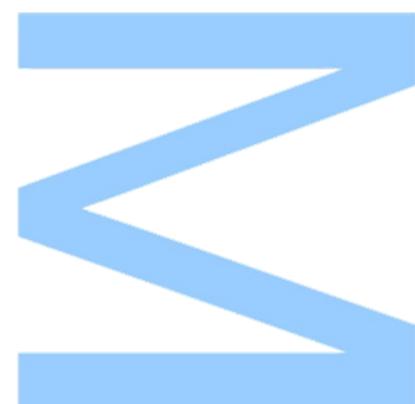
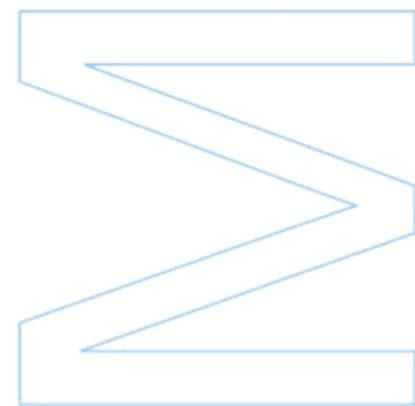
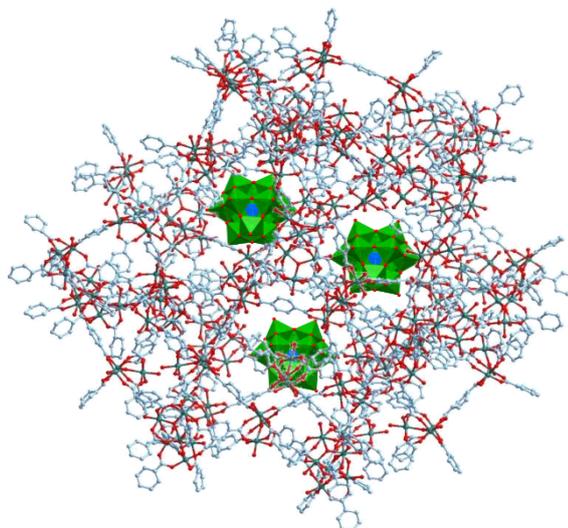


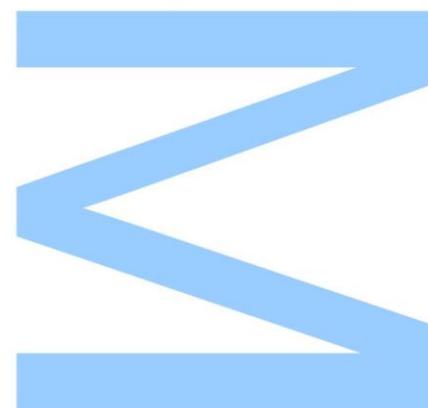
# Novos Catalisadores Heterogéneos Contendo Polioxometalatos: Preparação e Aplicação Catalítica

Diana Cristina dos Santos Neto Julião  
Dissertação de Mestrado apresentada à  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto em  
Química  
2013





# Novos Catalisadores Heterogéneos Contendo Polioxometalatos: Preparação e Aplicação Catalítica



Diana Cristina dos Santos Neto Julião

Mestrado em Química

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

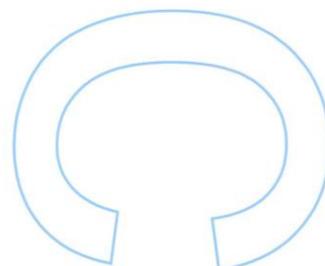
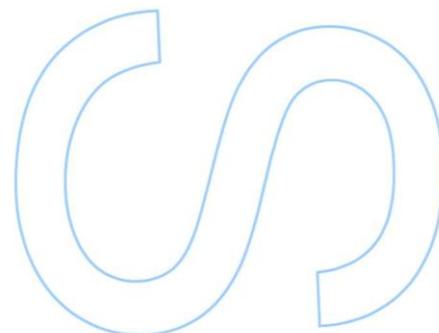
2013

## **Orientador**

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

## **Coorientador**

Saete Balula, Investigadora Auxiliar, Faculdade de Ciências da Universidade do  
Porto



# Novos Catalisadores Heterogéneos Contendo Polioxometalatos: Preparação e Aplicação Catalítica

Diana Cristina dos Santos Neto Julião

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da  
Universidade do Porto  
2013

## Presidente do Júri

Maria Clara Ramalho Monteiro Pires Basto, Professora Auxiliar, Faculdade de  
Ciências da Universidade do Porto

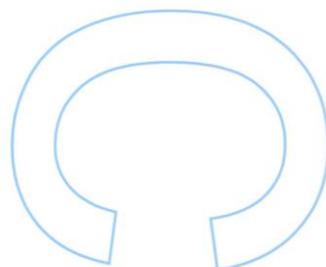
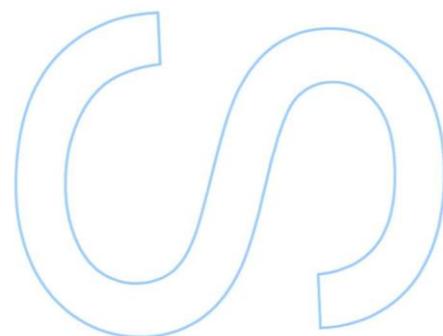
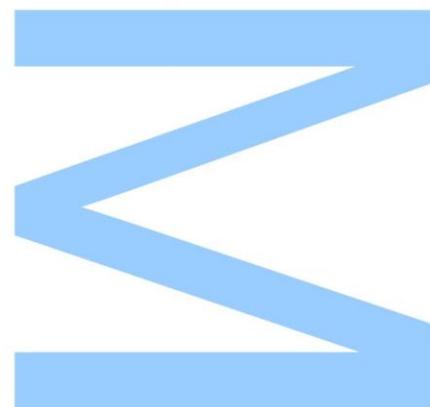
## Arguente

Isabel Maria de Sousa Gonçalves, Professora Associada, Universidade de Aveiro

Joaquim Carlos Gomes Esteves da Silva, Professor Associado, Faculdade de  
Ciências da Universidade do Porto

## Orientador

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

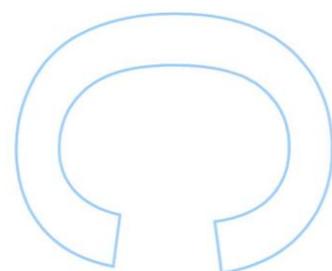
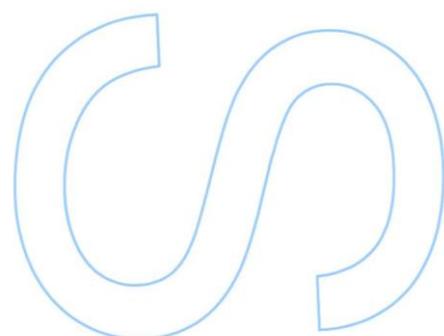
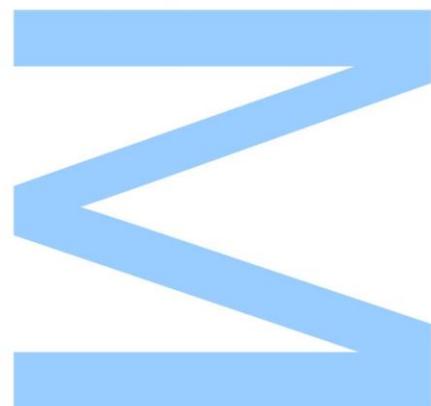




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_



*The world is full of willing people, some willing to work,  
the rest willing to let them.*

Robert Frost

## Agradecimentos

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

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, meu orientador, pela oportunidade de desenvolver um trabalho de investigação nesta área que tanto gosto.

À Doutora Salete Balula, minha coorientadora, pela orientação científica, dedicação e entusiasmo manifestado durante a realização do trabalho e pela confiança depositada em mim ao longo destes quase três anos. É um prazer trabalhar consigo.

Ao Doutor Luís Cunha Silva, pela boa disposição, o encorajamento, a constante disponibilidade e apoio com os polímeros de coordenação e sua caracterização.

À Professora Doutora Isabel Gonçalves, Doutora Ana Gomes e Doutor Martyn Pillinger da Universidade de Aveiro, pela colaboração nos estudos de espectroscopia de Raman, termogravimetria e difração de raios-X de pós.

A todos os meus colegas de laboratório, sobretudo ao André Barbosa e Susana Ribeiro pelo espírito de entreatajuda e também pela simpatia e momentos de descontração.

Aos meus colegas e amigos que me acompanharam de perto neste ano de Mestrado, Catarina Oliveira, Francisca Coelho, Joana Barbosa, Mariana Araújo e Tânia Pinto, pela amizade e bons momentos passados que me proporcionaram muitas gargalhadas e otimismo.

À Maria por ter sido a minha companheira de aventuras. Sem ti, não teria sido o mesmo. Embora separadas (D) I'm late com Chócapique para sempre.

Às minhas meninas, que tanto me ajudaram a manter a mente sã nos momentos mais stressantes, vocês são a minha "bolinha" anti-stress.

Ao João, por estar sempre ao meu lado e ver sempre o lado positivo das coisas, mesmo quando tudo parece estar tão negro. Obrigada por acreditares mais nas minhas capacidades do que eu própria acredito por vezes.

À minha Mãe pelo apoio e orgulho constantemente depositados em mim.

Ao meu Pai porque sem o esforço constante dele para me dar um futuro melhor agora não estaria aqui. Obrigada.



## Resumo

O trabalho que serviu de base ao desenvolvimento desta dissertação no âmbito do Mestrado em Química teve como principal objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos contendo polioxometalatos, para aplicação em processos de dessulfurização oxidativa (ODS).

Inicialmente procedeu-se à preparação de polioxometalatos do tipo Keggin com diferentes estruturas: mono-substituído  $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$  ( $PW_{11}Zn$ ), do tipo sanduíche,  $[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  ( $Zn_4(PW_9)_2$ ) e  $[WZnZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$  ( $(ZnW_9)_2Zn_3$ ) e incorporando diferentes átomos adenda  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$  ( $PW_{11}V$ ). Estes compostos foram isolados sob a forma de sais de tetrabutilamónio e foram caracterizados através de diversas técnicas, tais como, análise elementar de N, C e H, termogravimetria, espectroscopia de ultravioleta-visível, espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), difração de raios-X de pós e RMN de  $^{31}P$  e  $^{51}V$ . Além dos polioxometalatos, foram também preparados três diferentes polímeros de coordenação com redes tridimensionais da família MIL-101, nomeadamente, MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) e  $NH_2$ -MIL-101(Al), os quais foram caracterizados por diferentes técnicas, tendo sido estas indicativas de uma boa preparação dos materiais, uma vez que os polímeros de coordenação demonstraram possuir uma estrutura típica da família MIL-101.

Os polioxometalatos preparados foram inicialmente aplicados como catalisadores homogêneos, para oxidação do dibenzotiofeno (DBT), usando-se o acetonitrilo como solvente. O polioxometalato que apresentou melhor desempenho catalítico foi o  $PW_{11}Zn$ . Este último composto foi então utilizado para se proceder à otimização do sistema de dessulfurização oxidativa (ODS). Este sistema corresponde a um sistema bifásico, onde se utiliza um óleo modelo com 500 ppm de DBT, um solvente extrator e o  $H_2O_2$  como oxidante. Após otimização do sistema de ODS, a eficiência dos diferentes polioxometalatos na dessulfurização do óleo modelo foi investigada, tendo-se verificado que os polioxometalatos que apresentaram melhor desempenho foram, o  $PW_{11}Zn$  e o  $(PW_9)_2Zn_4$ . Como tal, estes últimos foram testados como catalisadores oxidativos no sistema de ODS utilizando-se um óleo modelo contendo os três compostos de enxofre mais difíceis de remover dos combustíveis (DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT) pelo atual método empregue na indústria de refinamento do petróleo, a hidrodessulfurização (HDS). A dessulfurização deste óleo modelo foi mais rápida na presença de  $(PW_9)_2Zn_4$  do que na presença de  $PW_{11}Zn$ . Procedeu-se à reciclagem de ambos os sistemas, reutilizando-se a fase do líquido iónico que continha o catalisador por vários ciclos de ODS consecutivos. Nestes vários ciclos de ODS,

observou-se um melhor desempenho na dessulfurização do óleo modelo por parte do catalisador  $PW_{11}Zn$ .

Novos catalisadores heterogêneos foram preparados através da incorporação do  $PW_{11}Zn$  nos diferentes polímeros de coordenação do tipo MIL-101: MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) e  $NH_2$ -MIL-101(Al). Os materiais compósitos preparados  $PW_{11}Zn@MIL-101$  foram caracterizados por várias técnicas que permitiram confirmar a integridade da estrutura do  $PW_{11}Zn$  presente nos poros tridimensionais dos vários suportes, bem como a própria robustez do material suporte. Na aplicação dos compósitos  $PW_{11}Zn@MIL-101$  no processo de dessulfurização do óleo modelo, a maior eficiência foi observada utilizando-se o  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$  como catalisador oxidativo heterogêneo. Neste estudo, o tipo de polímero de coordenação usado como suporte do catalisador heterogêneo demonstrou ter uma forte influência no seu desempenho catalítico.

**Palavras-chave:** Polioxometalatos, MIL-101, materiais compósitos, compostos de enxofre, dessulfurização oxidativa, reciclagem.

## Abstract

The main goal of this dissertation in MSc in Chemistry is the development of new heterogeneous catalysts based on polyoxometalates, for the application in desulfurization processes (ODS).

Initially, Keggin type polyoxometalates with different structures were prepared and isolated as: mono-substituted  $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$  ( $PW_{11}Zn$ ), sandwich-type  $[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  ( $Zn_4(PW_9)_2$ ) and  $[WZnZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$  ( $(ZnW_9)_2Zn_3$ ), and as mixed-addenda  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$  ( $PW_{11}V$ ). All these compounds were isolated as tetrabutylammonium salts and were characterized through different techniques, such as, elemental analysis of N, C and H, thermogravimetric analysis, UV-Vis spectroscopy, vibrational spectroscopy (FT-IR and FT-Raman), powder XRD analysis and  $^{31}P$  and  $^{51}V$  NMR. In addition, three different coordination polymers with three-dimensional networks of type MIL-101 were prepared: MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) and  $NH_2$ -MIL-101(Al), which were characterized by different techniques, being indicatives of a good preparation of the materials, since the coordination polymers showed to possess the typical structure of MIL-101 family.

The previous polyoxometalates were initially investigated as catalysts in acetonitrile homogeneous medium for the oxidation of dibenzothiophene (DBT). The best catalytic performance was observed using  $PW_{11}Zn$ . This catalyst was then used to optimize the oxidative desulfurization system (ODS). This study was performed in biphasic media, using model oil with 500 ppm of DBT, an extractor solvent and  $H_2O_2$  as oxidant. Using the optimized ODS system, the different polyoxometalates were then tested as homogeneous catalysts and the best desulfurization performance were achieved using  $PW_{11}Zn$  and  $(PW_9)_2Zn_4$ . Furthermore, the most active catalysts  $PW_{11}Zn$  and  $(PW_9)_2Zn_4$  were tested in a new ODS system using a multicomponent model oil containing three representative refractory sulfur-compounds in fuel (DBT, 1-BT and 4,6-DMDBT) more difficult to remove by the conventional process using in the petroleum refineries, the hydrodesulfurization (HDS). The oxidative desulfurization process catalyzed by  $(PW_9)_2Zn_4$  was faster than using  $PW_{11}Zn$ . These ODS systems were able to be recyclable for consecutive cycles using the phase of ionic liquid that contained the catalyst. In this case, the desulfurization in consecutive cycles was more efficient in the presence of  $PW_{11}Zn$ .

Novel heterogeneous catalysts were prepared by the incorporation of  $PW_{11}Zn$  in different coordination polymers: MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) and  $NH_2$ -MIL-101(Al). The prepared composite materials  $PW_{11}Zn@MIL-101$  were characterized by several techniques that demonstrated the integrity of  $PW_{11}Zn$  in the three-dimensional pores of

MIL-101 supports and also the robustness of these supports. The  $PW_{11}Zn@MIL-101$  materials were tested as heterogeneous catalysts for ODS processes. The most efficient desulfurization process was achieved in the presence of  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$  and in this study, the structure of the support showed to have a strong influence on the catalytic performance.

**Keywords:** Polyoxometalates, MIL-101, composite materials, sulfur-compounds, oxidative desulfurization, recycling.

# Índice Geral

Agradecimentos.....	vi
Resumo.....	vii
Abstract.....	ix
Índice Geral.....	xi
Índice de Esquemas.....	xv
Índice de Figuras.....	xvi
Índice de Tabelas.....	xx
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	xxi
<b>1. Introdução Geral.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Polioxometalatos.....</b>	<b>3</b>
1.1.1. Anião de Keggin e derivados .....	4
1.1.2. Propriedades e Aplicações.....	8
<b>1.2. Polímeros de Coordenação Porosos .....</b>	<b>10</b>
1.2.1. Unidades de construção de polímeros de coordenação.....	12
1.2.2. Porosidade nos Polímeros de Coordenação .....	15
1.2.3. Parâmetros fundamentais na síntese dos polímeros de coordenação.....	16
1.2.4. MIL-101 .....	18
1.2.5. Propriedades e Aplicações.....	19
<b>1.3. Catálise.....</b>	<b>22</b>
1.3.1. Catálise Oxidativa.....	23
1.3.1.1. O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como Oxidante na Catálise .....	24
1.3.1.2. Aniões Mono-substituídos como Catalisadores .....	27
1.3.1.3. Aniões do Tipo Sanduíche como Catalisadores .....	28
1.3.1.4. Catalisadores Suportados em Polímeros de Coordenação.....	29
<b>1.4. Processos de Dessulfurização Oxidativa (ODS).....</b>	<b>30</b>
1.4.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos .....	31
1.4.2. Os Líquidos Iônicos nos Sistemas ODS .....	31
<b>1.5. Plano Geral.....</b>	<b>32</b>
<b>1.6. Referências .....</b>	<b>34</b>
<b>2. Síntese e Caracterização dos Polioxometalatos .....</b>	<b>42</b>
<b>2.1. Síntese de Polioxometalatos do tipo Keggin .....</b>	<b>44</b>
<b>2.2. Caracterização dos Polioxometalatos.....</b>	<b>46</b>
2.2.1. Análise Elementar e Termogravimétrica .....	46

2.2.2.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	48
2.2.3.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	48
2.2.4.	Espectroscopia de dispersão no Raman .....	50
2.2.5.	RMN do Estado Líquido .....	52
2.2.6.	Difração de Raios-X de pós .....	53
<b>2.3.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>55</b>
<b>3.</b>	<b>Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação e Compósitos</b>	
<b>PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101 .....</b>	<b>57</b>	
<b>3.1.</b>	<b>Síntese de Polímeros de Coordenação .....</b>	<b>59</b>
<b>3.2.</b>	<b>Caracterização dos Polímeros de Coordenação .....</b>	<b>61</b>
3.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	61
3.2.2.	Difração de Raios-X de pós .....	63
3.2.3.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	64
<b>3.3.</b>	<b>Estudo dos Materiais Compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101 .....</b>	<b>66</b>
3.3.1.	PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr) .....	66
3.3.1.1.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	66
3.3.1.2.	Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	67
3.3.1.3.	Difração de Raios-X de pós .....	68
3.3.1.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS .....	69
3.3.2.	PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) .....	71
3.3.2.1.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	71
3.3.2.2.	Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	71
3.3.2.3.	Difração de Raios-X de pós .....	72
3.3.2.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) .....	73
3.3.3.	PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) .....	74
3.3.3.1.	Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	74
3.3.3.2.	Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	74
3.3.3.3.	Difração de Raio-X de pós .....	75
3.3.3.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS .....	76
<b>3.4.</b>	<b>Referências .....</b>	<b>78</b>
<b>4.</b>	<b>Aplicação dos POMs em Sistemas de Dessulfurização Oxidativa (ODS) .....</b>	<b>80</b>
<b>4.1.</b>	<b>Estudos Catalíticos em Meio Homogéneo .....</b>	<b>83</b>

