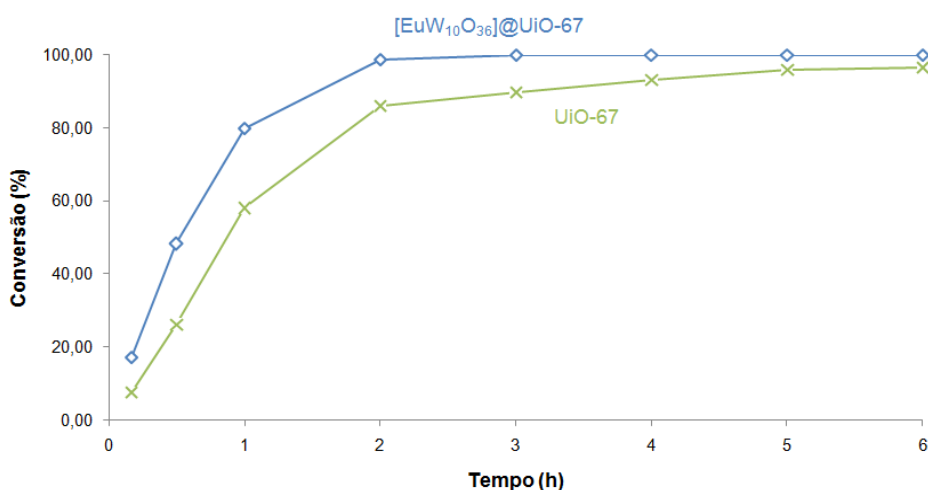


Figura 5.5 - Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]@\text{UiO}-67$ e do suporte UiO-67.

5.1.2.3 - $[\text{PW}_9]@\text{Zr}_6\text{-MOFs}$

Em seguida são apresentados os resultados da reação catalítica envolvendo os dois materiais com $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$, $[\text{PW}_9]@\text{MIL}-140\text{B}$ e o $[\text{PW}_9]@\text{Zr}_6\text{-NDC}$. Os dois suportes, como dito anteriormente, não apresentaram atividade catalítica significativa e dessa forma impregnou-se o anião $[\text{PW}_9\text{O}_{34}]^{-9}$ para a obtenção de um material com atividade catalítica. Na figura seguinte é possível observar os resultados desse estudo: o $[\text{PW}_9]@\text{MIL}-140\text{B}$ apresenta uma percentagem de conversão, ao fim de 6 horas, de 70%, enquanto o material $[\text{PW}_9]@\text{Zr}_6\text{-NDC}$, uma percentagem de 49%. Se compararmos com os seus materiais suporte, estes já apresentam atividade catalítica bastante significativa, sendo o melhor dos dois os POM incorporado no MIL-140B.

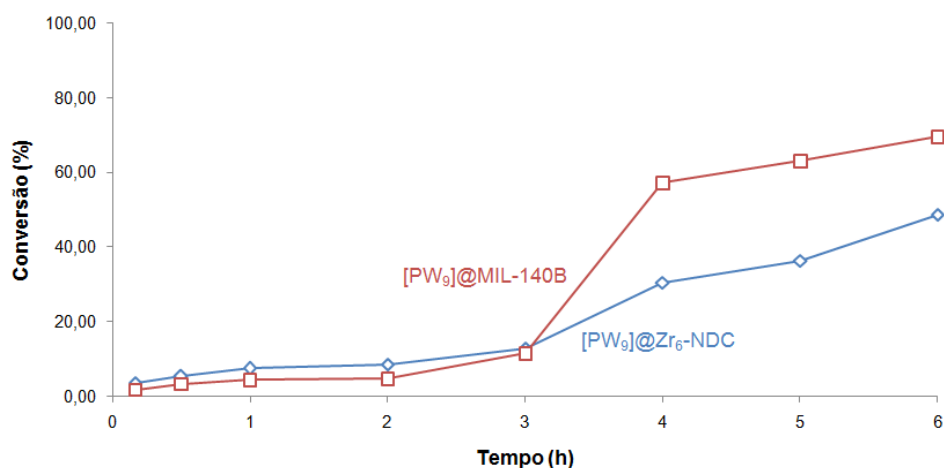


Figura 5.6 - Perfil cinético da reação de oxidação do DBT na presença dos [PW₉]@Zr₆-MOFs.

5.2 – Caracterização pós-catálise

Após aplicação catalítica, o catalisador sólido foi recuperado para ser caracterizado de forma a se conhecer a estabilidade do mesmo para voltar a ser reutilizado em ciclos reacionais consecutivos. Para isso, foi feita uma caracterização do sólido recuperado por espectrometria infravermelha por transformada de Fourier. Não foi feita mais nenhuma caracterização devido à pouca quantidade utilizada e recuperada da reação catalítica. Nem todos os materiais testados foram sujeitos a esta caracterização, devido a quantidade recuperada ser insuficiente para tal análise.

5.2.1 – UiO-66

O primeiro material a ser caracterizado pós-catálise mostrou-se ser um material pouco robusto como indica a figura 5.7. Após o seu uso catalítico, este material foi recuperado e apresenta várias bandas diferentes, como se tivesse havido um arrastamento do seu perfil de infravermelho.