<b>4.2. Aplicação em Sistemas Bifásicos de ODS</b> .....	84
4.2.1. Otimização das Condições do Sistema ODS.....	85
4.2.1.1. Efeito da Natureza do Solvente de Extração .....	85
4.2.1.2. Efeito da Quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	86
4.2.1.3. Efeito da Quantidade do Catalisador .....	87
4.2.2. Estudos Catalíticos do Sistema Líquido-Líquido de ODS.....	88
<b>4.3. Reciclagem dos Sistemas Líquido-Líquido de ODS</b> .....	91
<b>4.4. Referências</b> .....	93
<b>5. Aplicação dos Compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101 em Sistemas ODS</b> .....	<b>94</b>
<b>5.1. PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)</b> .....	97
5.1.1. Reciclagem do PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr).....	98
5.1.2. Estabilidade do PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr) Após Reação .....	99
5.1.2.1. Análise de ICP.....	99
5.1.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	100
5.1.2.3. Difração de Raios-X de pós .....	101
5.1.2.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS.....	101
<b>5.2. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)</b> .....	103
<b>5.3. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)</b> .....	104
5.3.1. Reciclagem do PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al).....	105
5.3.2. Estabilidade do PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) Após Reação .....	106
5.3.2.1. Análise de ICP.....	106
5.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	107
5.3.2.3. Difração de Raios-X de pós .....	107
5.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS.....	108
<b>5.4. Referências</b> .....	110
<b>6. Execução Experimental</b> .....	<b>111</b>
<b>6.1. Reagentes e solventes</b> .....	113
<b>6.2. Instrumentação e Métodos</b> .....	114
<b>6.3. Síntese dos Polioxometalatos</b> .....	115
6.3.1. TBA <sub>4</sub> H[PW <sub>11</sub> Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O <sub>39</sub> ].5H <sub>2</sub> O .....	115
6.3.2. TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> ].10H <sub>2</sub> O .....	116
6.3.3. TBA <sub>7</sub> H <sub>3</sub> [(PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].9H <sub>2</sub> O .....	116
6.3.4. TBA <sub>3</sub> H <sub>9</sub> [(ZnW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> W(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].26H <sub>2</sub> O .....	117

<b>6.4. Síntese dos Polímeros de Coordenação</b> .....	117
6.4.1. MIL-101(Cr) .....	117
6.4.2. NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) .....	118
6.4.3. NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) .....	118
<b>6.5. Síntese de Compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101</b> .....	119
<b>6.6. Oxidação do DBT em CH<sub>3</sub>CN</b> .....	119
<b>6.7. Sistemas de ODS</b> .....	119
6.7.1. Otimização das Condições do Sistema de ODS.....	120
6.7.2. Estudos do Sistema de ODS com Catalisadores Homogêneos .....	121
6.7.2.1. Reutilização do Líquido Iônico, BMIPF <sub>6</sub> .....	121
6.7.3. Estudos do Sistema de ODS com os Polímeros de Coordenação MIL-101.....	121
6.7.4. Estudos do Sistema de ODS com os Materiais Compósitos, PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101	122
6.7.4.1. PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr).....	122
6.7.4.2. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) .....	122
6.7.4.3. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al).....	122
6.7.4.4. Reutilização dos Materiais Compósitos .....	122
6.7.5. Quantificação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	123
<b>6.8. Referências</b> .....	125
<b>7. Conclusões Finais</b> .....	<b>126</b>
<b>Anexo</b> .....	<b>131</b>

## Índice de Esquemas

<b>Esquema 1.1</b> - Esquema representativo do sistema de dessulfurização oxidativa utilizando como catalisador homogéneo o polioxometalato, o líquido iónico como solvente extrator e o peróxido de hidrogénio como oxidante. ....	32
<b>Esquema 4.1</b> - Reação de oxidação do DBT na correspondente sulfona. ....	84
<b>Esquema 4.2</b> - Reação de oxidação do (a) DBT, (b) 1-BT e (c) 4,6-DMDBT nas suas correspondentes sulfonas e/ou sulfóxidos. ....	90
<b>Esquema 4.3</b> - Representação da reciclagem do sistema de ODS, final da reação catalítica (a), após remoção da fase do óleo modelo (b) e após 3 lavagens consecutivas com éter dietílico e acetato de etilo (1:1) para remoção dos compostos de enxofre aqui presentes (c). ....	91



## Índice de Figuras

<b>Figura 1.1</b> - Representação estrutural do heteropolianião do tipo $\alpha$ -Keggin, com os diferentes tipos de oxigénios presentes na estrutura dos polioxometalatos. Na representação da esquerda as esferas brancas representam os átomos de oxigénio, a esfera preta o heteroátomo primário central e as esferas cinzentas representam os iões metálicos, M, (átomos adenda, contendo um oxigénio terminal).....	5
<b>Figura 1.2</b> - Representações poliédricas das cinco rotações dos isómeros do anião de Keggin. ....	6
<b>Figura 1.3</b> - Representação poliédrica do (a) anião de Keggin, (b) anião lacunar e (c) anião mono-substituído.....	6
<b>Figura 1.4</b> - Estruturas trilacunares possíveis de obter a partir do isómero $\alpha$ do anião de Keggin: Tipo A (base do tetraedro central exposta) e do tipo B (pico do tetraedro central exposto). Adaptado da Ref. <sup>[10]</sup> .....	7
<b>Figura 1.5</b> - Estruturas de heteropolianíões do tipo sanduíche com (a) diferentes heteroátomos primários e secundários e (b) heteroátomos iguais, $X=M=Zn^{2+}$ . <sup>[12]</sup> .....	8
<b>Figura 1.6</b> - Publicações e patentes dos polioxometalatos desde 1966. Fonte : <i>Chemical Abstracts</i> .....	8
<b>Figura 1.7</b> - Classes dos materiais porosos. Adaptado da Ref. <sup>[20]</sup> .....	10
<b>Figura 1.8</b> - Representação de polímeros de coordenação (a) unidimensional (1D), (b) bidimensional (2D) e tridimensional (3D), adaptado da Ref. <sup>[28]</sup> .....	11
<b>Figura 1.9</b> - Formação dos polímeros de coordenação. Adaptado da Ref. <sup>[20]</sup> .....	12
<b>Figura 1.10</b> - Exemplos de ligandos orgânicos usados em polímeros de coordenação.....	14
<b>Figura 1.11</b> - Classificação da porosidade dos polímeros de coordenação. Tipo I – “Recuperação do colapso”, Tipo II - “transformação convidado-induzida” e Tipo III - “reformação convidado-induzida”. Adaptado da Ref. <sup>[42]</sup> .....	16
<b>Figura 1.12</b> - As diferentes dimensionalidades formadas durante a reação, a) unidimensional (1D), b) bidimensional (2D) e c) tridimensional (3D).Adaptado da Ref. <sup>[49]</sup> .....	17
<b>Figura 1.13</b> - Sínteses com diferentes solventes e misturas de solventes e respetivas dimensionalidades obtidas. <sup>[57]</sup> .....	18
<b>Figura 1.14</b> - Representação estrutural do MIL-101 (Cr).....	18
<b>Figura 1.15</b> - Representação da estrutura do MIL-101. Adaptado da Ref. <sup>[60]</sup> .....	19
<b>Figura 1.16</b> - Número de publicações sobre polímeros de coordenação na última década. <sup>[40]</sup> .....	20
<b>Figura 1.17</b> - Ilustração da formação à nano escala de uma amina – funcionalizada MIL-101(Cr). Adaptado da Ref. <sup>[61]</sup> .....	21
<b>Figura 1.18</b> - Estrutura porosa tridimensional do MIL-101 com polioxometalatos do tipo Keggin incorporados.....	22

<b>Figura 2.1</b> - Termogramas do $PW_{11}Zn$ (esquerda) e $(PW_9)_2Zn_4$ (direita).....	47
<b>Figura 2.2</b> - Espectros de infravermelho dos diferentes aniões sob a forma de sais de TBA, ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) $PW_{11}V$ , ( – ) $(PW_9)_2Zn_4$ e ( – ) $(ZnW_9)Zn_3$ . ....	49
<b>Figura 2.3</b> - Espectros de Raman dos diferentes sais de TBA dos heteropolianiões preparados, ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) $PW_{11}V$ , ( – ) $(PW_9)_2Zn_4$ e ( – ) $(ZnW_9)Zn_3$ . ....	51
<b>Figura 2.4</b> - Difratogramas de raios-X de pós dos aniões sob a forma de sais de TBA, ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) $PW_{11}V$ ,.....	54
<b>Figura 3.1</b> - Exemplo de micro-ondas utilizado na síntese assistida por micro-ondas. ....	61
<b>Figura 3.2</b> - Espectros de infravermelho do ( – ) MIL-101(Cr) ( – ) $NH_2$ -MIL-101(Cr) e ( – ) $NH_2$ -MIL-101(Al).....	62
<b>Figura 3.3</b> - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras de ( – ) MIL-101(Cr), ( – ) $NH_2$ -MIL-101(Cr) e ( – ) $NH_2$ -MIL-101(Al). ....	63
<b>Figura 3.4</b> - Micrografias de SEM do MIL-101(Cr) com A) ampliação de 50 000 vezes e B) 100 000 vezes. ....	64
<b>Figura 3.5</b> - Micrografias de SEM e espectro de EDS do $NH_2$ -MIL-101(Cr) com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes. ....	65
<b>Figura 3.6</b> - Micrografias de SEM do $NH_2$ -MIL-101(Al) com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.....	65
<b>Figura 3.7</b> - Espectros de UV-Vis da solução de $PW_{11}Zn$ ( $2,0 \times 10^{-5}$ M) ( – ) antes e ( – ) após incorporação no MIL-101(Cr). ....	67
<b>Figura 3.8</b> - Espectros de infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), das amostras de ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) suporte sólido, MIL-101(Cr) e ( – ) material compósito, $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ . ....	68
<b>Figura 3.9</b> - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras de ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) MIL-101(Cr) e ( – ) $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ . ....	69
<b>Figura 3.10</b> - Micrografias de SEM com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes e espectros de EDS do material compósito, $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .....	70
<b>Figura 3.11</b> - Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material compósito $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .....	70
<b>Figura 3.12</b> - Espectros de UV-Vis da solução de $PW_{11}Zn$ ( $2,0 \times 10^{-5}$ M) ( – ) antes e ( – ) após incorporação no $NH_2$ -MIL-101(Cr). ....	71
<b>Figura 3.13</b> - Espectros de infravermelho (à esquerda) e Raman (à direita) do ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) suporte sólido, $NH_2$ -MIL-101(Cr) e ( – ) material compósito, $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Cr) .....	72
<b>Figura 3.14</b> - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras do ( – ) $PW_{11}Zn$ , ( – ) $NH_2$ -MIL-101(Cr) e ( – ) $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Cr). ....	72
<b>Figura 3.15</b> - Micrografias de SEM e espectros de EDS do $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Cr) com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.....	73

<b>Figura 3.16</b> - Espectros de UV-Vis da solução de $PW_{11}Zn$ ( $2,0 \times 10^{-5}$ M) (—) antes e (—) após incorporação no $NH_2$ -MIL-101(Al). .....	74
<b>Figura 3.17</b> - Espectros de infravermelho (à esquerda) e Raman (à direita) do (—) $PW_{11}Zn$ , (—) suporte sólido, $NH_2$ -MIL-101(Al) e (—) material compósito, $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Al). .....	75
<b>Figura 3.18</b> - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras do (—) $PW_{11}Zn$ , (—) $NH_2$ -MIL-101(Al) e (—) $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Al). .....	76
<b>Figura 3.19</b> - Micrografias de SEM e espectro de EDS do $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Al) com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 50 000 vezes. ....	77
<b>Figura 3.20</b> - Imagens de mapeamento elementar de EDS para o material compósito $PW_{11}Zn@NH_2$ -MIL-101(Cr). .....	77
<b>Figura 4.1</b> - Compostos de enxofre (a) dibenzotiofeno (DBT), (b) 1-benzotiofeno (1-BT), (c) 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) removidos por ODS. ....	82
<b>Figura 4.2</b> - Representação da oxidação do DBT ou 4,6-DMDBT (1) à correspondente sulfona (2) num sistema bifásico <i>n</i> -octano/acetonitrilo. <sup>[7]</sup> .....	83
<b>Figura 4.3</b> - Valores de conversão ao fim de 6 horas de reação de oxidação do DBT, catalisada por diferentes polioxometalatos, num sistema homogéneo, em $CH_3CN$ , utilizando $H_2O_2$ como oxidante. ....	84
<b>Figura 4.4</b> - Avaliação do efeito do solvente de extração (—■) $BMIPF_6$ e (—●) $CH_3CN$ no sistema de ODS. ....	86
<b>Figura 4.5</b> - Comparação do efeito de diferentes quantidades (—■) 15 $\mu L$ , (—●) 30 $\mu L$ , (—▲) 60 $\mu L$ e (—▼) 90 $\mu L$ de $H_2O_2$ , no sistema de ODS. ....	87
<b>Figura 4.6</b> - Comparação do efeito das diferentes quantidades (—■) 3,0 $\mu mol$ , (—●) 5,0 $\mu mol$ , (—▲) 9,0 $\mu mol$ e (—▼) 12 $\mu mol$ de catalisador, $PW_{11}Zn$ , no sistema ODS. ....	88
<b>Figura 4.7</b> - Representação das conversões do DBT ao fim de 1 hora de reação na presença dos diferentes polioxometalatos. ....	89
<b>Figura 4.8</b> - Dessulfurização oxidativa do óleo modelo com mistura de DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT, na presença dos catalisadores homogéneos, (—●) $PW_{11}Zn$ e (—■) $(PW_9)_2Zn_4$ . ....	90
<b>Figura 4.9</b> - Percentagem do enxofre total removido em três ciclos de ODS consecutivos, na presença dos catalisadores $(PW_9)_2Zn_4$ e $PW_{11}Zn$ após 3 horas de reação. ....	92
<b>Figura 5.1</b> - Reatores com os diferentes suportes sólidos (a) MIL-101(Cr), (b) $NH_2$ -MIL-101(Cr) e (c) $NH_2$ -MIL-101(Al) em $BMIPF_6$ na presença de óleo modelo e $H_2O_2$ após 6 horas de reação. ....	96
<b>Figura 5.2</b> - Evolução da oxidação dos diferentes compostos de enxofre (—■) DBT, (—▲) 4,6-DMDBT e (—●) 1-BT, catalisados por $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ ao longo do tempo. O tempo 0 horas corresponde à adição de $H_2O_2$ no sistema de ODS. ....	98
<b>Figura 5.3</b> - Extração da fase do óleo para a fase do $BMIPF_6$ , obtida para cada composto de enxofre estudado, após 2 horas de reação, na presença do catalisador $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ , para três ciclos consecutivos de ODS. ....	99

<b>Figura 5.4</b> - Espectros de infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), do ( - ) $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ e do ( - ) $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ após utilização em sistema de ODS.100	
<b>Figura 5.5</b> - Padrões de difração de raios-X de pós do ( - ) $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ e ( - ) $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ após utilização em sistema de ODS. ....	101
<b>Figura 5.6</b> - Micrografias de SEM e espectro de EDS do $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ após catálise com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes. ....	102
<b>Figura 5.7</b> - Imagens de mapeamento elementar de EDS para o $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ . ....	103
<b>Figura 5.8</b> - Conversão total dos compostos de enxofre na presença do material compósito $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$ com 120 $\mu L$ de $H_2O_2$ . ....	104
<b>Figura 5.9</b> - Conversão de cada um dos compostos de enxofre na presença do compósito $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$ com 120 $\mu L$ de $H_2O_2$ ao fim de 6 horas de reação. ....	104
<b>Figura 5.10</b> - Dessulfurização do enxofre total na presença do $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ até às 6 horas de reação. ....	105
<b>Figura 5.11</b> - Valores de percentagem de cada um dos compostos de enxofre removidos do óleo modelo após 3 horas de reação, na presença do catalisador $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ em três ciclos consecutivos do processo de ODS. ....	106
<b>Figura 5.12</b> - Espectros de Infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), respetivos aos materiais compósitos, $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ ( - ) antes e ( - ) após utilização em sistema de ODS. ....	107
<b>Figura 5.13</b> - Padrões de difração de raios-X de pós do $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ , ( - ) antes e ( - ) após utilização em sistema de ODS. ....	108
<b>Figura 5.14</b> - Micrografias de SEM e espectro de EDS do material compósito $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ com (A) ampliação de 20 000 vezes e (B) 50 000 vezes. ....	109
<b>Figura 5.15</b> - Imagens de mapeamento elementar de EDS do $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ . ....	109
<b>Figura A.1</b> - Espectro de infravermelho do líquido iónico BMIPF <sub>6</sub> . ....	132
<b>Figura A.2</b> - Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT). ....	132
<b>Figura A.3</b> - Curva de calibração do 1-dibenzotiofeno (1-BT). ....	132
<b>Figura A.4</b> - Curva de calibração do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). ....	133

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1</b> - Elementos que podem ser heteroátomos em heteropolianiões <sup>[3]</sup> .....	3
<b>Tabela 2.1</b> – Resultados da análise C, H, N e da perda de água determinada por TG para cada um dos sais de TBA dos polioxometalatos sintetizados (entre parêntesis apresentam-se os valores teóricos calculados de acordo com as fórmulas moleculares apresentadas).....	46
<b>Tabela 2.2</b> – Valores do número de onda obtidos para as transições de transferência de carga W-O-W e respetivos coeficientes de absorvidade molar .....	48
<b>Tabela 2.3</b> – Bandas de absorção no infravermelho ( $\text{cm}^{-1}$ ), correspondentes aos polioxometalatos preparados. Entre parêntesis estão representados os valores da literatura <sup>[9,15-18]</sup> .....	49
<b>Tabela 2.4</b> – Atribuição das bandas de dispersão no Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) relativas às vibrações correspondentes aos sais de TBA dos heteropolianiões sintetizados.....	51
<b>Tabela 2.5</b> – Dados de RMN de $^{31}\text{P}$ em solução de $\text{CD}_3\text{CN}$ dos sais de TBA dos heteropolianiões preparados e respetiva comparação com valores da literatura correspondentes aos compostos $\text{TBAPW}_{11}\text{Zn}$ , $\text{KPW}_{11}\text{V}$ e $\text{Na}[(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4]$ .....	52
<b>Tabela 2.6</b> – Dados de RMN de $^{51}\text{V}$ em solução de $\text{CD}_3\text{CN}$ correspondente ao $\text{TBAPW}_{11}\text{V}$ e respetivo valor da literatura correspondente ao composto $\text{KPW}_{11}\text{V}$ .....	53
<b>Tabela 3.1</b> – Dados ( $\text{cm}^{-1}$ ) da posição das bandas de vibração características dos polímeros de coordenação MIL-101 preparados .....	62
<b>Tabela 4.1</b> - Percentagem da extração inicial do óleo modelo para o solvente de extração, após 10 minutos de agitação a 50 °C, para cada um dos compostos de enxofre, na presença dos catalisadores homogêneos .....	91
<b>Tabela 5.1</b> – Extração inicial do óleo modelo, na presença de $\text{PW}_{11}\text{Zn}@\text{MIL-101}(\text{Cr})$ e $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ .....	98