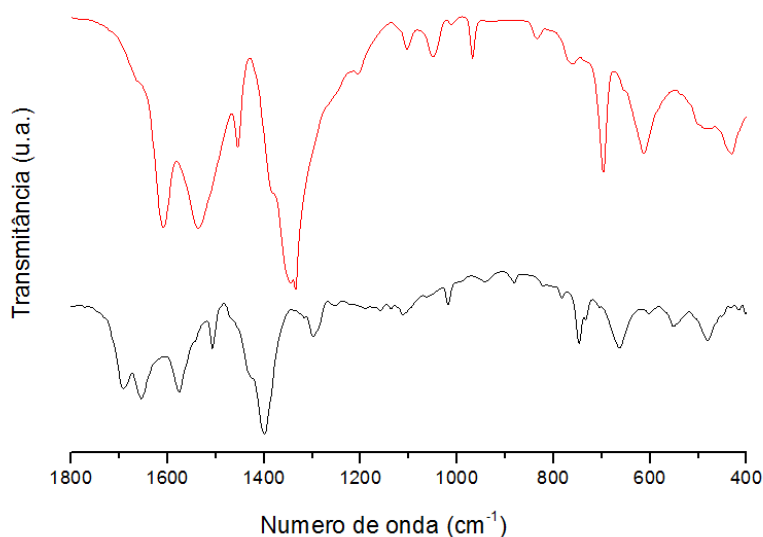


Figura 5.7 - Espectro de FTIR do UiO-66 pós catálise (preto) e do UiO-66 pré catálise (vermelho), no intervalo 1800 a 400 cm⁻¹.

5.2.2 – NH₂-UiO-66

Ao se observar o espectro de infravermelho apresentado na figura 5.8, pode-se observar que as bandas características do material, após a sua aplicação na catálise, são diferentes que o material antes de ser aplicado, levando a que se possa dizer que o material sofre alterações e que é pouco robusto.

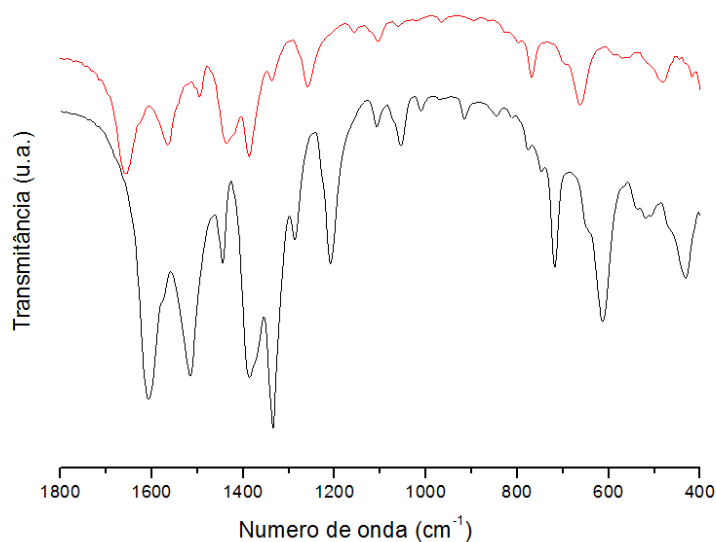


Figura 5.8 - Espectro de FTIR do NH₂-UiO-66 pós catálise (preto) e do NH₂-UiO-66 pré catálise (vermelho), no intervalo 1800 a 400 cm⁻¹.

5.2.3 –UiO-67

A figura 5.9 mostra a sobreposição dos espectros do UiO-67 pré-catálise e pós-catálise. Como é possível observar, este material não sofre qualquer alteração significativa após a sua aplicação na catálise.

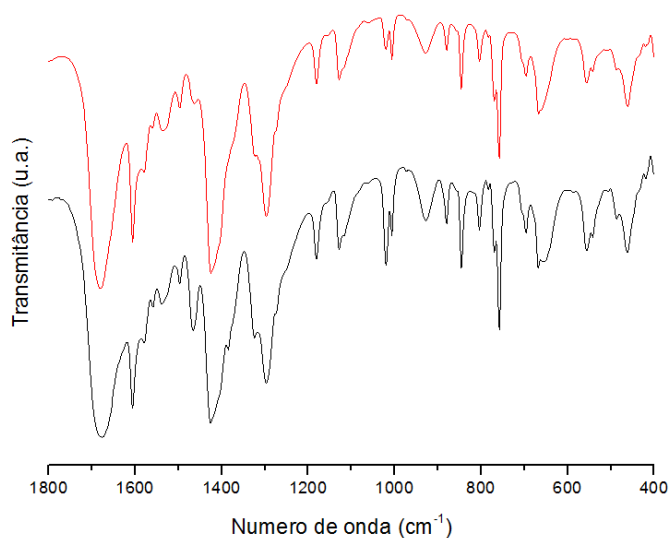


Figura 5.9 - Espectro de FTIR do UiO-67 pós catálise (preto) e do UiO-67 pré catálise (vermelho), no intervalo 1800 a 400 cm^{-1} .