**Lista de Abreviaturas de Compostos**

1-BT	1-benzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
BMIPF <sub>6</sub>	1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato
DBT	Dibenzotiofeno
DMF	Dimetilformamida
H <sub>2</sub> bdc	Ácido tereftálico
H <sub>2</sub> bdc-NH <sub>2</sub>	Ácido 2-amino tereftálico
TBA	Tetra- <i>n</i> -butilamónio
TBA-Br	Brometo de tetra- <i>n</i> -butilamónio

**Lista de Abreviaturas e Acrónimos**

EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GC	Cromatógrafo Gasoso
ICP	Espectroscopia de emissão atómica induzida por plasma
LI	Líquido Iónico
MIL-101	Materials of the Institute Lavoisier n <sup>o</sup> 101
MOF	Redes metal-orgânico, polímeros de coordenação porosos
ODS	Dessulfurização Oxidativa
POM	Polioxometalato
ppm	Partes por milhão
Raman	Espectroscopia de dispersão no Raman
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

SEM	Microscopia Eletrónica de Varrimento
TG	Análise Termogravimétrica
u.a.	Unidades arbitrárias
UV-Vis	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível
XRD	Difração de Raios-X

### ***Lista de Símbolos***

A	Área
M	Massa molar
T	Temperatura
$\delta$	Desvio químico
$\varepsilon$	Absortividade molar
$\Theta$	Ângulo do feixe incidente
$\lambda$	Comprimento de onda
$\nu$	Frequência

# **1. Introdução Geral**

<b>1. INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. Polioxometalatos</b> .....	<b>3</b>
1.1.1. Anião de Keggin e derivados .....	4
1.1.2. Propriedades e Aplicações .....	8
<b>1.2. Polímeros de Coordenação Porosos</b> .....	<b>10</b>
1.2.1. Unidades de construção de polímeros de coordenação .....	12
1.2.2. Porosidade nos Polímeros de Coordenação .....	15
1.2.3. Parâmetros fundamentais na síntese dos polímeros de coordenação .....	16
1.2.4. MIL-101 .....	18
1.2.5. Propriedades e Aplicações .....	19
<b>1.3. Catálise</b> .....	<b>22</b>
1.3.1. Catálise Oxidativa .....	23
1.3.1.1. O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> como Oxidante na Catálise .....	24
1.3.1.2. Aniões Mono-substituídos como Catalisadores .....	27
1.3.1.3. Aniões do Tipo Sanduíche como Catalisadores .....	28
1.3.1.4. Catalisadores Suportados em Polímeros de Coordenação .....	29
<b>1.4. Processos de Dessulfurização Oxidativa (ODS)</b> .....	<b>30</b>
1.4.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos .....	31
1.4.2. Os Líquidos Iônicos nos Sistemas ODS .....	31
<b>1.5. Plano Geral</b> .....	<b>32</b>
<b>1.6. Referências</b> .....	<b>34</b>

Este capítulo tem como objetivo introduzir os principais tópicos abordados nesta dissertação, nomeadamente os polioxometalatos (POMs), as redes metalo-orgânicas ou polímeros de coordenação porosos (MOFs), usados como materiais suporte dos POMs, e a aplicação destes em sistemas catalíticos de dessulfurização oxidativa sob condições eco-sustentáveis, utilizando o peróxido de hidrogénio como oxidante e o líquido iónico como solvente.

## 1.1. Polioxometalatos

Os polioxometalatos são agregados de certos metais de transição e oxigénio pertencentes a uma classe de compostos que têm tido uma especial atenção nas últimas três décadas devido ao enorme número de aplicações possíveis.<sup>[1]</sup>

Os polioxometalatos podem ser divididos em duas classes principais, os isopolianiões ( $[M_xO_y]^{m-}$ ) e os heteropolianiões ( $[X_zM_xO_y]^{n-}$ ) ( $z \leq x$ ). Estas classes apresentam sempre na sua estrutura o elemento oxigénio e um elemento metálico M, que pode ser  $V^{5+}$ ,  $Mo^{6+}$ ,  $W^{6+}$  e menos frequentemente  $Nb^{5+}$  e  $Ta^{5+}$ . O elemento metálico é intitulado por átomo adenda conjuntamente com o seu oxigénio terminal e encontra-se no estado de oxidação mais elevado (configuração eletrónica  $d^0$ ). Por sua vez, a classe dos heteropolianiões, possui ainda incorporado mais um elemento, o heteroátomo primário X, que pode ser representado por mais de 65 elementos da tabela periódica de todos os grupos, à exceção dos gases nobres (Tabela 1.1). Este heteroátomo é essencial para completar a estrutura básica do heteropolianião, não podendo ser removido ou substituído quimicamente sem causar a destruição do anião. Para além do heteroátomo primário pode também existir um ou mais heteroátomos secundários que não são essenciais para a manutenção da estrutura do polioxometalato, podendo ser libertados da estrutura do heteropolianião, resultando numa sub-unidade polioxoaniónica estável.<sup>[2,3]</sup>

**Tabela 1.1-** Elementos que podem ser heteroátomos em heteropolianiões<sup>[3]</sup>

H																			
<i>Li</i> <sup>o</sup>	<i>Be</i>											<i>B</i>	<i>C</i>						
<i>Na</i>	<i>Mg</i>											<i>Al</i>	<i>Si</i>	<i>P</i>	<i>S</i>				
<i>K</i>	<i>Ca</i>		<i>Ti</i>	<i>V</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>	<i>Ga</i>	<i>Ge</i>	<i>As</i>	<i>Se</i>				
<i>Rb</i>	<i>Sr</i>	<i>Y</i>	<i>Zr</i>	<i>Nb</i>	<i>Mo</i>		<i>Ru</i>	<i>Rh</i>		<i>Ag</i>		<i>In</i>	<i>Sn</i>	<i>Sb</i>	<i>Te</i>	<i>I</i>			
<i>Cs</i>	<i>Ba</i>	<i>La</i>	<i>Hf</i>	<i>Ta</i>	<i>W</i>	<i>Re</i>	<i>Os</i>		<i>Pt</i>			<i>Tl</i>	<i>Pb</i>	<i>Bi</i>					
		<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>		<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	<i>Gd</i>	<i>Tb</i>		<i>Ho</i>	<i>Er</i>		<i>Yb</i>					
		<i>Th</i>		<i>U</i>	<i>Np</i>	<i>Pu</i>	<i>Am</i>	<i>Cm</i>		<i>Cf</i>									

<sup>o</sup> Os elementos em itálico foram apenas observados como heteroátomos secundários.

Os heteropolianiões são considerados uma espécie estável pois não sofrem polimerização após a sua formação, uma vez que a forte polarização dos oxigénios terminais em relação ao interior do heteropolianião (devido à ligação  $\pi$ ) provoca o fim de qualquer polimerização. Isto explica a existência de estruturas organizadas em unidades discretas em vez de matrizes sólidas insolúveis infinitas.<sup>[4,5]</sup>

A nomenclatura dos polioxometalatos adotada pela IUPAC resulta em nomes bastante extensos e difíceis de utilizar, sendo raramente empregue, apesar de se encontrar bem definida e descrever de forma completa a estrutura dos polioxometalatos. Devido à complexidade da nomenclatura IUPAC, a enunciação dos polioxometalatos é efetuada atendendo à natureza do heteroátomo primário, sendo este considerado o átomo central da estrutura, e aos átomos adenda e heteroátomos secundários constituintes.

Os heteropolianiões são compostos de coordenação.<sup>[6]</sup> A sua fórmula molecular, por convenção, apresenta inicialmente o heteroátomo primário, seguido do ião metálico M, também designado como átomo adenda, como é possível verificar pela seguinte fórmula geral relativa ao anião de Keggin  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ . No caso da existência de um heteroátomo secundário (M') este pode ser colocado na fórmula química após o ião metálico  $[XM_{11}M'O_{39}]^{(n+4-m)-}$ .

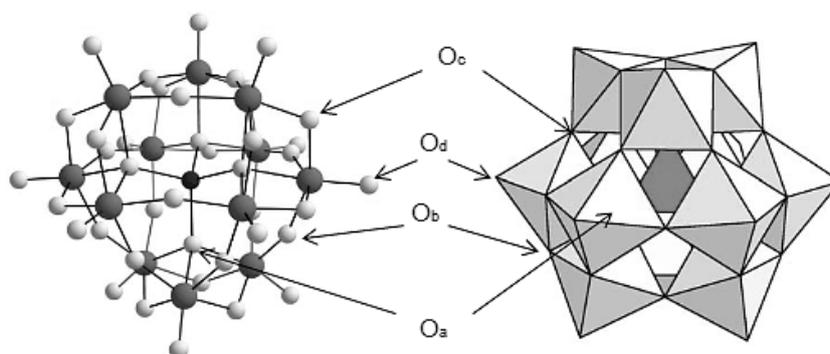
### 1.1.1. Anião de Keggin e derivados

Um dos pioneiros a tentar compreender a estrutura dos polioxometalatos foi Linus Pauling em 1929. Este propôs que o anião  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$  possuía uma estrutura formada por um grupo central  $XO_4$  rodeado por doze octaedros  $MO_6$  que partilhavam vértices entre si.<sup>[7]</sup> Em 1933 Keggin através da análise de um difratograma de raios-X de pós do ácido fosfotúngstico,  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 5H_2O$  mostrou que os heteropolianiões são espécies baseadas em unidades octaédricas  $MO_6$  que partilham arestas e vértices entre si.<sup>[8]</sup> A estrutura do anião de Keggin, que deve então o seu nome ao autor que fez a sua primeira caracterização estrutural, consiste num heteropolianião de fórmula geral  $\alpha-[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  ( $XM_{12}$ ), onde  $M = Mo^{6+}, W^{6+}$  e  $X = P^{5+}, As^{5+}, Ge^{4+}, Si^{4+}, B^{3+}, Fe^{3+}, Co^{2+}$ , entre outros, apresentando uma simetria tetraédrica (Figura 1.1). Os aniões de Keggin também podem conter mais que um tipo de átomo adenda, como por exemplo  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$ , chamando-se então heteropolianiões mistos. Este último, foi estudado no âmbito desta dissertação.

No anião Keggin o grupo central  $XO_4$  encontra-se rodeado por doze octaedros  $MO_6$ , reunidos em quatro grupos de três octaedros  $M_3O_{13}$  que partilham arestas entre si.<sup>[2]</sup> Cada grupo  $MO_6$  partilha três átomos de oxigénio dentro do mesmo grupo  $M_3O_{13}$  e

outros dois com octaedros de grupos  $M_3O_{13}$  vizinhos. Todos os átomos adenda M apresentam ainda um átomo de oxigênio terminal coordenado por uma ligação dupla. Como resultado, os oxigénios podem ser classificados de acordo com a posição que ocupam na estrutura do anião de Keggin (Figura 1.1):

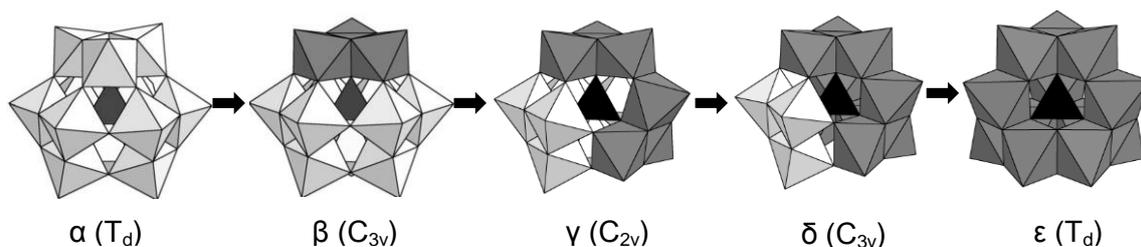
- $O_a$  – Oxigénio partilhado entre cada três octaedros do grupo  $M_3O_{13}$  e com o grupo  $XO_4$ ;
- $O_b$  – Oxigénio partilhado entre octaedros do mesmo grupo  $M_3O_{13}$ ;
- $O_c$  – Oxigénio partilhado entre octaedros de diferentes grupos  $M_3O_{13}$ ;
- $O_d$  – Oxigénio do grupo  $MO_6$  não partilhado (oxigénio terminal).



**Figura 1.1-** Representação estrutural do heteropolianião do tipo  $\alpha$ -Keggin, com os diferentes tipos de oxigénios presentes na estrutura dos polioxometalatos. Na representação da esquerda as esferas brancas representam os átomos de oxigénio, a esfera preta o heteroátomo primário central e as esferas cinzentas representam os íons metálicos, M, (átomos adenda, contendo um oxigénio terminal).

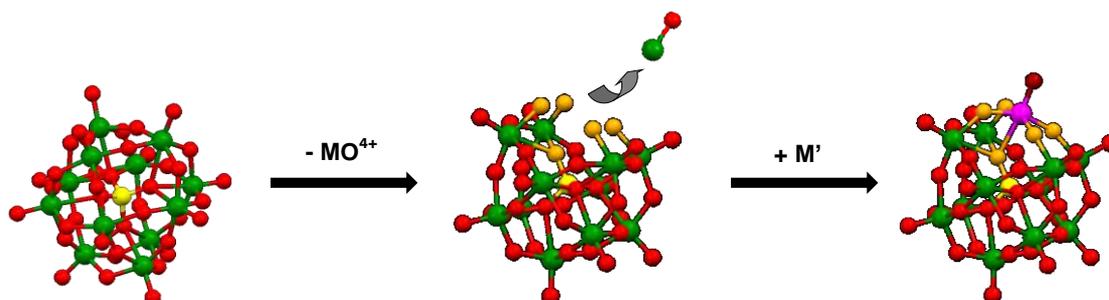
Ao contrário do que seria de esperar quando se visualiza a representação estrutural do anião Keggin, o íon metálico M não se encontra exatamente no centro do poliedro. Segundo Pope, os heteropolianíões podem ser distinguidos em duas categorias distintas, conforme a posição do íon metálico no poliedro. Os heteropolianíões cujo deslocamento do íon metálico é na direção de um oxigénio terminal designam-se por tipo I, enquanto nos do tipo II a deslocação é feita na direção de dois átomos de oxigénio em posição *cis*.<sup>[2]</sup> Os aniões de Keggin correspondem aos heteropolianíões do tipo I.

Apesar da fórmula isomérica  $\alpha$  do anião de Keggin ser a mais estável, na qual todos os centros metálicos são equivalentes, Baker and Figgis<sup>[9]</sup> propuseram que este anião pode apresentar mais quatro isómeros geométricos diferentes, além do  $\alpha$ , nomeadamente  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , os quais são formalmente obtidos por rotações sucessivas de  $60^\circ$  de cada um dos grupos  $M_3O_{13}$  (Figura 1.2). Apesar da existência destes cinco isómeros possíveis, o  $\alpha$  e  $\beta$  são os mais comuns na literatura como consequência da sua maior estabilidade.



**Figura 1.2**— Representações poliédricas das cinco rotações dos isómeros do anião de Keggin.

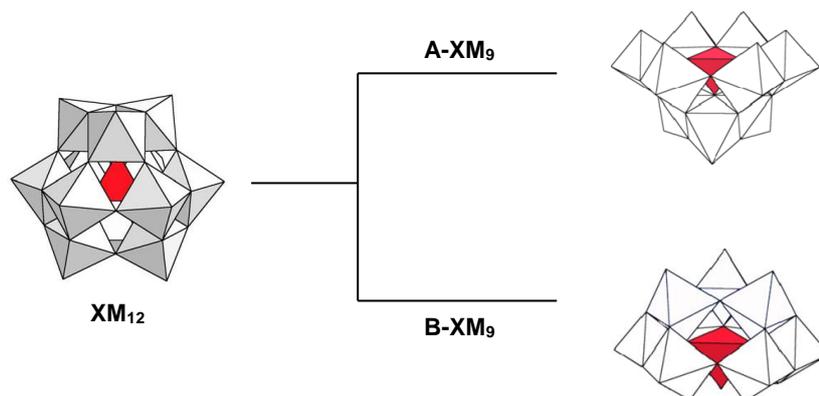
É possível obter-se diversas estruturas lacunares a partir do anião de Keggin, as quais se podem formar através da remoção de um ou mais grupos  $\text{MO}^{4+}$ , correspondente a um dos doze átomos adenda (M) com o seu oxigénio terminal (Figura 1.3).<sup>[5]</sup> São conhecidos diferentes polioxoaniões monolacunares, representados pela fórmula geral  $[\text{XM}_{11}\text{O}_{39}]^{(n+4)-}$  ( $\text{XM}_{11}$ ). Estes apresentam uma lacuna com cinco átomos de oxigénio potencialmente coordenantes, podendo reagir facilmente com catiões metálicos de forma tetra ou pentadentada do bloco *d* ou *p*, originando complexos do tipo 1:1  $[\text{XM}_{11}\text{M}'(\text{L})\text{O}_{39}]^{m-}$  ou 1:2  $[\text{M}'(\text{XM}_{11}\text{O}_{39})_2]^{n-}$ . Nos complexos com estequiometria 1:1 a esfera de coordenação do metal  $\text{M}'$  inserido na lacuna é concluída aquando da adição de um ligando monodentado L, geralmente,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$  ou uma amina (Figura 1.3c).<sup>[2]</sup> Neste trabalho as espécies monolacunares apresentam como ião metálico,  $\text{M} = \text{W}^{6+}$  e como heteroátomo primário,  $\text{X} = \text{P}^{5+}$ , designando-se ao longo da dissertação por  $\text{PW}_{11}$ . O catião metálico utilizado para dar origem ao complexo do tipo 1:1 foi o  $\text{Zn}^{2+}$ .



**Figura 1.3**- Representação poliédrica do (a) anião de Keggin, (b) anião lacunar e (c) anião mono-substituído.

Além das espécies monolacunares, também é possível obter estruturas trilacunares,  $[\text{XM}_9\text{O}_{34}]^{(n+6)-}$  ( $\text{XM}_9$ ), a partir do anião de Keggin, as quais se formam por remoção do grupo  $\text{M}_3\text{O}_6^{6+}$ . Este anião trilacunar pode ser de dois tipos distintos dependendo da localização dos fragmentos removidos. Se os elementos M forem removidos de grupos  $\text{M}_3\text{O}_{13}$  diferentes, a estrutura designa-se como tipo A- $\text{XW}_9$ . Mas

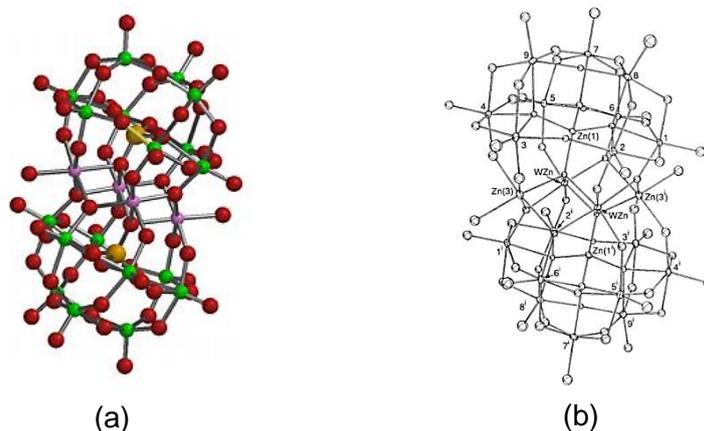
no caso de serem removidos do mesmo grupo  $M_3O_{13}$ , a estrutura designar-se-á de B- $XW_9$  (Figura 1.4).<sup>[10]</sup>



**Figura 1.4-** Estruturas trilacunares possíveis de obter a partir do isómero  $\alpha$  do anião de Keggin: Tipo A (base do tetraedro central exposta) e do tipo B (pico do tetraedro central exposto). Adaptado da Ref.<sup>[10]</sup>

Tal como nas espécies monolacunares, também neste tipo de estruturas é possível adicionar catiões metálicos nas lacunas, uma vez que possuem 6 ou 7 átomos de oxigénio potencialmente coordenantes. Assim, através da adição de catiões metálicos é possível originar diferentes complexos, nomeadamente, aniões tri-substituídos  $[XM_9(M'(H_2O))_3O_{37}]^{p-}$  e aniões do tipo sanduíche  $[(XM_9O_{34})_2M'_4(L)_2]^{n-}$ ,  $[(XM_9)_2M'_4]$  (Figura 1.5a). A estrutura molecular deste último baseia-se na coordenação de dois aniões de Keggin trilacunares  $XM_9$  a uma “cintura” de catiões metálicos. No caso dos aniões de Keggin trilacunares serem do tipo B- $XM_9$  a “cintura” de catiões conterá quatro catiões metálicos,<sup>[10]</sup> mas no caso do anião trilacunar ser do tipo A- $XM_9$  a “cintura” conterá três ou quatro catiões metálicos,  $[(XM_9O_{37})_2M'_3(L)]^{m-}$ , isto porque neste último caso haverá menos um oxigénio coordenante.<sup>[11]</sup> A formação destes complexos a partir dos aniões trilacunares do tipo A ou B está ainda dependente da natureza do heteroátomo primário.

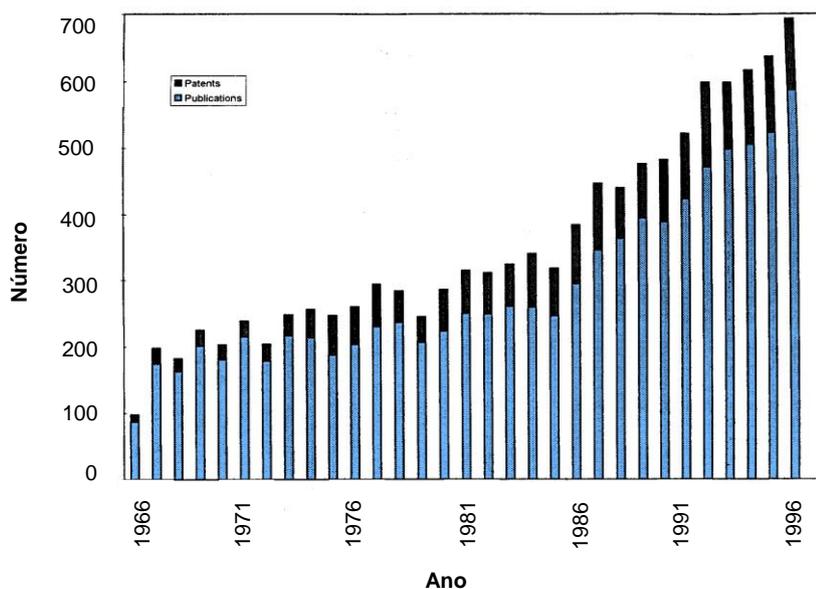
Devido há grande variedade estrutural de heteropolianiões mono-substituídos e do tipo sanduíche, existem casos onde o heteroátomo primário e secundário é o mesmo metal, como por exemplo,  $[WZnZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ , onde  $X = M = Zn^{2+}$  <sup>[12]</sup> (Figura 1.5b).



**Figura 1.5** – Estruturas de heteropolianiões do tipo sanduíche com (a) diferentes heteroátomos primários e secundários e (b) heteroátomos iguais,  $X=M=Zn^{2+}$ .<sup>[12]</sup>

### 1.1.2. Propriedades e Aplicações

Os polioxometalatos embora já numa fase avançada em termos de conhecimentos sobre as suas propriedades, continuam a atrair uma atenção significativa, continuando a crescer o número de publicações e patentes (Figura 1.6). As aplicações dos polioxometalatos estão centradas principalmente nas suas propriedades redox, resposta fotoquímica, carga iónica, condutividade e massa molecular. Sendo que a maioria das patentes e artigos científicos estão relacionados com aplicações dos heteropolianiões do tipo Keggin. Esta popularidade deve-se aos aniões de Keggin, como os fosfomolibdatos, fosfotungstatos, silicotungstatos e silicomolibdatos serem facilmente obtidos comercialmente, fazendo deles bons materiais de partida.<sup>[13]</sup>



**Figura 1.6** – Publicações e patentes dos polioxometalatos desde 1966. Fonte : *Chemical Abstracts*.

Os polioxometalatos possuem diversas propriedades, e consequentemente diversas aplicações. Os polioxometalatos em geral apresentam carga e tamanho relativamente grandes, podendo as suas massas molares atingirem valores de aproximadamente  $40000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>[5]</sup>

Os sais de heteropolianióes possuem uma energia de rede baixa, uma energia de solvatação do anião igualmente baixa, sendo a solubilidade destes determinada pela energia de solvatação do contra catião. Desta forma, os polioxometalatos ácidos são solúveis em solventes polares como água, éteres e ésteres. Os sais de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{NH}_4^+$  são solúveis em água, enquanto os sais de moléculas orgânicas como o tetra-*n*-butilamónio (TBA) são solúveis em solventes não aquosos mas insolúveis em água.<sup>[4]</sup>

A estabilidade térmica dos aniões de Keggin é bastante considerável, estando dependente do tipo de metal de transição presente na sua estrutura, além da natureza do contra catião, entre outros fatores.<sup>[14]</sup> Além disso, em geral os heteropolianióes são potenciais “armazenadores” de eletrões devido aos seus elementos fundamentais (átomos adenda) estarem geralmente no seu estado de oxidação mais elevado ( $d^0$ ).<sup>[2,4,5]</sup>

Os polioxometalatos apresentam várias áreas de aplicação, sendo uma das mais importantes a catálise. Estes compostos são largamente aplicados como catalisadores ácidos, devido a estes serem ácidos de Brønsted muito fortes, com valores de  $\text{pK}_a$  mais baixos do que o ácido sulfúrico.<sup>[15]</sup> Os polioxometalatos têm sido também aplicados como electrocatalisadores<sup>[16]</sup> e como catalisadores oxidativos. Esta última aplicação é apresentada em maior detalhe na secção 1.3.1. desta dissertação.

Outros importantes campos de aplicação dos polioxometalatos são a utilização destes no revestimento de superfícies metálicas, devido possuírem propriedades como baixa toxicidade, serem aceitadores de eletrões sem grandes mudanças estruturais e formarem sais insolúveis com grandes catiões.<sup>[13]</sup> Também na medicina os polioxometalatos têm sido aplicados, devido às suas propriedades anti-víricas e anti-tumorais *in vivo* e *in vitro* contra o VIH, RSV e diversos vírus relacionados com a leucemia e herpes. Uma terceira área dentro da medicina para a atividade dos polioxometalatos foi demonstrada mais recentemente, onde a combinação destes com o antibiótico  $\beta$ -lactam aumentou a eficácia contra bactérias resistentes.<sup>[17]</sup>

Para além das aplicações dos polioxometalatos já mencionadas, estes também podem ser aplicados em eletroquímica, eletrofotografia para produção de imagens, em membranas utilizadas em elétrodos seletivos para por exemplo deteção de gases, entre outras aplicações.<sup>[13,18]</sup>

## 1.2. Polímeros de Coordenação Porosos

O termo “polímero de coordenação” foi usado pela primeira vez por Bailar<sup>[19]</sup> em 1964, quando comparou polímeros orgânicos com compostos inorgânicos, considerados também espécies poliméricas. Aquando da comparação Bailar estabeleceu determinadas regras para a construção e propriedades de novas espécies envolvendo iões metálicos e ligandos orgânicos.<sup>[20]</sup>

Os polímeros “comuns” e os polímeros de coordenação possuem diferenças bem definidas. Uma das diferenças consiste nas várias ligações que os constituem. Enquanto os polímeros são definidos por moléculas com elevado peso molecular formadas a partir da repetição de unidades monoméricas unidas por ligações covalentes, os polímeros de coordenação são constituídos por estruturas infinitas formadas por iões metálicos interligados por ligandos orgânicos através de ligações de coordenação.<sup>[20]</sup>

Os polímeros de coordenação possuem uma importante posição na área dos materiais porosos, tendo adicionado uma nova categoria à classificação convencional que até aos anos 90 era ocupada basicamente por dois tipos de materiais porosos, nomeadamente os materiais inorgânicos (por exemplo, aluminosilicatos e aluminofosfatos) e materiais à base de carbono (Figura 1.7).<sup>[21]</sup> Num nível fundamental, os “polímeros de coordenação”, “redes de coordenação” ou “redes metalo-orgânicas”, resumem a beleza das estruturas químicas e o poder de combinar a química orgânica com a química inorgânica, duas disciplinas muitas vezes consideradas tão díspares.<sup>[22]</sup>

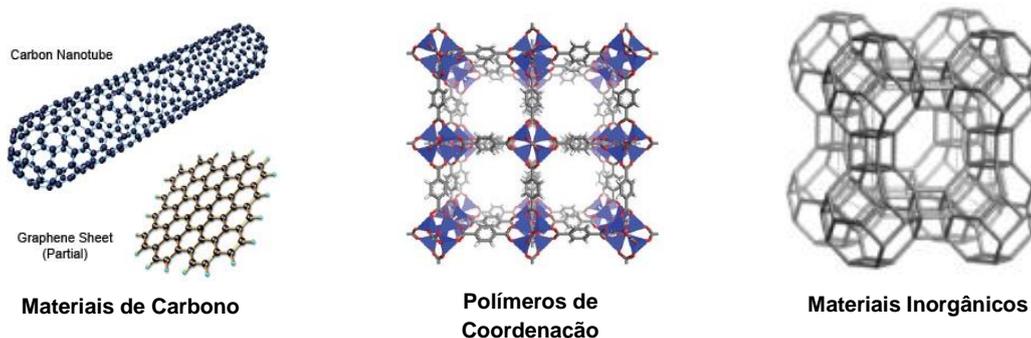
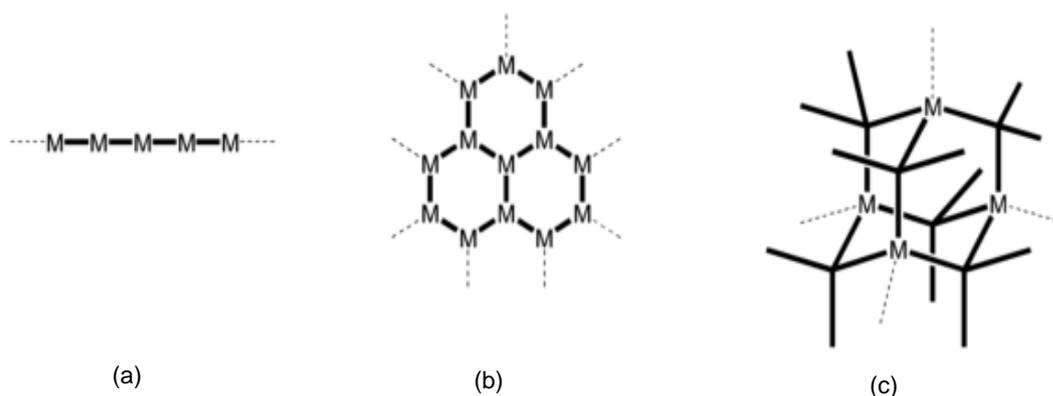


Figura 1.7- Classes dos materiais porosos. Adaptado da Ref.<sup>[21]</sup>

A denominação “MOF” surgiu em 1995 por Yaghi *et al.*<sup>[23]</sup> e deriva da expressão em inglês “Metal-Organic Frameworks”. Esta denominação é mais específica que o termo geral “polímero de coordenação”. Segundo Yaghi, “o termo polímero de coordenação é bastante confuso e dúbio e simplesmente significa que a

ligação entre o metal e os monómeros do ligando faz-se através de ligações de coordenação, não tendo nenhuma consideração pela estrutura final ou morfologia”.<sup>[24]</sup>

Em suma, o termo polímero de coordenação é bastante amplo abrangendo então todas as estruturas baseadas em iões metálicos ligados por estruturas híbridas infinitas a ligandos orgânicos, usualmente contendo átomos de carbono. A auto-organização entre os reagentes de partida, pode resultar na construção de estruturas unidimensionais (cadeias), bidimensionais (camadas) ou tridimensionais (redes) (Figura 1.8).<sup>[25]</sup> Por sua vez, o termo MOF é mais apropriado para estruturas tridimensionais, sendo inapropriado para as restantes.<sup>[26]</sup> Os MOFs devem possuir alguns atributos que o seu próprio nome implica, como ligações fortes que lhes fornecem robustez, unidades de ligandos disponíveis para modificação por síntese orgânica e estruturas geometricamente bem definidas. Esta última propriedade implica que os sólidos devem possuir elevada cristalinidade, sendo este um importante critério para o estabelecimento preciso de uma relação propriedade-estrutura.<sup>[24]</sup> Até ao momento apenas uma desvantagem é conhecida nos MOFs, a sua fraca estabilidade térmica (limitada até ao intervalo de 350 a 400 °C, raramente mais (500 °C)).<sup>[27,28]</sup>



**Figura 1.8-** Representação de polímeros de coordenação (a) unidimensional (1D), (b) bidimensional (2D) e tridimensional (3D), adaptado da Ref.<sup>[28]</sup>

Os polímeros de coordenação contêm dois componentes principais, os ligandos e os centros metálicos. As importantes características destes últimos são o número e a orientação dos seus sítios de ligação (números de coordenação e geometrias de coordenação). As propriedades dos ligandos e centros metálicos usualmente permitem a determinação da função do futuro material, como a porosidade, tamanho do poro, superfície do poro e outras propriedades físicas.<sup>[29]</sup> Estes definem-se como reagentes de partida, a partir dos quais a estrutura principal do polímero de coordenação é construída (Figura 1.9). A arquitetura final destes materiais também depende de outros componentes auxiliares, como os contra iões e moléculas de solvente, além da compatibilidade de todos estes elementos referidos. Por tudo

isto, para os químicos, as sínteses dos polímeros de coordenação são muitas vezes vistas como “jogos de construção”.<sup>[27,28]</sup>

A maior parte dos arranjos dos componentes presentes nos polímeros de coordenação apenas existem no estado sólido, onde interagem através de ligações de coordenação, as quais podem ser tão ou mais fortes que ligações covalentes ( $50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).<sup>[30]</sup> Além das ligações de coordenação os componentes constituintes dos polímeros de coordenação também interagem através de ligações intermédias a fracas, tais como ligações de hidrogénio ( $15\text{-}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), interações  $\pi\text{-}\pi$  ( $5\text{-}10 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )<sup>[31]</sup> ou interações de Van der Waals em solução (Figura 1.9). Desta forma é possível esperar polímeros de coordenação estruturalmente flexíveis sob condições suaves, permitindo modular o tamanho dos poros reversivelmente dependendo de fatores externos.<sup>[32-34]</sup>

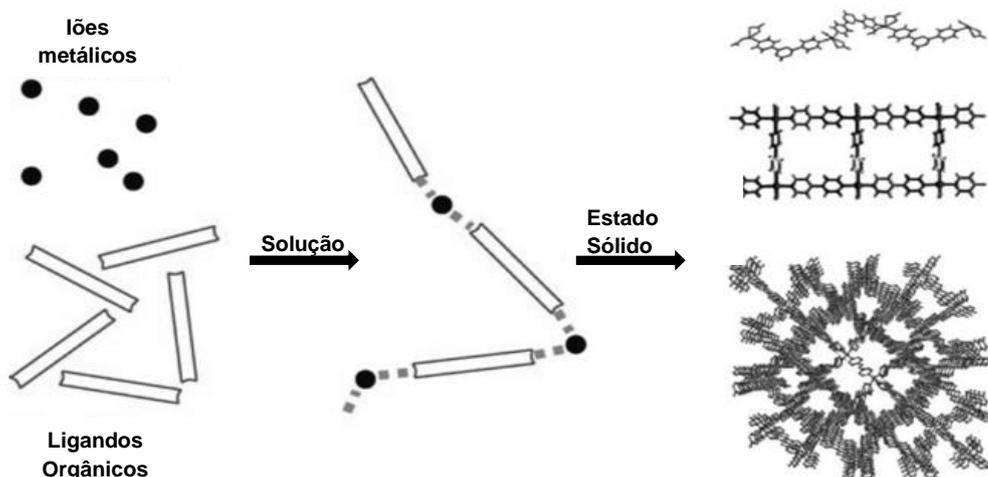


Figura 1.9-Formação dos polímeros de coordenação. Adaptado da Ref.<sup>[20]</sup>

### 1.2.1. Unidades de construção de polímeros de coordenação

Como referido anteriormente são quatro os componentes utilizados na construção dos polímeros de coordenação que influenciam de forma crucial a arquitetura, a topologia e as propriedades finais do material.<sup>[35]</sup>

#### - *íons metálicos*

Diferentes tipos de átomos metálicos têm sido estudados como centros metálicos ou conetores em polímeros de coordenação, entre os mais comuns, tem-se os metais de transição e lantanídeos. A escolha dos íons metálicos para a construção dos materiais, depende do seu tamanho, dureza/maciez, energia de estabilização do campo de ligando e das geometrias de coordenação. As geometrias de coordenação

influenciam a topologia final, bem como as potenciais propriedades do futuro material.<sup>[20,36]</sup>

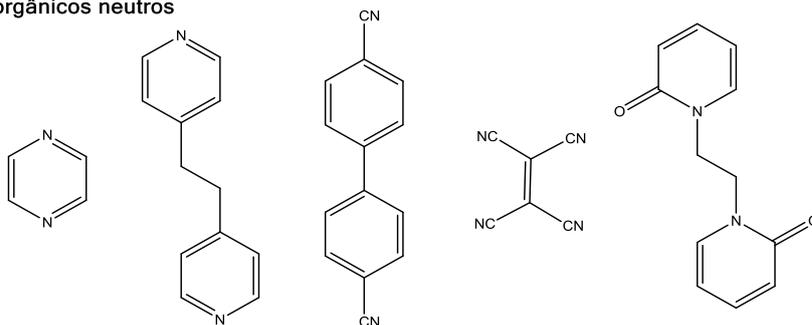
Os metais de transição são os mais utilizados na construção de polímeros de coordenação. Dependendo do metal e do estado de oxidação, os seus números de coordenação podem variar entre 2 e 7, dando origem a diversas geometrias, desde linear, a trigonal planar, em forma de T ou Y, tetraédrica, quadrado planar, piramidal planar, octaédrica, prisma trigonal, bipiramidal pentagonal ou bipiramidal trigonal e às suas correspondentes formas distorcidas. Por exemplo os iões  $\text{Ag}^{+}$ <sup>[30,37]</sup> e  $\text{Cu}^{+}$ <sup>[37,38]</sup> com configuração eletrónica  $d^{10}$ , são considerados mais “flexíveis”, possuindo variados números de coordenação e geometrias que dependem das condições da reação, como os solventes, contra iões e ligandos.<sup>[20,21]</sup>