5.2.4 – $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$

Como é possível a observação com a ajuda da figura 6.13, este material após catálise não manteve as suas bandas características, podendo-se afirmar que após o seu uso na catálise há modificação significativa do material.

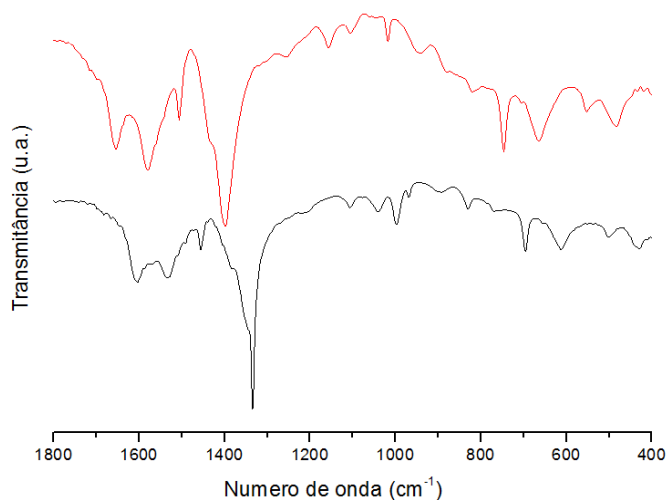


Figura 5.10 - Espectro de FTIR do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$ pós catálise (preto) e do $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$ pré catálise (vermelho).

Capítulo 6

Seção experimental

Índice

6	Seção experimental.....	103
6.1	Reagentes e Solventes.....	105
6.2	Instrumentação e método.....	107
6.3	Sínteses.....	108
6.3.1	Síntese do UiO-66.....	108
6.3.2	Síntese do NH ₂ -UiO-66.....	109
6.3.3	Síntese do UiO-67.....	109
6.3.4	Síntese do MIL-140B.....	109
6.3.5	Síntese do Zr ₆ -NDC.....	110
6.3.6	Síntese do Zr ₆ -iso.....	110
6.3.7	Síntese do Zr ₆ -btc.....	110
6.3.8	Preparação do material compósito Co@UiO-66.....	111
6.3.9	Preparação do material compósito CoAl ₂ O ₄ @UiO-66.....	111
6.3.10	Preparação do material compósito Fe ₃ O ₄ @UiO-66.....	112
6.3.11	Síntese do EuW ₁₀ O ₃₆	112
6.3.12	Preparação do material compósito [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66.....	112
6.3.13	Preparação do material compósito [EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67.....	113
6.3.14	Preparação do material compósito [PW ₉]@MIL-140B.....	113
6.3.15	Preparação do material compósito [PW ₉]@ Zr ₆ -NDC.....	113
6.4	Catálise oxidativa do DBT.....	114
6.5	Referências.....	115

6.1 - Reagentes e Solventes

Todos os reagentes usados no trabalho experimental que originou esta dissertação foram obtidos comercialmente e usados sem qualquer purificação. As tabelas seguintes registam os reagentes usados nas diversas sínteses e reações catalíticas elaboradas neste trabalho.

Tabela 6.1 - Reagentes e solventes usados na síntese das redes metal-orgânicas.

Reagentes	Marca
Cloreto de zircónio(IV), $\geq 99.5\%$	Aldrich
Ácido tereftálico, 98 %	Aldrich
Ácido 2-aminotereftálico, 99%	Aldrich
Ácido 4,4-bifenildicarboxílico, 97 %	Aldrich
Ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, 99%	Aldrich
Ácido isotereftálico, 99%	Aldrich
Ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico, $\geq 99\%$	Aldrich
Hidróxido de sódio, 99%	Merck
Solventes	Marca
Dimetilformamida, $\geq 99.8\%$	Fischer Scientific
Etanol, 96 %	Agá
Ácido acético, 100 %	Merck
Ácido clorídrico, 37%	Merck

Tabela 6.2 - Reagentes e solventes usados na incorporação das nanopartículas nas redes metal-orgânicas.

Reagentes	Marca
Nanopartículas de óxido de ferro, 99%	Aldrich
Cloreto de zircónio(IV), $\geq 99.5\%$	Aldrich
Ácido tereftálico, 98%	Aldrich
Solventes	Marca
Dimetilformamida, $\geq 99.8\%$	Fischer Scientific

As nanopartículas de cobalto e as nanopartículas de aluminato de cobalto utilizadas nesta dissertação foram gentilmente cedidas pelo Dr. Mohamed Karmaoui no âmbito da colaboração do nosso grupo de investigação com o Laboratório Associado CICECO da Universidade de Aveiro.

Tabela 6.3 - Reagentes e solventes usados na incorporação dos polioxometalatos nas redes metal-orgânicas.

Reagentes	Marca
Tungstato de sódio dihidratado, $\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
Nitrato de európio hexahidratado, 99.99%	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio, $\geq 99.5\%$	Merck
Solventes	Marca
Ácido acético glacial, 99.7 %	Fischer Scientific

Tabela 6.4 - Reagentes e solventes usados nas reações catalíticas.

Reagentes	Marca
Dibenzotiofeno, 98%	Aldrich
Solventes	Marca
Acetonitrilo, 99.9%	Fischer Scientific
Peróxido de hidrogénio, $\geq 30\%$	Sigma-Aldrich

6.2 - Instrumentação e métodos

Os **espectros de infravermelho por transformada de Fourier** foram obtidos num espectrómetro Perkin Elmer Spectrum Bx, no intervalo de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ com uma resolução de 4 cm^{-1} e 64 scans. Os espectros foram obtidos a partir da preparação pastilhas de brometo de potássio.

As **análises de difracção por raio-X** foram feitas à temperatura ambiente num difractómetro Phillips X'Pert MPD (com radiação $\text{Cu K}_{\alpha 1,2}, \lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$), equipado com o detetor X'Celerator, e ainda um suporte de amostras de placa plana numa configuração óptica de focagem Bragg-Brentano, com 40 kV e 50 mA.

As **micrografias de SEM e os espectros de EDS** foram obtidos num microscópio eletrónico de varrimento de alta resolução FEI Quanta 400 FEG ESEM, equipado com um espectrofotómetro de microanálise de raios-X EDAX Genesis X4M. As amostras foram colocadas em alto vácuo, tendo sido usado um feixe de eletrões de 10 keV, sendo o intervalo de detenção de 50 segundos, para a aquisição dos espectros de EDS.

Todas as análises de **ICP-AES** foram realizadas Universidade de Santiago de Compostela.

Todas as **centrifugações** efetuadas no decorrer deste projeto foram realizadas numa centrífuga Sigma 3-30K, utilizando um rotor Sigma 19776H.

Os **espectros de UV/Vis** foram obtidos num espectrómetro UV/Vis VarianCary50-Bio, utilizando células de quartzo de 1 cm de passo ótico, no intervalo de 200 – 800 nm.

As **reações catalíticas** foram monitorizadas em dois cromatógrafos gasosos. As primeiras reações catalíticas realizadas foram seguidas num cromatógrafo Varian CP-3380 utilizando o seguinte método:

Temperatura inicial	383 K
Velocidade do aumento de temperatura	15 K/min
Temperatura final	553 K
Temperatura do detetor	523 K
Temperatura do injetor	543 K
Duração da análise	13,33min

As segundas reações catalíticas realizadas foram seguidas num cromatógrafo Brunker 430-GC utilizando o seguinte método:

Temperatura inicial	333 K a 20 K/min
Velocidade do aumento de temperatura	373 K a 15 K/min
por fases	433 K a 5 K/min
	473 K a 20 K/min
Temperatura final	543 K
Temperatura do detetor	563 K
N ₂	25 mL/min
H ₂	30 mL/min
Ar	300 mL/min
Temperatura do injetor	523 K
Fluxo/Pressão	1,0 mL/min
Duração da análise	19,50 min

6.3 - Sínteses

Todos os métodos aqui referidos tiveram a suas quantidades adaptadas da literatura de onde foram reproduzidos devido ao tamanho dos autoclaves e da quantidade de reagente disponível.

6.3.1 - Síntese do UiO-66

A síntese deste material foi realizada segundo métodos descritos na literatura como referido anteriormente.^[1] Neste método misturou-se cloreto de zircônio(IV) (0.114 mmol) e ácido tereftálico (0.114 mmol) em DMF (11.8 mL) e deixou-se durante 24 horas no forno a 393 K. O sólido obtido foi depois centrifugado a 10000 rpm durante dez minutos, lavado e purificado em DMF, através de refluxo e filtração, e posteriormente em etanol.^[1] Depois deste tratamento o material foi posto a secar na pistola com uma pressão de 200 mmHg e a uma temperatura de 373 K durante uma hora. Os dois outros métodos referidos anteriormente apenas diferem na quantidade de reagentes que foram usados, sendo essas quantidades, respetivamente, cloreto de zircônio(IV) (0.227 mmol e 0.341 mmol), ácido tereftálico (0.227 mmol e 0.341 mmol) e DMF (11.8 mL, ambos).

6.3.2 - Síntese do NH₂-UiO-66

O material NH₂-UiO-66 foi preparado por síntese solvotérmica, tal como na preparação do UiO-66. Misturou-se cloreto de zircônio(IV) (0.427 mmol) e o ácido 2-aminotereftálico (0.427 mmol) em DMF (12.4 mL) e deixou-se durante 12 horas no forno a 353 K, seguido de uma purificação por refluxo. Posteriormente o sólido foi centrifugado a 10000 rpm durante dez minutos e isolado.^[2] Tal como no caso anterior, este material foi levado ao mesmo tratamento de secagem: pistola com uma pressão de 200 mmHg e a uma temperatura de 373 K durante uma hora.