Por sua vez, os lantanídeos possuem números de coordenação mais elevados, que podem variar entre 7 e 10, usufruindo de uma geometria de coordenação poliédrica, sendo assim úteis para a criação de topologias novas e invulgares.<sup>[21,39]</sup>

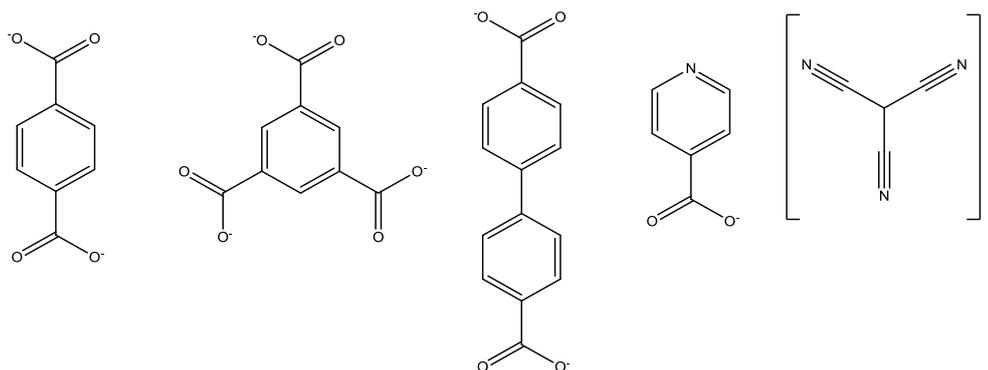
#### - *Ligandos Orgânicos*

Os ligandos orgânicos usualmente utilizados são aniônicos ou neutros, possuindo grupos funcionais tais como, ácidos carboxílicos, aminas, amidas, ésteres, sulfonatos, imidazolatos, grupos nitrilo ou uma combinação destes (Figura 1.10). Estes atuam como “pontes” de ligação entre dois ou mais iões metálicos. De forma a permitirem uma expansão infinita da estrutura, os ligandos orgânicos devem ser multidentados contendo pelo menos dois átomos dadores, geralmente azoto, oxigénio ou enxofre.<sup>[21,29,32]</sup> Os ligandos possuem um papel fundamental na formação de tipos particulares de polímeros de coordenação. Esta importância deve-se principalmente às suas propriedades inerentes e funcionalidades, tais como: possuir ou não rigidez, tamanho da cadeia, os seus ângulos de ligação, o seu volume, a presença de heteroátomos (ex: N, O, P ou S), anéis aromáticos e cadeias alquílicas. Além disso os ligandos podem ser também simétricos, possuir quiralidade ou não, combinando diferentes funcionalidades na mesma molécula.<sup>[35,39,40]</sup>

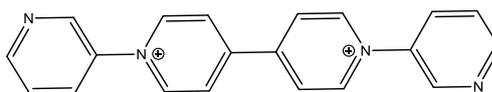
## a) Ligandos orgânicos neutros



## b) Ligandos orgânicos aniônicos



## c) Ligando orgânico catiónico



**Figura 1.10-** Exemplos de ligandos orgânicos usados em polímeros de coordenação.

- *Contra iões*

A carga é um importante fator na construção de polímeros de coordenação. Uma vez que usualmente são empregues ligandos neutros é necessário a utilização de contra iões de forma a contrabalançar as cargas positivas obtidas pela ligação dos ligandos neutros aos iões metálicos. Os contra iões além de poderem influenciar o ambiente do ião metálico (maior ou menor quantidade de contra iões coordenados) também podem influenciar toda a estrutura do material, uma vez que estão envolvidos nas interações fracas ou atuando como moléculas hóspede nos espaços vazios. Frequentemente são utilizados como contra iões, ligandos ou “hóspedes livres”, fontes aniônicas como aniões inorgânicos, tais como,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{N}_3^-$  e halogenetos. Uma importante característica destes aniões está relacionada com a sua capacidade para atuar como aceitador de pontes de hidrogénio entre os átomos de oxigénio e flúor e unidades de coordenação.<sup>[20,21,39]</sup>

### - Moléculas de Solvente

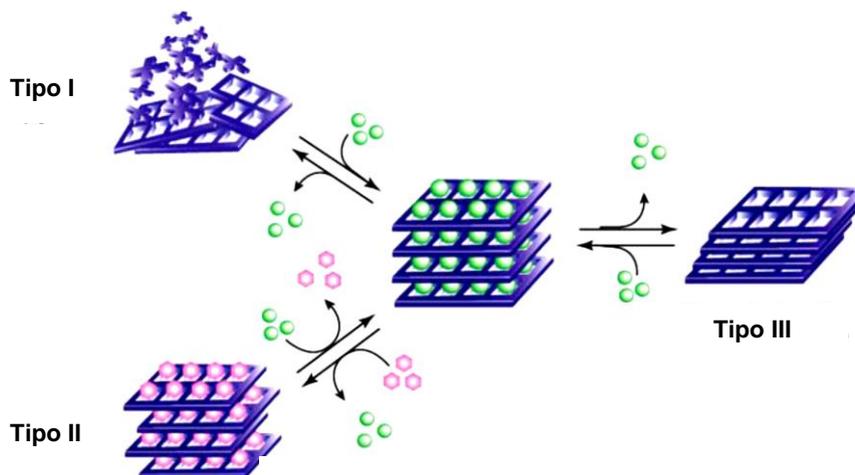
As moléculas de solvente têm um papel importante para regular a topologia de rede. Uma vez que por natureza não há formação de grandes espaços vazios, estes são ocupados pelas moléculas de solventes, também designadas por moléculas hóspede. A estrutura do polímero de coordenação é então controlada por um efeito modelo das moléculas hóspede. E como geralmente se utiliza solventes com pontos de ebulição baixos, estas são facilmente removidas dos poros aquando da formação da estrutura final e estabilização no estado sólido, formando assim espaços desocupados nos polímeros de coordenação. Tendo estas então um papel fundamental na construção de materiais altamente porosos.<sup>[20,39]</sup>

## 1.2.2. Porosidade nos Polímeros de Coordenação

Os polímeros de coordenação possuem estruturas altamente cristalinas, mas é sabido que espaços vazios nos cristais é algo que não é natural. Quando nestes materiais aparecem cavidades desocupadas, estas tendem a ser preenchidas por interpenetração ou por contra iões, moléculas de solvente ou moléculas orgânicas co-cristalizadas adicionais. Estas últimas podem ser consideradas como modelos ou templates determinando o tamanho e forma dos poros.<sup>[20]</sup>

Os materiais porosos podem ser divididos em três categorias: i) Polímeros de coordenação do tipo I ou primeira geração, “recuperação do colapso”, contêm cavidades e/ou canais. Estas estruturas perdem a cristalinidade após a remoção das moléculas hóspede (colapso), devido ao fecho forçado dos poros. A cristalinidade pode ser novamente obtida com a ajuda de solventes líquidos em processos de recristalização.<sup>[41–44]</sup> ii) Polímeros de coordenação do tipo II ou segunda geração, “transformação convidado-induzida”. Estes continuam com estruturas cristalinas e estáveis, possuindo mudanças estruturais na rede, induzidas pela troca simultânea de moléculas hóspede.<sup>[41,43,44]</sup> iii) Polímeros de coordenação do tipo III ou terceira geração, “reformação convidado-induzida”. Estes possuem estruturas dinâmicas e flexíveis. A remoção das moléculas-hóspede provoca mudanças estruturais na rede (Figura 1.11).<sup>[42,44,45]</sup>

A transformação que se dá durante a remoção das moléculas hóspede nos polímeros de coordenação do primeiro tipo é denominada como “transformação de cristal para amorfo” enquanto nos outros dois casos designa-se de “cristal para cristal”.<sup>[20,43]</sup>



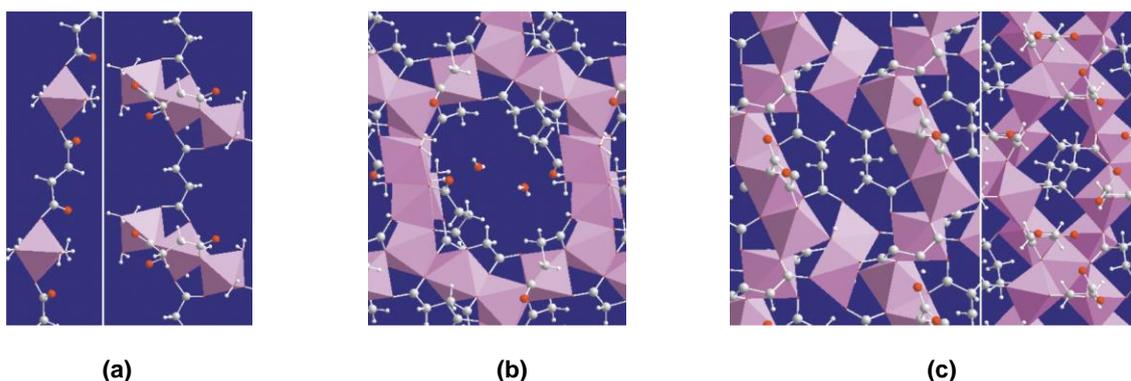
**Figura 1.11** – Classificação da porosidade dos polímeros de coordenação. Tipo I – “Recuperação do colapso”, Tipo II - “transformação convidado-induzida” e Tipo III - “reformação convidado-induzida”. Adaptado da Ref.<sup>[42]</sup>

### 1.2.3. Parâmetros fundamentais na síntese dos polímeros de coordenação

Os parâmetros químicos mais importantes na síntese destes materiais porosos são a temperatura, o pH (maioritariamente ácido) e os solventes. Pequenas variações destes parâmetros podem levar à formação de cristais com pouca qualidade, reduzindo os rendimentos ou provocando a formação de novas fases.<sup>[24,45]</sup>

#### - Temperatura

Um dos fatores que controla a determinação da topologia final do polímero de coordenação é a temperatura. É do conhecimento científico que moléculas orgânicas flexíveis adotam diferentes conformações sob diferentes condições, especialmente a temperaturas diferentes. Sendo portanto a temperatura de reação um fator importante que pode ser utilizado para a variação da topologia do material por controlo da conformação do ligando.<sup>[46]</sup> São vários os artigos na literatura que fundamentam esta afirmação através da obtenção de vários polímeros de coordenação com dimensionalidades diferentes a partir dos mesmos componentes iniciais, variando apenas a temperatura.<sup>[45–49]</sup> Um exemplo é o caso do succinato de cobalto (II),<sup>[48–52]</sup> no qual foram mantidas as condições reacionais iniciais tendo-se variado apenas a temperatura de síntese, desde a temperatura ambiente até aos 250 °C. Como resultado obteve-se sete sólidos diferentes. Em termos de dimensionalidades, até aos 100 °C as estruturas obtidas eram unidimensionais, tornando-se bidimensionais aos 150 °C e por fim tridimensionais a partir dos 190 °C até aos 250 °C (Figura 1.12).



**Figura 1.12** – As diferentes dimensionalidades formadas durante a reação, a) unidimensional (1D), b) bidimensional (2D) e c) tridimensional (3D). Adaptado da Ref.<sup>[49]</sup>

### - pH

De acordo com resultados da literatura, sabe-se que o efeito mais comum devido a mudanças de pH é a formação de diferentes dimensionalidades nas estruturas dos polímeros de coordenação.<sup>[53–56]</sup> Por exemplo, na reação do acetato de cobre (II) com o ácido benzóico e 4,4'-bpy numa mistura de metanol-água com pH = 5,5 - 6 formaram-se apenas complexos mononucleares (0D). Utilizando as mesmas condições reacionais e pH = 7,5 formou-se um polímero de coordenação unidimensional (1D)  $[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_4(\text{benzoato})_6(4,4'\text{-bpy})_{4,5}] \cdot (4,4'\text{-bpy}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$  e aumentando o pH para 8,0 obteve-se uma estrutura bidimensional (2D)  $[\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{benzoato})_4(4,4'\text{-bpy})_2]$ .<sup>[53]</sup>

### - Solventes

Os efeitos dos solventes têm sido demonstrados em muitos exemplos, mas são difíceis de interpretar, uma vez que os solventes podem atuar como ligandos ou moléculas hóspede, podendo participar também em interações fracas, como ligações de hidrogénio seja entre eles mesmos ou com as redes.<sup>[57]</sup> Os solventes assim como os anteriores parâmetros referidos, afetam a estrutura em rede dos polímeros de coordenação. O efeito dos solventes pode ser explicado em termos das suas diferenças de tamanho, forma e capacidade de coordenação.<sup>[58]</sup> Por vezes é necessário aumentar a solubilidade dos reagentes no solvente de forma a, por exemplo aumentar o conteúdo do complexo metálico no material final. Para isso pode-se utilizar mais que um solvente, podendo a mistura destes ser miscível ou imiscível (Figura 1.13).<sup>[58]</sup>

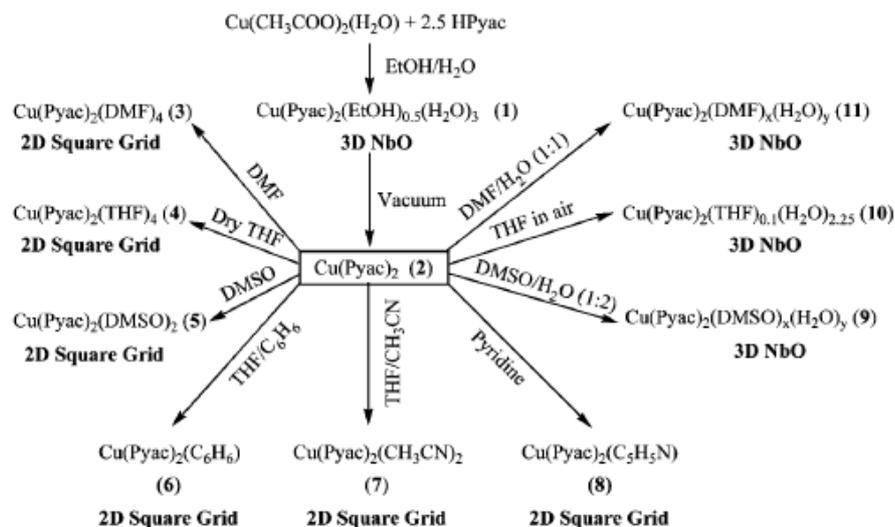


Figura 1.13- Sínteses com diferentes solventes e misturas de solventes e respetivas dimensionalidades obtidas.<sup>[57]</sup>

#### 1.2.4. MIL-101

O primeiro MIL-101 [MIL para *Materials of the Institut Lavoisier n°101*] foi descoberto pelo Férey *et al.*<sup>[59]</sup> e consiste num polímero de coordenação mesoporoso de tereftalato de crómio (III), MIL-101(Cr), com a fórmula  $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{O}_2\text{C})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(CO}_2\text{)}]_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$  (onde  $n$  é  $\sim 25$ ). Este polímero é constituído por aniões tereftalato e trímeros inorgânicos que consistem em três átomos de crómio num ambiente de coordenação octaédrico. Cada centro metálico de crómio está ligado a quatro átomos de oxigénio dos ligandos bidentados dicarboxilatos, um átomo  $\mu_3\text{O}$  e um átomo de oxigénio da água terminal ou grupo flúor (Figura 1.14). Os octaedros estão ligados através do átomo de  $\mu_3\text{O}$  para formar as unidades de construção ou *clusters* triméricos. Os quatro vértices deste super tetraedro (ST) são ocupados pelos trímeros e os ligandos orgânicos estão localizados nas seis arestas do ST. A conexão entre o ST foi estabelecida através dos vértices para garantir uma rede tridimensional (3D) com estrutura cristalina rígida zeolítica (tipo MTN).<sup>[59,60]</sup>

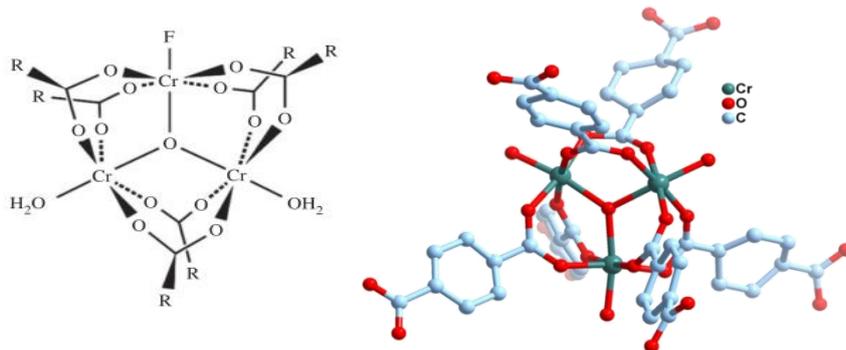


Figura 1.14 – Representação estrutural do MIL-101 (Cr).