6.3.3 - Síntese do UiO-67

No primeiro método de síntese, misturou-se cloreto de zircônio(IV) (0.114 mmol) e ácido 4,4-bifenildicarboxílico (0.114 mmol) em DMF (11.8 mL) e colocou-se a reagir durante 24 horas no forno a 393 K. Posteriormente o sólido foi centrifugado 10000 rpm durante dez minutos, isolado, lavado, purificado em DMF, tal como o material anterior, e depois em etanol.^[1] Após este tratamento, o material foi posto a secar na pistola de secagem tal como os casos anteriores.

No segundo método, ao cloreto de zircónio(IV) (0.250 mmol) e ao ácido 4,4-bifenildicarboxílico (0.250 mmol) em DMF (1.5 mL), foi adicionado ácido clorídrico (56.5 μ L) e colocado a reagir a 423 K durante 24 horas no forno. Posteriormente foi centrifugado a 10000 rpm durante quinze minutos. A purificação deste material neste método foi efetuada com DMF, através de refluxo.^[3]

6.3.4 - Síntese do MIL-140B

Na síntese deste material adicionou-se o cloreto de zircónio(IV) (0.125 mmol), com o ligando ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (0.250 mmol) e ácido acético (143.1 μ L) em DMF (0.625 mL). Depois disso, foi colocado no forno durante 6 horas a 473 K, sendo depois centrifugado durante quinze minutos, lavado e purificado em DMF.^[3] Tal como todos os materiais anteriormente descritos, este foi também seco em pistola de secagem, nas mesmas condições.

6.3.5 - Síntese do Zr₆-NDC

A síntese do material, Zr₆-NDC ou Zr₆O₄(OH)₄[O₂C-C₁₀H₆-CO₂], foi realizada por duas metodologias. No primeiro método misturou-se cloreto de zircónio(IV) (0.114 mmol) e ácido 2,6 naftalenodicarboxílico (0.114 mmol) em DMF (11.8 mL) e deixou-se a reagir durante 24 horas no forno a 393 K. Posteriormente foi centrifugado durante quinze minutos, lavado, inicialmente purificado em DMF e depois em etanol.^[2] De seguida foi colocado em pistola de secagem e sujeito ao tratamento descrito anteriormente.

No segundo método o material foi sintetizado de uma forma análoga ao MIL-140B, ou seja, juntou-se o cloreto de zircónio(IV) (0.500 mmol) com o ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (0.500 mmol), mas em vez de se adicionar ácido acético, adicionou-se ácido clorídrico (56.5 μ L). Depois desta adição, foi colocado a reagir durante 16 horas no forno a uma temperatura de 473 K.^[3] Mais uma vez, este material foi seco na pistola de secagem nas condições já mencionadas para os restantes materiais.

6.3.6 - Síntese do Zr₆-iso

A metodologia que envolveu a preparação deste material foi muito semelhante à síntese do UiO-66. Para isso, adicionou-se o cloreto de zircónio(IV) (0.114 mmol) com o ácido isotereftálico (0.114 mmol) em DMF (11.8 mL), num reactor e levando-o ao forno durante 24 horas a uma temperatura de 393 K, seguido da habitual secagem

por pistola a uma pressão de 200 mmHg e a uma temperatura de 373 K durante uma hora.

6.3.7 - Síntese do Zr₆-btc

A primeira metodologia usada para preparar o Zr₆-btc envolveu a mistura de cloreto de zircônio(IV) (0.114 mmol) com o ligando ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (btc) (0.114 mmol) em DMF (11.8 mL), colocando-se a mistura resultante no forno durante 72 horas a uma temperatura de 433 K. Após a reação o sólido foi isolado por centrifugação, lavado em etanol e seco como descrito anteriormente.

A segunda metodologia, semelhante à primeira, envolveu um controlo do pH da reação. Para isso em vez de se misturar em DMF, usou-se em água (10.0 mL) (síntese hidrotérmica) o cloreto de zircônio(IV) (0.114 mmol) e o ligando ácido 1,2,4-benzenotricarboxílico (0.114 mmol) e ajustou-se o pH com hidróxido de sódio até que este atingisse 9. Depois, tal como no anterior, foi colocado no forno a 433 K durante 72 horas e foi sujeito a uma centrifugação para isolar o sólido. De seguida foi lavado com etanol e sujeito à pistola de secagem nas condições anteriormente apresentadas, durante uma hora.

6.3.8 - Preparação do material compósito Co@UiO-66

No primeiro método, a preparação do compósito Co@UiO-66 foi realizada por síntese solvotérmica *in situ*. Para isso, às nanopartículas de cobalto juntou-se o ligando ácido tereftálico (0.227 mmol), misturando-se em DMF (8.00 mL). Após este passo, adicionou-se o precursor do centro metálico, o cloreto de zircônio(IV) (0.227 mmol) em DMF (4.00 mL). A mistura foi depois sonicada para garantir uma maior homogeneidade e colocada em seguida no forno a uma temperatura 393 K durante 24 horas. Posteriormente, isolou-se o material por centrifugação (13000 rpm durante dez minutos) e o sólido foi separado por ação magnética.