Este polímero de coordenação possui como referido super tetraedros (ST) microporosos, os quais possuem um diâmetro com cerca de 0,8 nm. O resultante sólido com estrutura porosa tridimensional possui dois tipos de gaiolas mesoporosas quase esféricas (2,9 e 3,4 nm) acessíveis através de janelas hexagonais e pentagonais, com diâmetros de 1,6 e 1,2 nm respetivamente (Figura 1.15). Possui também elevada área superficial (3200 - 3900 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e poros volumosos, cujo volume geralmente varia entre 1,4 e 2,1 m<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.<sup>[60]</sup>

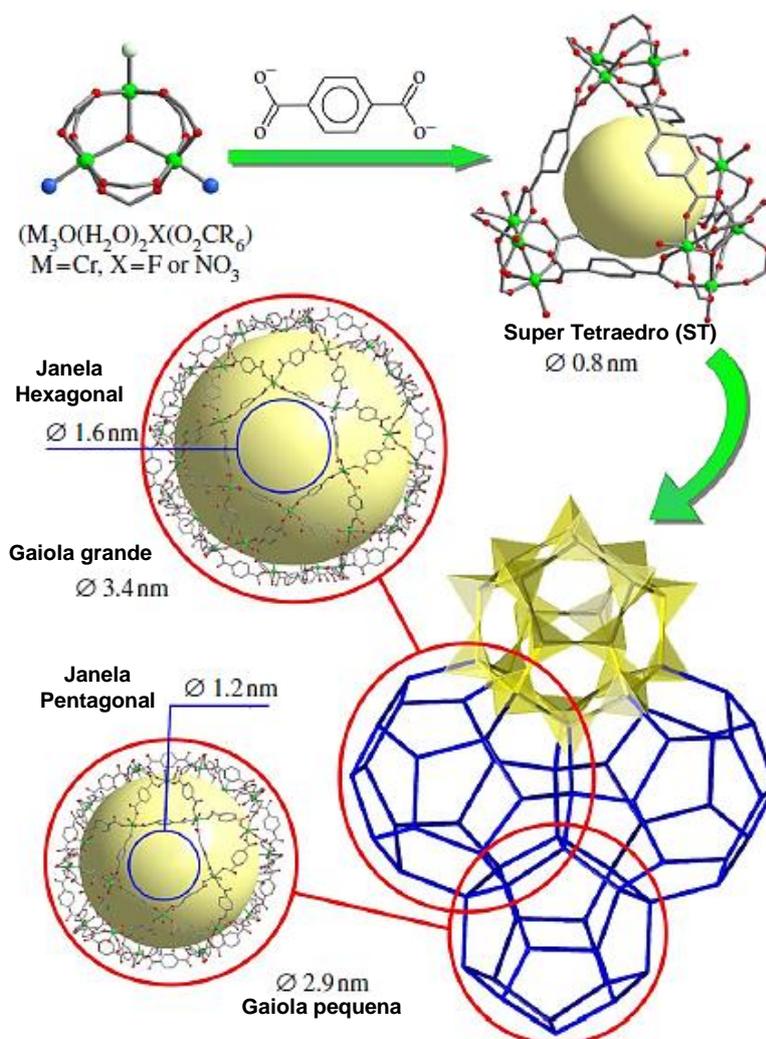


Figura 1.15 – Representação da estrutura do MIL-101. Adaptado da Ref.<sup>[60]</sup>

### 1.2.5. Propriedades e Aplicações

Os polímeros de coordenação desde a sua descoberta, têm atraído atenções de diferentes áreas da ciência, química, física e materiais, devido ao interesse destas em criar novos materiais com espaços de tamanho nanométrico. Portanto, o número

de publicações sobre estes materiais têm vindo a aumentar de forma gradual (Figura 1.16).<sup>[21]</sup>

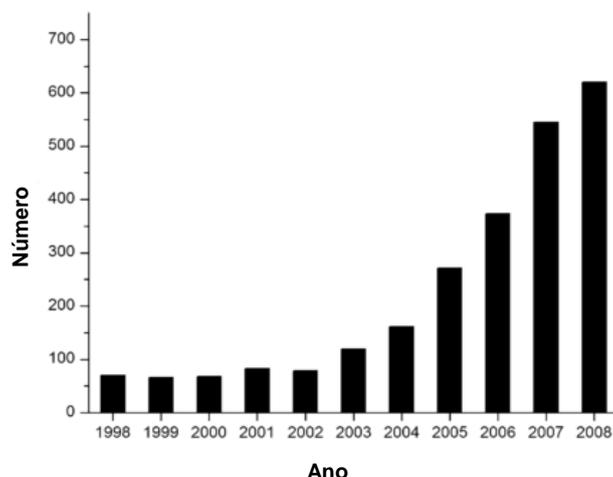


Figura 1.16 – Número de publicações sobre polímeros de coordenação na última década.<sup>[40]</sup>

Estes materiais apresentam propriedades químicas e físicas importantes que lhes conferem importantes aplicações, sendo de realçar algumas destas:<sup>[22,36,61]</sup>

i) *Elevada porosidade*. Sabendo-se que o tamanho dos poros nos polímeros de coordenação pode ser controlado, torna esta característica particularmente atrativa para a inserção de espécies, incluindo gases, líquidos, moléculas, nanopartículas inorgânicas e metais. A escolha apenas dependerá da aplicação e do tamanho da espécie que será inserida nos poros. Por exemplo, se o material tiver como objetivo a veiculação de fármacos ou o armazenamento, separação e adsorção de gases, os poros devem ser maiores para permitir um maior armazenamento, além disso o material também deve possuir elevada *área superficial* específica;

ii) *Grandes áreas superficiais internas que chegam até aos  $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$* . Esta propriedade proporciona que estes materiais sejam usados como reservatórios de elevadas quantidades de gases como o  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , etc. O primeiro caso de sucesso nesta área foi conseguido por Kitagawa<sup>[62]</sup> através da introdução de grandes quantidades de metano num polímero de coordenação. Recentemente, a síntese de polímeros de coordenação com grupos funcionais, tem recebido uma atenção considerável, uma vez que os grupos funcionais podem promover propriedades desejadas e permitir modificações pós-síntese. Por exemplo, a capacidade de adsorção de gases pelos polímeros de coordenação pode ser melhorada através de funcionalizações químicas dos poros com grupos funcionais que interajam fortemente com os gases adsorvidos.<sup>[61,63]</sup> Uma dessas funcionalizações dos polímeros de coordenação pode ser feita com aminas, as quais têm exibido boas

condições para aplicação na captura de dióxido de carbono.<sup>[61,64]</sup> Um exemplo, de um polímero de coordenação funcionalizado por grupos amina é o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) (Figura 1.17), também preparado e aplicado neste trabalho.

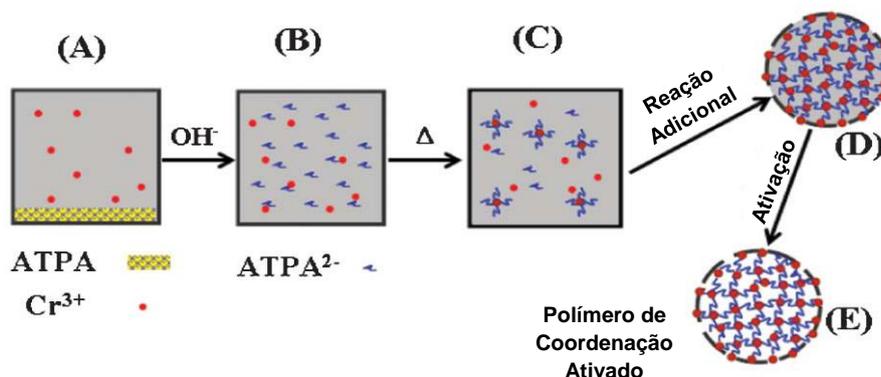


Figura 1.17- Ilustração da formação à nano escala de uma amina – funcionalizada MIL-101(Cr). Adaptado da Ref.<sup>[61]</sup>

iii) *Propriedades magnéticas*, como o ferromagnetismo, antiferromagnetismo, que derivam de trocas de interações cooperativas entre iões metálicos paramagnéticos ou radicais orgânicos através de entidades em ponte diamagnéticas. O comportamento magnético depende da natureza intrínseca do metal e do ligando, assim como da organização criada pela interação metal-ligando. Os estudos magnéticos nos polímeros de coordenação têm sido aplicados na área dos magnetos moleculares, sensores magnéticos e materiais multifuncionais.<sup>[40,45]</sup>

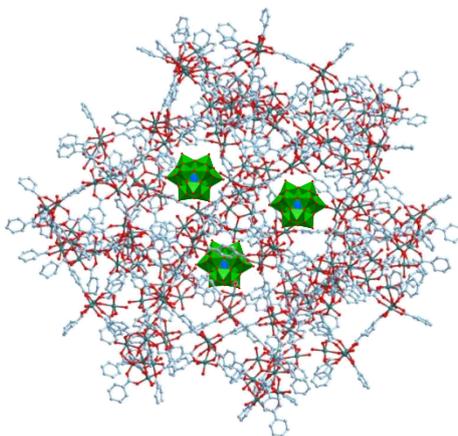
iv) *Condutividade*. Esta propriedade implica a mobilidade de espécies (condutividade iónica) ou a deslocalização (condutividade eletrónica).<sup>[20,45]</sup>

v) *Propriedades óticas*. Estas propriedades dizem respeito principalmente à luminescência. Isto deve-se à possibilidade dos polímeros de coordenação aceitarem muitos metais, nos quais se inclui os lantanídeos e metais de transição d<sup>10</sup> como o Zn<sup>2+</sup> e o Cd<sup>2+</sup>. Os ligandos policarboxilatos aromáticos<sup>[65,66]</sup> têm sido bastante usados na síntese de polímeros de coordenação luminescentes. Estes polímeros de coordenação luminescentes têm sido aplicados em áreas como sensores fluorescentes, sensores óticos, fotocatalise e imagens biomédicas.<sup>[20,45,67]</sup>

Para além das aplicações anteriormente apresentadas, outra importante aplicação dos polímeros de coordenação é na área da catálise, como catalisadores heterogéneos. A primeira menção ao uso de polímeros de coordenação na catálise heterogénea foi feita no início dos anos 90 por Fujita *et al.*<sup>[68]</sup>. Nesta aplicação os polímeros de coordenação podem ser vantajosos, devido, conterem poros largos, e possibilidade a possuírem centros metálicos que podem ser cataliticamente ativos. Alguns polímeros de coordenação não porosos também são conhecidos pelas suas

propriedades catalíticas, mas na catálise heterogénea é feito uso de polímeros de coordenação na forma cristalina. O seu uso em catálise heterogénea possui uma desvantagem devido à sua estabilidade em fase líquida, uma vez que não se devem degradar durante os ciclos catalíticos.<sup>[20,36]</sup>

Dentro da área da catálise, os polímeros de coordenação podem apresentar diferentes funções, como catalisadores heterogéneos, que incluem por exemplo, a heterogeneização por encapsulação de catalisadores homogéneos convencionais nas suas cavidades<sup>[69]</sup>; ou a incorporação de partículas nanométricas cataliticamente ativas que seriam instáveis de outra forma<sup>[69]</sup>; podem ainda favorecer a combinação da catálise com separação química<sup>[70]</sup> e a imobilização de catalisadores homogéneos nas próprias redes tridimensionais dos polímeros de coordenação<sup>[71]</sup>. Um exemplo de um polímero de coordenação que pode apresentar diferentes funcionalidades na área da catálise é o MIL-101 (apresentado no Subcapítulo 1.2.4). A presença de metais de coordenação insaturados permite o seu uso como ácido de Lewis e o mais importante é que permite pós-funcionalizações via *grafting* de espécies ativas. As cavidades zeotípicas de dois tamanhos diferentes, a porosidade e portanto propriedades de adsorção juntamente com a elevada estabilidade térmica e química fazem do MIL-101 um excelente suporte catalítico.<sup>[36,72]</sup> Um exemplo de abordagem pós-síntese, baseia-se na incorporação de polioxometalatos nas grandes cavidades do MIL-101, para posteriormente ser utilizado em catálise oxidativa.<sup>[71,73–76]</sup>



**Figura 1.18** – Estrutura porosa tridimensional do MIL-101 com polioxometalatos do tipo Keggin incorporados.

### 1.3. Catálise

O termo catálise deriva do grego e foi utilizado pela primeira vez em meados dos anos 30 do séc. XIX por Berzelius<sup>[77]</sup>. A catálise tem sido aplicada desde os primórdios da civilização em processos como a fermentação. Sendo um interessante exemplo da sua utilização a produção de ácido sulfúrico.<sup>[78]</sup>

A catálise é um fenómeno onde uma quantidade relativamente pequena de um composto estranho à estequiometria, o catalisador, promove a ocorrência de reações químicas sem ser consumido, favorecendo a formação de um produto específico. Portanto pequenas modificações na estrutura de um catalisador podem ter efeito ao nível dos produtos obtidos, promovendo a seletividade das reações. Sendo esta tanto maior quanto menor é a formação de produtos secundários.<sup>[79]</sup>

As reações quando são catalisadas são caracterizadas por possuírem, i) uma *velocidade de reação superior* promovendo um novo percurso reacional energeticamente mais favorável, devido à energia da reação catalisada ser muito inferior à energia de ativação da reação não catalisada ( $E_a$  (reação catalisada)  $\ll$   $E_a$  (reação não catalisada)); ii) uma *posição de equilíbrio que não é alterada* e iii) *formação de um produto específico* especialmente quando as reações são feitas a temperaturas e pressões baixas, provocando a redução de reações laterais ou secundárias, aumentando assim a seletividade. Também a energia de Gibbs padrão das reações catalisadas mantém-se inalterada comparativamente às reações não catalisadas. Industrialmente os processos catalíticos têm assim inúmeras vantagens devido fundamentalmente ao equilíbrio estabelecer-se em tempo razoável, quando na presença de um catalisador.<sup>[79,80]</sup>

Devido talvez à dificuldade de recuperar ou à própria decomposição durante a reação por alguns catalisadores homogéneos, o desenvolvimento de processos catalíticos heterogéneos tem vindo a despertar grande interesse, pois ao contrário dos catalisadores homogéneos, os catalisadores heterogéneos são fáceis de separar do meio reacional e logo possíveis de reutilizar. Apesar destas e outras vantagens comparativamente com os catalisadores homogéneos, os catalisadores heterogéneos possuem como desvantagem possuírem uma seletividade muito inferior e necessitam geralmente de pressões e temperaturas mais elevadas.<sup>[81]</sup> Assim, para minorar as limitações verificadas, novos catalisadores têm vindo a ser preparados por imobilização em suportes sólidos, combinando as características dos catalisadores homogéneos com as dos catalisadores heterogéneos, respetivamente a estabilidade e a facilidade de recuperação do meio reacional. Sendo um exemplo a incorporação dos polioxometalatos em polímeros de coordenação.

### 1.3.1. Catálise Oxidativa

O aumento da preocupação com problemas associados ao desenvolvimento sustentável e a necessidade urgente de tecnologias “verdes” contribuíram inevitavelmente para o desenvolvimento e disseminação de processos catalíticos,

principalmente os relacionados com transformações oxidativas.<sup>[82]</sup> Estas transformações são essenciais em química, a nível industrial e da química fina e estão presentes em inúmeras áreas de aplicação, desde a indústria petrolífera à farmacêutica, passando pela agroquímica.

Nestas reações, quer sejam em meio homogéneo como heterogéneo, existem requisitos básicos que um catalisador deve possuir para que possa funcionar adequadamente:<sup>[83]</sup>

- O catalisador deve permanecer estável em condições fortemente oxidantes;
- No caso da utilização de peróxido de hidrogénio, o catalisador não deve catalisar a sua dismutação em água e oxigénio;
- No caso de se utilizar oxigénio, o catalisador deve prevenir a auto-oxidação catalítica, não seletiva;
- A reciclagem do catalisador deve ser um processo simples e quantitativo.

Nos últimos anos, os polioxometalatos em particular os derivados de Keggin substituídos com metais de transição têm recebido uma especial atenção como catalisadores para oxidações de substratos orgânicos utilizando como oxidantes o  $\text{H}_2\text{O}_2$  e o oxigénio.<sup>[84]</sup> Os polioxometalatos podem ser utilizados tanto em meio homogéneo como heterogéneo e possuem características que fazem deles catalisadores eco-sustentáveis em muitos processos, uma vez que possuem um bom desempenho juntamente com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 1.3.1.1. O $\text{H}_2\text{O}_2$ como Oxidante na Catálise

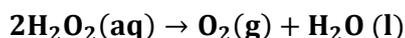
Na catálise oxidativa, a escolha do oxidante ideal deve ter em conta determinados requisitos: baixo custo, elevada seletividade, rapidez de reação, segurança ambiental do processo e elevada percentagem de oxigénio ativo. O teor em oxigénio ativo é calculado pela relação entre a massa de oxigénio que pode ser transferida para um substrato apropriado e a massa molar de oxidante.<sup>[85,86]</sup>

Existem vários dadores de oxigénio, possíveis de utilizar em catálise oxidativa, de entre os quais,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ <sup>[87]</sup>,  $\text{NO}_2$ <sup>[88]</sup>, terc-butil-hidroperóxido ( $\text{BuOOH}$ )<sup>[89]</sup>,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ <sup>[90]</sup> e agentes oxidantes sólidos<sup>[91]</sup>. Todos estes oxidantes possuem percentagens de oxigénio ativo diferentes. Podendo alguns dos diferentes produtos obtidos serem indesejáveis. De entre todos os oxidantes existentes, o oxigénio molecular é o mais atraente para reações de oxidação em geral, possuindo 100% de

oxigénio ativo. No entanto apesar das suas características amigas do ambiente, o uso do oxigénio pode ser difícil de controlar, resultando em baixa seletividade. Após o oxigénio, o oxidante mais atrativo é o peróxido de hidrogénio, sendo este o oxidante preferencialmente utilizado em sistemas catalisados por polioxometalatos.<sup>[92,93]</sup>

O  $\text{H}_2\text{O}_2$  é considerado um oxidante “amigo do ambiente” e consegue oxidar os compostos orgânicos com uma eficiência atômica de 47% e produz como único subproduto a água. Devido às suas propriedades é particularmente útil em reações de oxidação em fase líquida na indústria petrolífera, agroquímica, farmacêutica e materiais eletrónicos.<sup>[92,93]</sup>

O peróxido de hidrogénio usualmente comercializado em soluções aquosas é termodinamicamente instável, decompondo-se lentamente em água e oxigénio (Equação 1.1). Um catalisador adequado não deve catalisar a decomposição do peróxido de hidrogénio, nem se degradar na presença dele. Devido à instabilidade do peróxido de hidrogénio, a qual depende de fatores, como a temperatura, o pH e a presença de impurezas como iões metálicos, óxidos ou hidróxidos metálicos, o oxidante deve ser manuseado corretamente para evitar a sua decomposição e consequente formação de gases e calor.<sup>[94,95]</sup>



Equação 1.1

Este oxidante possui também como vantagem a sua baixa reatividade intrínseca, podendo assim ser ativado seletivamente para realizar uma determinada reação de oxidação. Para tirar total partido do seu poder oxidante, é necessário ativar a função peróxido. O aumento da reatividade pode ser feito por três métodos distintos.<sup>[95]</sup>

- Reação do  $\text{H}_2\text{O}_2$  com complexos metálicos contendo  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{W}^{6+}$  (centros  $d^0$ ) ou  $\text{Pd}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$  (centros  $d^8$ ), originando grupos peroxo ou hidroperoxo coordenados, em que a ligação peroxídica (O-O) permanece intacta;
- Formação de complexos oxometálicos altamente reativos, através da utilização do  $\text{H}_2\text{O}_2$  como dador de oxigénios a metais, como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ru}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- Através da decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e formação de radicais  $\text{OH}^\cdot$ , na presença de alguns metais como, por exemplo,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{3+}$ .

A oxidação de um substrato com  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por complexos metálicos pode ocorrer por determinados mecanismos homolíticos, heterolíticos ou por ambos, dependendo do complexo de metal de transição e em menor extensão das condições reacionais. Em qualquer dos casos há transferência do oxigénio do oxidante para o substrato.<sup>[85,96]</sup>

Os processos de oxidação de substratos orgânicos com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalisados por metais de transição, como  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ , que ocorrem por via homolítica envolvem a formação de radicais livres como intermediários, sendo então estes processos considerados mecanisticamente complexos, difíceis de controlar e geralmente não seletivos.<sup>[85]</sup>

Por sua vez, nas reações de oxidação por via heterolítica, os metais de transição que catalisam a oxidação de substratos orgânicos na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$  são usualmente o  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  ou  $\text{W}^{6+}$ . Estes metais promovem a quebra heterolítica da ligação peróxido O-O e o substrato normalmente recebe o oxigénio na esfera de coordenação do complexo metálico. Ao contrário do mecanismo anterior, os mecanismos heterolíticos não envolvem a alteração do estado de oxidação do metal, além disso não ocorre a formação de radicais, sendo então este processo mais seletivo.<sup>[85,97]</sup>

Há vários processos de oxidação de substratos orgânicos com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , catalisados por metais de transição que ocorrem por ambos os métodos. Estes processos podem depender do tipo de ligando coordenado ao metal de transição do catalisador, da existência de posições de coordenação livres, ou da natureza do substrato. Nos mecanismos heterolíticos há uma interação entre o catalisador e o oxidante, formando-se um catalisador ativo intermédio, podendo ser uma espécie oxo, peroxo ou hidroperoxo, que posteriormente oxidam o substrato (Equações 1.2 e 1.3).