No segundo método realizou-se uma síntese assistida por microondas, também *in situ*. Dessa forma, preparou-se o compósito através deste método realizando os mesmos passos que no primeiro método, mas em menor quantidade devido ao limite do vaso reacional do microondas. Resumidamente, às nanopartículas de cobalto juntou-se o ligando ácido tereftálico (0.114 mmol), dissolvendo-os em DMF (6.00 mL). Após este passo, adicionou-se o precursor do centro metálico, o cloreto de zircônio(IV) (0.114 mmol) e deixou-se a reagir durante duas horas a 373 K, 100 W, 100 psi e velocidade de agitação média.

6.3.9 - Preparação do material compósito $\text{CoAl}_2\text{O}_4@\text{UiO-66}$

O material compósito com base em nanopartículas de CoAl_2O_4 em UiO-66 foi preparado por síntese solvotérmica *in situ* tal como no caso anterior. Assim, adicionaram-se nanopartículas de aluminato de cobalto ao ligando bdc (0.227 mmol) e misturou-se em DMF (8.00 mL). Posteriormente, juntou-se a essa mistura cloreto de zircónio(IV) (0.227 mmol) e um pouco mais de DMF (4.00 mL). Amistura foi posteriormente sonicada e seguidamente introduzida no forno a uma temperatura 393 K durante 24 horas. O material obtido foi isolado por centrifugação, lavado e purificado em DMF.

6.3.10 - Preparação do material compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{UiO-66}$

A impregnação destas nanopartículas no MOF foi feita através uma síntese solvotérmica *in situ*. Para tal adicionaram-se nanopartículas de ferro ao ácido tereftálico (0.341 mmol), e misturou-se em DMF (8.00 mL). Posteriormente, juntou-se a cloreto de zircónio (0.341 mmol) e DMF (4.00 mL), e a mistura resultante foi sonicada e seguidamente introduzida no forno a uma temperatura 393 K durante 24 horas. Finalmente, o material foi isolado por centrifugação, lavado e purificado com DMF.

6.3.11 - Síntese do $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$

A síntese do POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ iniciou-se dissolvendo uma solução de tungstato de sódio dihidratado ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (21 mmol) em água (7.00 mL). De seguida, o pH desta solução foi ajustado a 7.0 por adição de ácido acético glacial. A solução foi aquecida a 363 K e adiciona-se uma solução de nitrato de európio hexahidratado $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (2 mmol), e outra de cloreto de sódio (17 mmol) à mistura, e deixou-se em agitação à temperatura ambiente durante 30 minutos.^[4]

A mistura foi deixada a arrefecer e após três dias no frigorífico, o sólido foi filtrado, lavado com etanol e colocado a secar no exsiccador.

6.3.12 - Preparação do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-66}$

Na primeira metodologia, tentou-se fazer a síntese *in situ* do MOF na presença do POM. A uma solução do POM (0.004 mmol) adicionou-se o ligando bdc (0.341 mmol) e misturou-se em DMF (8.00 mL). De seguida, adicionou-se o cloreto de zircónio (0.341 mmol) e DMF (4.00 mL) e deixou-se a reagir no forno a 393 K durante 24 horas. O sólido final foi isolado por centrifugação, lavado e purificado em DMF.

Na segunda metodologia efectuou-se uma síntese assistida por microondas. A uma solução aquosa do POM (0.002 mmol) adicionou-se o ligando bdc (0,227 mmol) e misturou-se em DMF (4.00 mL). Seguidamente, juntou-se o cloreto de zircónio (0.227 mmol) em DMF (2.00 mL). A mistura foi colocada a reagir no microondas (1 hora, 100 W, 100 psi, a 403 K a uma velocidade média de agitação).

No último método, realizou-se a impregnação do $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}$ no MOF previamente sintetizado. Para tal, misturou-se o POM (0.004 mmol) em água (10.00 mL) e adicionou-se o UiO-66 (0.030 mmol). Após esta adição, a mistura resultante foi deixado em agitação durante 72 horas, sendo posteriormente centrifugado, lavado e purificado em DMF.

6.3.13 - Preparação do material compósito $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-67}$

No método que foi utilizado na preparação do material compósito em questão, misturou-se o POM (0.004 mmol) em água (10.00 mL) e adicionou-se o UiO-67 (0.023 mmol) previamente sintetizado. Posteriormente, a mistura resultante foi deixada em agitação durante 72 horas. O sólido final foi isolado por centrifugação e lavado com DMF.

6.3.14 - Preparação do material compósito $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$

Tal como na preparação anterior, usou-se a metodologia que foi eficaz na preparação do $\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}\text{@UiO-66}$. Para tal, dissolveu-se o PW_9 (0.004 mmol) em água (10.00 mL) e em seguida adicionou-se o MIL-140B (0.062 mmol) e deixou-se em agitação durante 72 horas. O material final foi isolado por centrifugação e lavado com DMF.

6.3.15 - Preparação do material compósito $[\text{PW}_9]\text{@Zr}_6\text{-NDC}$

A metodologia usada foi igual à metodologia descrita anteriormente. Dessa forma, dissolveu-se o PW_9 (0.004 mmol) em água (10.00 mL) e em seguida adicionou-se o $\text{Zr}_6\text{-NDC}$ (0.022 mmol) e deixou-se em agitação durante 72 horas. O material final foi isolado por centrifugação e lavado com DMF.