Nos processos de oxidação este mecanismo pode ser observado quando se utiliza como catalisadores polioxotungstatos e co-catalisador líquido iónico na presença do oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Neste sistema há formação de espécies ativas, que ocorrem através do ataque nucleófilo do oxidante às ligações terminais  $\text{W}^{6+}=\text{O}$  do polioxometalato, que geram espécies peroxo ou hidroperoxo.<sup>[74,98]</sup>

No caso de os polioxometalatos serem espécies mono-substituídas por metais de transição, o mecanismo da reação dependerá da natureza do oxidante e do metal de transição. Podendo a ativação do peróxido de hidrogénio ocorrer simultaneamente

no átomo adenda como no heteroátomo secundário, por qualquer um dos métodos acima referenciados.<sup>[96]</sup>

### 1.3.1.2. Aniões Mono-substituídos como Catalisadores

O uso de polioxometalatos em processos catalíticos em meio homogéneo e heterogéneo estão bem documentados, tendo sido apresentado o primeiro artigo de revisão na área por Matveev e Kozhevnikov<sup>[99,100]</sup>.<sup>[86,101]</sup> Atualmente a maioria dos estudos publicados utilizando polioxometalatos como catalisadores, recorre ao uso de oxidantes dadores de átomos de oxigénio denominados como oxidantes “amigos do ambiente”, como é o caso do peróxido de hidrogénio e o oxigénio molecular.<sup>[83,86,92,98,102–104]</sup>

Um número considerável de reações utilizando aniões mono-substituídos como catalisadores têm sido amplamente estudadas. Os aniões mono-substituídos com a fórmula  $[XM_{11}M'O_{39}]^{(n+4-m)-}$ , onde X = P ou Si, M = Mo ou W e M' = Co, Fe, Cr, Ni ou Ru são uns dos mais aplicados em catálise em meio homogéneo. Como a solubilidade é um requisito para a catálise homogénea e a dos polioxometalatos pode ser ajustada de acordo com a escolha dos contra catiões apropriados, vários solventes e misturas de solventes têm sido testadas nestes sistemas catalíticos. Além disso, vários oxidantes e uma ampla gama de substratos têm sido aplicados também nestes sistemas, levando a um grande número de produtos oxidados.<sup>[86]</sup>

Os primeiros resultados de catálise oxidativa, utilizando aniões mono-substituídos por metais de transição foram publicados por Hill e Brown<sup>[105]</sup> em 1986. Nestes estudos, utilizaram polioxotungstatos mono-substituídos com cobalto e manganésio, nos quais se verificou que ocorria inicialmente uma transferência de oxigénio do oxidante para o polioxotungstato, formando-se assim um peroxocomplexo ativado, seguindo-se posteriormente a transferência de oxigénio deste para o substrato orgânico.<sup>[105]</sup> Depois do trabalho publicado por Hill e Brown, seguiram-se diversas publicações, entre as quais as de Lyons e Ellis<sup>[106]</sup>, Bressan e seus colaboradores<sup>[107]</sup> e de Mizuno e seus colaboradores<sup>[108]</sup>. Este último estudou a atividade catalítica de diferentes heteropolianiões mono-substituídos  $[PW_{11}M'(H_2O)O_{39}]^{m-}$  com M' = Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>+</sup> e Ni<sup>2+</sup> na presença de oxigénio molecular como oxidante. As melhores atividades dos aniões mono-substituídos verificavam-se na seguinte ordem, Co (mais ativo) >> Mn >> Fe > Cu >> Ni (menos ativo). A atividade dos aniões mono-substituídos por cobalto mostrou estar também dependente do solvente. Entre os solventes estudados, a atividade do catalisador

diminuiu na seguinte ordem, clorofórmio > diclorometano > 1,2-diclorometano > acetonitrilo > N,N – dimetilformamida > dimetilsulfóxido (menor atividade).<sup>[86,108]</sup>

Muito trabalho, tem sido feito na área da catálise oxidativa, utilizando peróxido de hidrogénio como oxidante e polioxometalatos como catalisadores. Kuznetsova *et al.*<sup>[109]</sup> estudou a decomposição do peróxido de hidrogénio catalisada por polioxotungstatos mono-substituídos por metais de transição, em solução de acetonitrilo, tendo-os dividido em três grupos: a) os que decompõem rapidamente o peróxido de hidrogénio ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Ru}^{4+}$ ), b) os que apresentam valores de decomposição moderada ( $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ) e c) os que apresentam muito pouca decomposição do peróxido de hidrogénio ( $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ti}^{4+}$ ).<sup>[109,110]</sup>

A atividade catalítica dos polioxometalatos mono-substituídos é fortemente influenciada pela natureza do metal de transição substituinte, bem como também pelo heteroátomo primário, átomos adenda, e pela natureza do contra catião.<sup>[96,109,111,112]</sup>

### 1.3.1.3. Aniões do Tipo Sanduíche como Catalisadores

Os aniões do tipo sanduíche como catalisadores ainda não foram estudados de forma tão extensa como os catalisadores de aniões mono-substituídos; no entanto, alguns exemplos de sucesso podem ser encontrados na literatura.<sup>[73,83,113]</sup> Os polioxometalatos do tipo sanduíche utilizados em catálise oxidativa possuem a seguinte fórmula geral  $[\text{M}'_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{m-}$  e  $[\text{WMM}'_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{m-}$  (Figura 1.5).<sup>[86]</sup>

O primeiro anião do tipo sanduíche utilizado em catálise foi reportado por Khenkin e Hill<sup>[114]</sup> e possuía a fórmula geral  $[\text{Fe}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ . Este anião demonstrou num sistema homogéneo, usando-se como solvente acetonitrilo, conseguir oxidar diferentes alcenos de forma mais seletiva comparativamente com outros aniões com o mesmo metal de transição, tendo apresentado também decompor em pouca extensão o peróxido de hidrogénio.<sup>[86,114]</sup>

O segundo composto do tipo sanduíche,  $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ , foi sintetizado e aplicado como catalisador oxidativo por Neumann e Gara.<sup>[115]</sup> A atividade dos compostos de manganésio nos aniões do tipo sanduíche é considerada única. Sendo que este composto apresentou melhores resultados catalíticos num sistema bifásico, e baixa decomposição do peróxido de hidrogénio comparativamente com o anião apresentado por Khenkin e Hill.<sup>[97,115,116]</sup> O mecanismo de reação foi também investigado usando o derivado de ródio  $[\text{WZnRh}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ , cuja atividade catalítica foi similar à do composto de manganésio.<sup>[117]</sup> Para além destes dois compostos estudaram-se os aniões com a mesma fórmula geral, mas com diferentes metais de transição  $\text{M}' = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$  e  $\text{Fe}$ , os quais demonstraram atividades

catalíticas inferiores. Mas noutros sistemas como na oxidação de álcoois, utilizando um sistema bifásico na presença de peróxido de hidrogénio, o derivado de zinco  $[\text{WZnZn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  demonstrou ser um catalisador estável, seletivo e possível de reciclar.<sup>[83,118]</sup>

As reações catalíticas que envolvem estes aniões como catalisadores, formam geralmente um peroxocomplexo como composto intermediário da reação.<sup>[83]</sup> A formação do composto intermediário dar-se-á através de uma molécula de peróxido de hidrogénio que se coordena ao metal M', adjacente a um átomo de W, substituindo a molécula de água existente, que é depois responsável pela formação do grupo peroxo.

Como o composto  $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  foi o que demonstrou melhores resultados, o uso deste, foi alargado a reações de oxidação com diferentes substratos orgânicos, nomeadamente, álcoois, álcoois alílicos, dienos, dióis, sulfitos e aminas secundárias.<sup>[83,119]</sup>

Neste trabalho estudar-se-á dois aniões do tipo sanduíche com fórmula geral  $[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$  e  $[\text{WZnZn}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$  em sistemas catalíticos homogéneos e bifásicos de oxidação de compostos derivados de DBT.

#### 1.3.1.4. Catalisadores Suportados em Polímeros de Coordenação

Nos últimos anos têm sido desenvolvidas estratégias em vários grupos de investigação para a imobilização de catalisadores homogéneos em suportes sólidos, devido há necessidade de recuperação e reciclagem destes catalisadores. Destes materiais espera-se que combinem as vantagens associadas à performance dos catalisadores homogéneos e a possibilidade de recuperação e reutilização dos sólidos. Além disso novas atividades e seletividades podem surgir devido ao efeito da incorporação das espécies ativas. Diferentes abordagens têm sido estudadas usando diversos suportes sólidos para imobilizar os catalisadores homogéneos via covalente, dativa ou por ligações electroestáticas.<sup>[71,76,103,120,121]</sup>

Existem diversos tipos de materiais que podem ser utilizados como suportes sólidos, incluindo sílica, alumina, titânia, materiais microporosos como zeólitos e polímeros de coordenação.<sup>[122]</sup> Entre os mais recentes estão os polímeros de coordenação. Estes compostos possuem estruturas com túneis e cavidades grandes, regulares e acessíveis, as quais podem atuar como reatores, uma vez que conseguem acomodar moléculas cataliticamente ativas. Um exemplo de sucesso bastante utilizado nesta área é o MIL-101.<sup>[59,103]</sup> Este tem sido utilizado recentemente como suporte sólido para a heterogeneização de polioxometalatos. A oportunidade de incorporar

polioxometalatos do tipo Keggin em MIL-101 resulta num meio atrativo para explorar a atividade catalítica destas espécies e abre uma oportunidade de criar novos sistemas catalíticos que transformem compostos baratos em produtos com interesse.<sup>[123]</sup>

Apenas alguns exemplos na literatura descrevem o uso de compósitos POM@MIL-101 como catalisadores em reações de oxidação, utilizando como oxidantes peróxido de hidrogénio e oxigénio molecular.<sup>[71,76,103,124–126]</sup> Mais recentemente, estes novos catalisadores POM@MIL-101 têm sido aplicados em sistemas de dessulfurização oxidativa.<sup>[71,74,75]</sup>

## 1.4. Processos de Dessulfurização Oxidativa (ODS)

A dessulfurização dos combustíveis é uma das principais preocupações a nível mundial devido à libertação de dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) aquando da combustão da gasolina e do gasóleo.<sup>[127]</sup> Este poluente atmosférico tem recebido especial atenção devido à severidade dos seus efeitos no ambiente, contribuindo para o aumento do aquecimento global e das chuvas ácidas.<sup>[128]</sup> De forma a diminuir a libertação de compostos de enxofre para o meio ambiente e assim prevenir o aumento da poluição atmosférica, vários países propuseram novas legislações ambientais, onde limitaram o teor de enxofre a 10 ppm (European directives 2003/17/EC and Directive 2012/33/EU).

O processo atualmente aplicado na indústria de refinamento do petróleo para remoção dos compostos de enxofre denomina-se por hidrodessulfurização (HDS). Este processo é altamente eficiente na remoção de tióis, sulfuretos e disulfuretos, mas pouco eficaz na remoção de dibenzotiofeno (DBT), 1-benzotiofeno (1-BT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Além disso, funciona sob condições severas tais como, elevadas temperaturas e pressões e enorme consumo de hidrogénio. Portanto, novos processos complementares têm vindo a ser investigados como é o caso da dessulfurização oxidativa (ODS).

No sistema ODS os compostos de enxofre, como o DBT e seus derivados, são facilmente oxidados às suas correspondentes sulfonas e/ou sulfóxidos sob condições suaves (baixas temperaturas e pressões e não requer hidrogénio). Os processos ODS normalmente funcionam em duas fases distintas: inicialmente ocorre a oxidação dos compostos de enxofre e seguidamente, os produtos oxidados são removidos por extração ou outro processo apropriado.<sup>[92]</sup> Atualmente os líquidos iónicos (LIs) têm sido aplicados eficazmente como solventes de extração dos produtos oxidados, substituindo assim solventes orgânicos voláteis e inflamáveis. A escolha do oxidante é um dos fatores chave para o sucesso do processo ODS, sendo o mais amplamente utilizado, o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

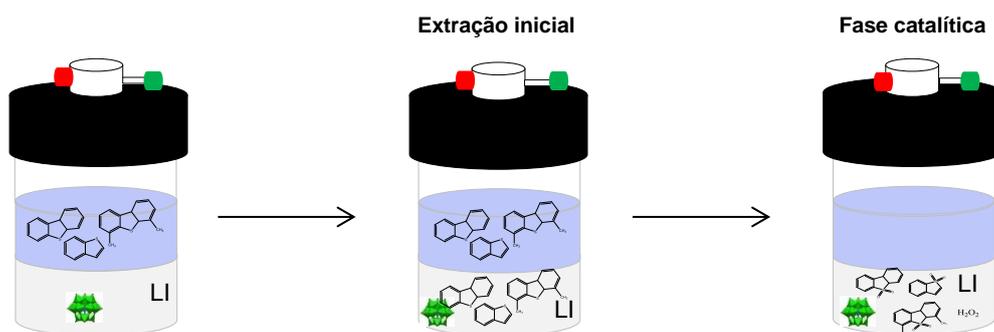
### 1.4.1. Propriedades dos Líquidos Iônicos

Muitos solventes encontram-se no topo da lista dos químicos mais prejudiciais ao ambiente, principalmente os solventes voláteis.<sup>[129]</sup> Uma alternativa aos solventes inflamáveis e voláteis são os líquidos iônicos, os quais foram primeiramente descritos em 1914 por Walden.<sup>[130]</sup> Os líquidos iônicos são empregues em inúmeras áreas da indústria química, incluindo lubrificantes, plásticos, solventes, síntese e catálise, vindo atualmente a demonstrar um papel de destaque em processos de extração seletiva de compostos de enxofre dos combustíveis.<sup>[102,129,131]</sup> São geralmente constituídos por sais derivados de catiões alquilamónios, fosfónios e imidazólios, possuindo como contra iões, aniões como  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ , e estruturas cristalinas iónicas-covalentes.<sup>[132,133]</sup> Como solventes, os líquidos iônicos possuem algumas vantagens comparativamente com solventes orgânicos convencionais, que fazem deles compatíveis ambientalmente: possuem a habilidade de dissolver diferentes materiais, inorgânicos, orgânicos e organometálicos; possuem elevada polaridade, sendo alternativas em processos de transferência de fase; são líquidos não coordenantes; não evaporam uma vez que possuem baixas pressões de vapor; são termicamente estáveis, até aproximadamente dos 300 °C, possuindo também estabilidade eletroquímica superior a outros solventes orgânicos; são imiscíveis com muitos solventes orgânicos; as suas propriedades podem ser alteradas através da modificação do catião ou anião; apresentam viscosidade relativamente baixa, sendo líquidos a temperaturas próximas da temperatura ambiente; são estáveis ao ar e facilmente recicláveis e sintetizados de forma simples através de reagentes acessíveis comercialmente.<sup>[129,131,132]</sup>

### 1.4.2. Os Líquidos Iônicos nos Sistemas ODS

Durante a última década a combinação do processo de ODS com os líquidos iônicos tem atraído muitas atenções, tendo sido a primeira referência ao uso de líquidos iônicos em ODS descrita por Lo *et al.*<sup>[127]</sup> em 1993. Em ODS a vantagem de combinar a oxidação química e a extração por líquidos iônicos, deve-se ao aumento do rendimento da dessulfurização comparativamente com uma extração meramente feita com líquidos iônicos, na qual não há oxidação dos compostos de enxofre.<sup>[102,134]</sup> Na ODS a extração dos compostos de enxofre, faz-se através de uma mudança de polaridade dos compostos, facilitando a separação dos compostos oxidados dos compostos ainda por oxidar. Assim, a polaridade do líquido iónico é um fator importante uma vez que os compostos oxidados, sulfonas e ou sulfóxidos, como são mais polares tendem a ir para a fase do líquido iónico, enquanto os compostos por

oxidar tendem a manter-se numa outra fase menos polar (Esquema 1.1). Embora existam outros solventes convencionais (acetonitrilo, metanol, diclorometano, dimetilformamida, entre outros) que possam ser utilizados como solventes de extração no processo de ODS, estes não são considerados sustentáveis devido à sua toxicidade, volatilidade e serem inflamáveis. Para além disso, os líquidos iónicos possuem melhores performances na extração de compostos de enxofre a partir dos combustíveis, que os restantes solventes.<sup>[74,102]</sup> Além da contribuição como solventes de extração, os líquidos iónicos também parecem apresentar uma função de co-catalisador<sup>[135]</sup>, no entanto, a sua utilização como solvente de extração é a sua contribuição mais importante no sistema ODS. Atualmente, em ODS existem vários estudos utilizando a combinação de peróxido de hidrogénio como oxidante, polioxometalatos como catalisadores e líquidos iónicos como solventes de extração, formando em alguns casos um sistema trifásico, onde o oxidante  $H_2O_2$  é imiscível com o líquido iónico.<sup>[74,102,136,137]</sup>



**Esquema 1.1** – Esquema representativo do sistema de dessulfurização oxidativa utilizando como catalisador homogéneo o polioxometalato, o líquido iónico como solvente extrator e o peróxido de hidrogénio como oxidante.

## 1.5. Plano Geral

Este trabalho apresenta três objetivos principais: Inicialmente sintetizaram-se e caracterizaram-se diferentes sais de TBA de polioxometalatos com diferentes estruturas derivadas do anião Keggin: mono-substituído  $[PW_{11}Zn(H_2O)O_{39}]^{5-}$ , do tipo sanduíche  $[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  e  $[WZnZn_2(H_2O)_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$ , e mistura de átomos adenda  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$ . Posteriormente, efetuaram-se estudos preliminares da atividade catalítica destes compostos como catalisadores homogéneos em solução de acetonitrilo para reações de oxidação de derivados de dibenzotiofeno. Os polioxotungstatos com melhores atividades catalíticas foram estudados em processos de dessulfurização oxidativa, utilizando-se óleo modelo e líquido iónico como solvente de extração.

Numa segunda fase do trabalho foram preparados polímeros de coordenação da família MIL-101, como o MIL-101(Cr), o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), para serem utilizados como suportes sólidos dos polioxotungstatos que apresentaram melhores atividades catalíticas em sistema homogéneo. Os novos compósitos preparados do tipo PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101, foram testados como catalisadores heterogéneos nos sistemas ODS e a sua recuperação e reutilização foi efetuada por vários ciclos de ODS. Estes materiais após a incorporação dos polioxotungstatos passaram a designar-se por materiais compósitos.

## 1.6. Referências

- [1] M. S. Balula, J. A. Gamelas, H. M. Carapuça, A. M. V. Cavaleiro, W. Schlindwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 619–628.
- [2] M. T. Pope., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates.*, Springer-Verlag, **1984**.
- [3] M. T. Pope, in *Compr. Coord. Chem.* (Ed.: Wilkinson), Pergamon Press, **1987**, p. 1023.
- [4] L. C. W. Baker, D. C. Glick, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 3–50.
- [5] J. Gamelas, A. Cavaleiro, I. Santos, M. S. Balula, *Bol. SPQ* **2004**, 45–51.
- [6] Y. P. Jeannin, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 51–76.
- [7] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2868–2880.
- [8] J. F. Keggin, *Nature* **1933**, 131, 908–909.
- [9] L. C. W. Baker, J. S. Figgis, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 3794–3797.
- [10] R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaillezb, *Inorg. Chem.* **1987**, 9, 3886–3896.
- [11] G. Herve, A. Teze, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2115–2117.
- [12] C. M. Tourne, G. F. Tourne, F. Zonnevijlleb, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **1991**, 3, 143–155.
- [13] D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359–388.
- [14] J. A. Gamelas, F. A. S. Couto, M. C. N. Trovão, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, J. P. Jesus, *Thermochim. Acta* **1999**, 326, 165–173.
- [15] N. Mizuno, M. Misono, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 199–218.
- [16] D. M. Fernandes, H. M. Carapuça, C. M. A. Brett, A. M. V Cavaleiro, *Thin Solid Films* **2010**, 518, 5881–5888.
- [17] J. T. Rhule, C. L. Hill, D. a. Judd, R. F. Schinazi, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 327–358.
- [18] T. Yamase, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 307–326.
- [19] J. C. Bailar, *J. Prep. Inorg. React.* **1964**, 1.
- [20] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2127–2157.
- [21] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 2334–75.
- [22] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673–4.