6.4 - Catálise oxidativa do DBT

As reações de oxidação do DBT foram realizadas através da mistura do catalisador e do DBT em acetonitrilo num reactor. Após esta mistura, adicionou-se o oxidante, (H₂O₂ 30%). Foram retiradas alíquotas da solução, aos 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h e 6 h após a adição do peróxido tendo sido seguidas no cromatógrafo gasoso, sob as condições referidas na seção 6.2.

Tabela 6.5 - Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador os UiOs.

Material	Catalisador (mg)	DBT (g)	H ₂ O ₂ (μL)	MeCN (mL)	Temperatura (K)
UiO-66	4.9	0.0230	50.00	2.00	323
NH ₂ -UiO-66	5.2	0.0234	50.00	2.00	323
UiO-67	4.9	0.0240	50.00	2.00	323

Tabela 6.6 - Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador os Zr₆-MOFs.

Material	Catalisador (mg)	DBT (g)	H ₂ O ₂ (μL)	MeCN (mL)	Temperatura (K)
Zr ₆ -btc solvo	4.7	0.0227	50.00	2.00	323
Zr ₆ -btc hidro	5.2	0.0226	50.00	2.00	323

Tabela 6.7 - Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66.

Material	Catalisador (mg)	DBT (g)	H ₂ O ₂ (μL)	MeCN (mL)	Temperatura (K)
[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-66	5.2	0.0234	50.00	2.00	323

Tabela 6.8 - Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-67.

Material	Catalisador (mg)	DBT (g)	H ₂ O ₂ (μL)	MeCN (mL)	Temperatura (K)
[EuW ₁₀ O ₃₆]@UiO-67	4.4	0,0228 g	50.00	2.00	323

Tabela 6.9 - Tabelas com as condições experimentais usadas para cada reação estudada utilizando como catalisador os [PW₉]@Zr₆-MOFs.

Material	Catalisador (mg)	DBT (g)	H ₂ O ₂ (μL)	MeCN (mL)	Temperatura (K)
[PW ₉]@MIL-140B	2.4	0.0113	25.00	1.00	323
[PW ₉]@Zr ₆ -NDC	2.5	0.0111	25.00	1.00	323

6.5 – Referências

- [1] - Cavka J. H., Jakobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850-13851
- [2] - Kandiah M., Usseglio S., Svelle S., Olsbye U., Lillerud K. P., Tilset M., *J. Mater. Chem.*, **2010**, *20*, 9848-9851
- [3] - Guillerm V., Ragon F., Dan-Hardi M., Devic T., Vishnuvarthan M., Campo B., Vimont A., Clet G., Yang Q., Maurin G., Férey G., Vittadini A., Gross S., Serre C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 9267-9271
- [4] - Sugeta M., Yamase T., *Bull. Chem. Soc.*, **1993**, *66*, 444-449

Capítulo 7

Considerações finais

Os polímeros de coordenação, em especial as redes metal-orgânicas, têm sido alvo de uma enorme investigação e avaliados para potencial aplicabilidade em várias áreas desde a adsorção, armazenamento e separação de gases ao seu uso em sensores óticos, passando pela catálise.

O objectivo desta dissertação passou pela preparação de materiais compósitos funcionais baseados em redes metal-orgânicas para aplicações catalíticas. Foram preparados MOFs com zircónio como centro metálico, nomeadamente: o UiO-66, o NH₂-UiO-66, o UiO-67, o MIL-140B, o Zr₆-NDC, o Zr₆-isso e o Zr₆-btc. Todos estes materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), sendo que a maioria foi ainda caracterizado por difração de raios-X de pó (XRD) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM) acoplada de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Além destes materiais, também se prepararam compósitos por incorporação de nanopartículas (cobalto, aluminato de cobalto e óxido de ferro) e polioxometalatos (EuW₁₀O₃₆ e PW₉) em vários MOFs porosos, NPs@MOFs e POMs@MOFs, respetivamente. Os compósitos foram preparados por impregnação em MOFs previamente sintetizados ou pela síntese dos MOFs *in situ* na presença de NPs ou POMs.

Alguns dos materiais foram selecionados para serem avaliados como catalisadores heterogéneos em processos oxidativos do dibenzotiofeno (DBT).

O MOF mais importante deste trabalho, o UiO-66, foi obtido por síntese solvotérmica. Ao analisar a sua caracterização por FT-IR, XRD e SEM/EDS, verificou-se que o material foi sintetizado com sucesso e que se obteve um material cúbico e cristalino, pelas metodologias abordadas. No que toca ao NH₂-UiO-66, a sua caracterização revelou que o material é cristalino e cúbico tal como o UiO-66, indicando que a troca do ligando, ou seja, o acréscimo do grupo funcional -NH₂ não trará alterações morfológicas significativas. O último material pertencente a esta família de materiais, o UiO-67, apresenta cristalinidade tal como os anteriores, como se pode confirmar pelas técnicas de caracterização feitas no material.

O MIL-140B e o Zr₆-NDC, apesar de terem o mesmo precursor do centro metálico e o mesmo ligando, foram preparados por metodologias diferentes. Segundo a sua caracterização, ambos os materiais apresentaram cristalinidade. Os outros materiais sintetizados (Zr₆-iso, Zr₆-btc), foram o resultado da curiosidade científica e experimentação à volta do título deste trabalho e alguns deles mostraram-se promissores e passíveis de serem melhorados no futuro.

Em relação aos materiais compósitos NPs@MOFs, estes foram sintetizadas por dois métodos: síntese solvotérmica e síntese assistida por microondas, ambos *in situ*. De todos os resultados obtidos, as nanopartículas de cobalto incorporadas no UiO-66 é que revelaram-se as mais promissoras, devido ao sucesso da síntese em conseguir manter as propriedades magnéticas destas, uma vez que após a incorporação, o material compósito foi testado com um ímã. Infelizmente não foi possível apresentar a aplicação destas devido as limitações que as propriedades magnéticas impuseram, nomeadamente o facto deste próximo passo envolver agitação magnética fazendo com que o material se "agarrasse" ao agitador magnético não interagindo na catálise. O material Co@UiO-66, foi sintetizado com sucesso sendo constituído por pequenas esferas.

Os compósitos POMs@MOFs foram preparados por diferentes sínteses (solvotérmica e assistida por micro-ondas *in situ*) e por impregnação dos POMs em MOFs previamente sintetizados. Através da aplicação destas diferentes metodologias e após a caracterização efetuada foi possível concluir que o método mais eficaz para a preparação dos compósitos, envolvia a impregnação dos POMs nos MOFs. O [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66 foi um material sintetizado com sucesso e mostra uma morfologia bastante semelhante ao seu suporte inicial, o UiO-66.

Todos os MOFs sintetizados com sucesso, à exceção dos contendo nanopartículas, foram aplicados em estudos catalíticos oxidativos, usando o acetonitrilo como solvente e o peróxido de hidrogénio como oxidante. A reação catalítica que foi usada para avaliar a capacidade catalítica de cada um destes materiais foi a oxidação do DBT. Em todas as reações estudadas, obteve-se 100% de seletividade relativamente à sulfona. De todos os MOFs sintetizados, a ordem de atividade catalítica foi: NH₂-UiO-66 > UiO-67 > UiO-66 > Zr₆-btc s/pH > Zr₆-btc c/pH. Apesar do NH₂-UiO-66 ser o melhor, apresentando ao fim de 6 horas uma conversão de aproximadamente 98%, os materiais da sua família, o UiO-66 e o UiO-67, apresentam uma taxa de conversão muito próxima, respetivamente, 90% e 97%. Isto indica que a família destes materiais porosos tem elevada potencialidade para ser usada como catalisador.

Os compósitos do tipo POMs@MOFs, apresentaram resultados bastante positivos. Os materiais contendo o [EuW₁₀O₃₆] apresentaram percentagens de conversão para tempos de reação inferiores a 6 horas. Com o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-66, a reação terminou ao fim de 4 horas (99,8% ao fim de 3 horas), enquanto que usando o [EuW₁₀O₃₆]@UiO-67 a reação terminou ao fim de 3 horas. Desta forma, é possível concluir que os compósitos permitiram uma melhoria significativa da atividade

catalítica, tornando-se ainda mais promissores. Os outros dois materiais deste tipo, o $[\text{PW}_9]\text{@MIL-140B}$ e o $[\text{PW}_9]\text{@Zr}_6\text{-NDC}$, também mostraram uma melhoria em relação aos seus suportes, que não apresentaram atividade catalítica. Com uma percentagem de conversão de 70% e 49%, respetivamente, ao fim de 6 horas. De facto estes materiais compósitos mostraram uma boa melhoria quando comparados com os seus MOFs de partida.

Pode afirmar-se que os objetivos principais do trabalho foram alcançados, uma vez que se prepararam materiais compósitos funcionais baseados em redes metal-orgânicas com sucesso e que a aplicação destes materiais na catálise trouxe resultados promissores. O material que mais apresenta maior potencialidade nesta área e que foi sintetizado neste trabalho é o $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@UiO-67}$, uma vez que apresentou bons resultados catalíticos.

Como perspetiva de trabalho futuro, pretende-se sintetizar o último elemento da família UiO, o UiO-68 e estudar a sua aplicação em catálise oxidativa. Além disso, pretende-se explorar mais profundamente a incorporação de nanopartículas e polioxometalatos, ou seja, combinar novos materiais a partir de materiais base, como por exemplo o $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\text{@NH}_2\text{-UiO-66}$, que empiricamente parece ter elevado potencial para ser um catalisador ainda mais eficaz que os testados neste trabalho. Também como perspetiva futura, ainda relacionado com este tema, a incorporação líquidos iónicos em MOFs, algo que já tem vindo a ser publicado com outras redes metal-orgânico, e ver se esse é um caminho compatível com este tipo de redes metal-orgânicas, e sua aplicação em catálise e, eventualmente, em outras áreas tecnológicas e industriais.