- [23] O. M. Yaghi, H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10401–10402.
- [24] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 3–14.
- [25] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley, Chichester, UK, **2009**.
- [26] K. Biradha, A. Ramanan, J. J. Vittal, *Cryst. Growth Des.* **2009**, *9*, 2969–2970.
- [27] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. – A Eur. J.* **2004**, *10*, 1373–1382.
- [28] S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, *32*, 276–288.
- [29] S. Qiu, G. Zhu, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2891–2911.
- [30] A. N. Khlobystov, A. J. Blake, N. R. Champness, D. A. Lemenovskii, A. G. Majouga, N. V Zyk, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *222*, 155–192.
- [31] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, *0*, 3885–3896.
- [32] C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 2781.
- [33] S. Kitagawa, S. Noro, in *Coord. Polym. Infin. Syst.* (Ed.: B.T. Meyer), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 231–261.
- [34] A. Morozan, F. Jaouen, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 9269.
- [35] K. M. Fromm, J. L. Sagué, L. Mirolo, *Macromol. Symp.* **2010**, *291-292*, 75–83.
- [36] V. I. Isaeva, L. M. Kustov, *Pet. Chem.* **2010**, *50*, 167–180.
- [37] M. Munakata, L. P. Wu, T. Kuroda-Sowa, *Adv. Inorg. Chem.* **1998**, *Volume 46*, 173–303.
- [38] S. Kitagawa, M. Munakata, *Trends Inorg. Chem.* **1993**, *3*, 437–462.
- [39] S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 240–279.
- [40] R. J. Kuppler, D. J. Timmons, Q.-R. Fang, J.-R. Li, T. a. Makal, M. D. Young, D. Yuan, D. Zhao, W. Zhuang, H.-C. Zhou, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 3042–3066.
- [41] K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, H.-C. Chang, T. Mizutani, *Chemistry* **2002**, *8*, 3586–600.
- [42] L. C. Tabares, J. a. R. Navarro, J. M. Salas, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 383–387.
- [43] S. Kitagawa, K. Uemura, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 109–119.

- [44] K. Uemura, S. Kitagawa, K. Fukui, K. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3817–28.
- [45] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191–214.
- [46] Y.-B. Dong, Y.-Y. Jiang, J. Li, J.-P. Ma, F.-L. Liu, B. Tang, R.-Q. Huang, S. R. Batten, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4520–4521.
- [47] F. Yu, B. Li, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 7025.
- [48] P. M. Forster, N. Stock, A. K. Cheetham, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 7608–11.
- [49] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem. Commun. (Camb)*. **2004**, *5*, 368–9.
- [50] C. Livage, C. Egger, M. Noguesb, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2743–2747.
- [51] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 1546–1550.
- [52] C. Livage, C. Egger, G. Férey, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 410–414.
- [53] L.-S. Long, *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1354.
- [54] F. Yu, X.-J. Kong, Y.-Y. Zheng, Y.-P. Ren, L.-S. Long, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Dalton Trans.* **2009**, 9503–9.
- [55] L. Pan, T. Frydel, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1271–83.
- [56] L. Pan, X. Huang, J. Li, Y. Wu, N. Zheng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2000**, *39*, 527–530.
- [57] B. Chen, F. R. Fronczek, A. W. Maverick, *Chem. Commun.* **2003**, *0*, 2166–2167.
- [58] J. Yang, G.-D. Li, J.-J. Cao, Q. Yue, G.-H. Li, J.-S. Chen, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 3248–61.
- [59] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science (80-. )*. **2005**, *309*, 2040–2.
- [60] N. V. Maksimchuk, O. V. Zalomaeva, I. Y. Skobelev, K. a. Kovalenko, V. P. Fedin, O. a. Kholdeeva, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *468*, 2017–2034.
- [61] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6417.
- [62] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, K. Seki, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1997**, *36*, 1725–1727.
- [63] R. Banerjee, H. Furukawa, D. Britt, C. Knobler, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3875–7.

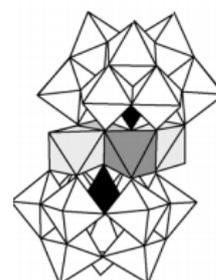
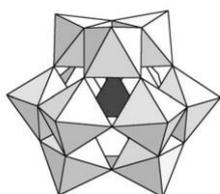
- [64] A. Modrow, D. Zargarani, R. Herges, N. Stock, *Dalt. Trans.* **2012**, 41, 8690–8696.
- [65] P. K. Lo, H. F. Sleiman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 4182–4183.
- [66] S. C. Jones, C. A. Bauer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12516–12517.
- [67] J. Sahu, M. Ahmad, P. K. Bharadwaj, *Cryst. Growth Des.* **2013**.
- [68] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151–1152.
- [69] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, T. E. Albrecht-Schmitt, *Chem. Commun.* **2006**, 0, 2563–2565.
- [70] A. L. Nuzhdin, D. N. Dybtsev, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 12958–12959.
- [71] X. Hu, Y. Lu, F. Dai, C. Liu, Y. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, 170, 36–44.
- [72] J. Juan-Alcañiz, E. V Ramos-Fernandez, U. Lafont, J. Gascon, F. Kapteijn, *J. Catal.* **2010**, 269, 229–241.
- [73] S. S. Balula, C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, I. C. M. S. Santos, L. Cunha-Silva, *Catal. Today* **2013**, 210, 142–148.
- [74] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Fuel Process. Technol.* **2013**.
- [75] S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. A. Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catal. Sci. Technology* **2013**, 3, 2404–2414.
- [76] C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, P. Silva, F. A. A. Paz, V. K. Saini, J. Pires, B. de Castro, S. S. Balula, L. Cunha-Silva, *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, 453, 316–326.
- [77] J. Berzelius, J. Bericht, in *Fortschritte Der Phys. Wissenschaften* (Ed.: Tubingen), **1836**, p. 15.
- [78] J. R. H. Ross, *Heterogeneous Catalysis: Fundamentals and Applications*, Elsevier Science Limited, **2011**.
- [79] C. Freire, Apontamentos de Química Inorgânica Aplicada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, **2010**.
- [80] A. C. E. M. de Sousa, Síntese e Aplicações Catalíticas Na Funcionalização de Alcanos de Novos Compostos Com Polioxometalatos e Catiões Orgânicos, Universidade de Aveiro, **2010**.
- [81] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, Wiley, New York, **2005**.

- [82] S. M. G. Pires, M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, S. L. H. Rebelo, M. M. Pereira, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *439–440*, 51–56.
- [83] R. Neumann, in *Transit. Met. Org. Synth.* (Eds.: M. Beller, C. Bolm), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, p. 331.
- [84] W. Adam, P. L. Alsters, R. Neumann, C. R. Saha-Möller, D. Seebach, A. K. Beck, R. Zhang, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8222–8231.
- [85] S. S. Balula, Polioxometalatos, Caracterização e Catalise Homogénea, Universidade de Aveiro, **2004**.
- [86] C. L. Hill, C. M. Prosser-McCartha, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 407–455.
- [87] S. Otsuki, T. Nonaka, W. H. Qian, A. Ishihara, T. Kabe, *Sekiyu Gakk* **1999**, *42*, 315–320.
- [88] P. S. Tam, J. R. Kittrell, J. W. Eldridge, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1990**, *29*, 321–324.
- [89] D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihara, T. Kabe, *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *253*, 91–99.
- [90] S. Liu, B. Wang, B. Cui, L. Sun, *Fuel* **2008**, *87*, 422–428.
- [91] P. De Filippis, M. Scarsella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 973–975.
- [92] R. Wang, G. Zhang, H. Zhao, *Catal. Today* **2010**, *149*, 117–121.
- [93] M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 107–108.
- [94] S. Wilson, *Chem. Ind.* **1994**, 255.
- [95] G. Strukul, *Catalytic Oxidations with Hydrogen Peroxide as Oxidant*, Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- [96] M. S. S. Balula, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *222*, 159–165.
- [97] W. R. Sanderson, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1289–1304.
- [98] N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Kamata, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1944–1956.
- [99] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *Russ. Chem. Rev.* **1982**, *51*, 1075.
- [100] I. V. Kozhevnikov, K. I. Matveev, *Appl. Catal. A Gen.* **1983**, *5*, 135.
- [101] C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *262*, 2–6.
- [102] J. Xu, S. Zhao, W. Chen, M. Wang, Y.-F. Song, *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18*, 4775–4781.

- [103] O. A. Kholdeeva, N. V. Maksimchuk, G. M. Maksimov, *Catal. Today* **2010**, *157*, 107–113.
- [104] A. C. Estrada, M. M. Q. Simões, I. C. M. S. Santos, M. G. P. M. S. Neves, A. M. S. Silva, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *366*, 275–281.
- [105] C. L. Hill, R. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 536.
- [106] J. E. Lyons, J. P. E. Ellis, V. A. Durante, in *Stud. Surf. Sci. Catal.* (Eds.: R.A. Grasseli, A.W. Sleight), Elsevier Scientific, Amsterdam, **1991**, p. 99.
- [107] M. Bressan, A. Morvillo, G. Romanello, *J. Mol. Catal.* **1992**, *77*, 283.
- [108] N. Mizuno, T. Hirose, M. Tateishi, M. Iwamoto, *Chem. Lett.* **1993**, 1839.
- [109] L. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, M. A. Fedotov, V. A. Likhobov, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *111*, 81–90.
- [110] N. I. Kuznetsova, L. G. Detusheva, L. I. Kuznetsova, M. A. Fedotov, V. A. Likhobov, *Kinet. Catal.* **1992**, *33*, 415.
- [111] O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, K. I. Zamaraev, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, *63*, 95.
- [112] O. A. Kholdeeva, R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, L. A. Kovaleva, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 217.
- [113] S. S. Balula, I. C. M. S. Santos, L. Cunha-Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, J. A. S. Cavaleiro, B. de Castro, A. M. V. Cavaleiro, *Catal. Today* **2013**, *203*, 95–102.
- [114] A. M. Khenkin, C. L. Hill, *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 140–141.
- [115] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5066–5074.
- [116] R. Neumann, M. Gara, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5509–5510.
- [117] R. Neumann, A. M. Khenkin, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1996**, *114*, 169.
- [118] D. Sloboda-Rozner, P. L. Alsters, R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5280–5281.
- [119] R. Neumann, A. M. Khenkin, D. Juwiler, H. Miller, M. Gara, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *117*, 169–183.
- [120] A. C. Estrada, I. C. M. S. Santos, M. M. Q. Simões, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, A. M. V. Cavaleiro, *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *392*, 28–35.
- [121] Y. Guo, Y. Yang, C. Hu, C. Guo, E. Wang, Y. Zou, S. Feng, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 3046–3052.

- [122] P. Forte, D. De Vos, in *Heterog. Homog. Catal. Fine Chem. Prod.* (Eds.: C. Bianchini, D.J. Cole-Hamilton), Springer, New York, **2010**, pp. 361–384.
- [123] C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *262*, 2–6.
- [124] N. V Maksimchuk, O. A. Kholdeeva, K. A. Kovalenko, V. P. Fedin, *Isr. J. Chem.* **2011**, *51*, 281–289.
- [125] N. V Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *J. Catal.* **2008**, *257*, 315–323.
- [126] S. S. Balula, C. M. Granadeiro, A. D. S. Barbosa, I. C. M. S. Santos, L. Cunha-Silva, *Catal. Today* **n.d.**, DOI 10.1016/j.cattod.2012.12.003.
- [127] W.-H. Lo, H.-Y. Yang, G.-T. Wei, *Green Chem.* **2003**, *5*, 639.
- [128] I. V Babich, J. A. Moulijn, *Fuel* **2003**, *82*, 607–631.
- [129] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2084.
- [130] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 1800.
- [131] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortaçsu, *J. Supercrit. Fluids* **2007**, *43*, 150–180.
- [132] J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667–3692.
- [133] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 243–248.
- [134] B. Zhang, M.-D. Zhou, M. Cokoja, J. Mink, S.-L. Zang, F. E. Kuhn, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8416–8420.
- [135] Y. Nie, Y. Dong, L. Bai, H. Dong, X. Zhang, *Fuel* **2013**, *103*, 997–1002.
- [136] W. Zhu, G. Zhu, H. Li, Y. Chao, M. Zhang, D. Du, Q. Wang, Z. Zhao, *Fuel Process. Technol.* **2013**, *106*, 70–76.
- [137] W. Zhu, W. Huang, H. Li, M. Zhang, W. Jiang, G. Chen, C. Han, *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1842–1848.

## 2. Síntese e Caracterização dos Polioxometalatos



<b>2. Síntese e Caracterização dos Polioxometalatos .....</b>	<b>41</b>
<b>2.1. Síntese de Polioxometalatos do tipo Keggin .....</b>	<b>43</b>
<b>2.2. Caracterização dos Polioxometalatos.....</b>	<b>45</b>
2.2.1. Análise Elementar e Termogravimétrica .....	45
2.2.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	47
2.2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	47
2.2.4. Espectroscopia de dispersão no Raman.....	49
2.2.5. RMN do Estado Líquido .....	51
2.2.6. Difração de Raios-X de pós .....	52
<b>2.3. Referências .....</b>	<b>54</b>

Neste capítulo apresenta-se a síntese e caracterização dos vários polioxometalatos estudados. Estes correspondem a derivados do anião de Keggin sob a forma de sais de TBA; nomeadamente o anião mono-substituído  $[PW_{11}ZnO_{39}]^{5-}$  os aniões do tipo sanduíche  $[Zn_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]^{10-}$  e  $[WZnZn_2(ZnW_9O_{34})_2]^{12-}$  e o anião com diferentes átomos adenda  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$ . Inicia-se o capítulo com uma breve revisão bibliográfica sobre os vários métodos de síntese de polioxometalatos do tipo Keggin.

## 2.1. Síntese de Polioxometalatos do tipo Keggin

A descoberta do primeiro polioxometalato foi feita em 1826 por Berzelius, quando descreveu a formação de um precipitado amarelo obtido da reação entre molibdato de amónio e ácido fosfórico. O sólido amarelo foi mais tarde identificado como sendo sal de amónio do anião  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ .<sup>[1]</sup>

Para a preparação de polioxometalatos deve ter-se em conta determinados aspetos para se obter o polioxometalato desejado, nomeadamente o tipo de estrutura (Keggin, monolacunar, mono-substituído, etc), o heteroátomo primário, átomos adenda, os possíveis heteroátomos secundários e contra catiões.

Os polioxometalatos do tipo Keggin são preparados por acidificação controlada de soluções aquosas que contêm o oxoanião simples ( $WO_4^{2-}$ ) e o heteroátomo principal ( $HPO_4^{2-}$ ,  $SiO_4^{2-}$ , etc) (equação 2.1). Se esta solução contiver simultaneamente  $WO_4^{2-}$ ,  $VO_4^{3-}$  ou  $MoO_4^{2-}$ , obtém-se aniões com mistura de átomos adenda (W, V e Mo), como é o caso do  $[PW_{11}VO_{40}]^{4-}$ . Os aniões obtidos por este método apresentam geralmente a forma isomérica mais estável em meio aquoso, a forma  $\alpha$ .



A preparação dos sais dos polioxometalatos é obtida, geralmente pela adição de catiões de metais alcalinos (ex.  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ) ou catiões alquilamónio (ex. tetra-*n*-butilamónio, TBA). Os sais que contêm catiões alquilamónio ou outras moléculas orgânicas com tamanhos grandes similares são geralmente solúveis em solventes não aquosos mas insolúveis em água, podendo portanto serem recristalizados em solventes orgânicos, como por exemplo o acetonitrilo.<sup>[2]</sup> Um determinado polioxometalato pode ser difícil de obter na forma de sal, sendo necessário encontrar o contra catião adequado ou combinações diferentes de contra catiões, para se poder proceder à sua preparação.

Os heteropolianiões mono-substituídos, nos quais um átomo de tungsténio do anião de Keggin é substituído por um outro metal de transição, foram primeiramente

descritos por Baker e seus colaboradores.<sup>[3]</sup> Os heteropolianióes sob a forma de sais de potássio são os mais usuais, no entanto, os sais de TBA são muitas vezes preparados para aplicação catalítica em solventes não aquosos. A formação destes aniões mono-substituídos pode ser feita através de três métodos distintos:<sup>[4-6]</sup>

- **Método 1** – Após isolamento do sal de potássio do anião monolacunar,  $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$ , este reage em solução aquosa, a quente, com uma solução contendo o catião metálico pretendido, numa razão ligeiramente superior ao valor estequiométrico para o catião;
- **Método 2** – Adiciona-se lentamente  $KCH_3COO$  ou  $KHCO_3$  a uma solução aquosa contendo o anião de Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  e o catião metálico desejado, em ebulição, até se atingir o valor de pH necessário para se converter  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$  em  $[XW_{11}O_{39}]^{(n+4)-}$  (pH = 5,0-5,5 para X = P e pH = 6,0-6,7 para X = Si ou Ge);
- **Método 3 (método direto)** – Uma solução contendo o sal do oxoanião de X e o sal de tungstato na proporção molar de 1:11 respetivamente, é acidificada, até se atingirem os valores de pH = 4,7-5,0 para X = P e 6,0-6,7 para X = Si ou Ge. Por fim, é adicionada lentamente uma solução aquosa contendo o metal substituinte pretendido.

Como foi possível verificar pelos métodos descritos, um parâmetro bastante importante na síntese dos aniões mono-substituídos é o pH, o qual depende da natureza do heteroátomo primário X e também do heteroátomo secundário M' presentes nos aniões mono-substituídos. Se um anião mono-substituído contiver um heteroátomo secundário que seja um metal de transição  $M^{3+}$ , o heteropolianião será mais estável a menores valores de pH do que se M' fosse um metal de transição  $M^{2+}$ . No entanto para ambos os casos, quando o pH é inferior a 2 pode ocorrer a decomposição do anião mono-substituído em anião de Keggin  $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ , através da libertação do heteroátomo secundário M'. Na presença de pH superior a 9 ocorre a destruição de qualquer heteropolianião do tipo Keggin nas espécies  $WO_4^{2-}$ ,  $XO_n^{p-}$  ou  $X(OH)_n$  e  $M(OH)_m$ .<sup>[4,5]</sup>

## 2.2. Caracterização dos Polioxometalatos

A caracterização dos polioxometalatos sintetizados foi efetuada recorrendo-se a diferentes técnicas como, a análise elementar (C, N e H), termogravimetria, espectroscopia de Ultravioleta-Visível, espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), difração de raios-X de pós e RMN de líquidos de  $^{31}\text{P}$  e  $^{51}\text{V}$ . A confirmação estrutural dos compostos preparados foi baseada nas análises efetuadas e sua comparação com os resultados apresentados na literatura.<sup>[7-10]</sup>

### 2.2.1. Análise Elementar e Termogravimétrica

Os estudos termogravimétricos (TG) foram efetuados para estudar a estabilidade térmica dos heteropolianiões preparados e determinar a quantidade de moléculas de água de hidratação e coordenação presentes em cada composto. Na tabela 2.1 é possível verificar as fórmulas moleculares de cada um dos polioxometalatos sintetizados resultantes dos valores experimentais obtidos através da análise elementar e análise de TG.

**Tabela 2.1** – Resultados da análise C, H, N e da perda de água determinada por TG para cada um dos sais de TBA dos polioxometalatos sintetizados (entre parêntesis apresentam-se os valores teóricos calculados de acordo com as fórmulas moleculares apresentadas)

Composto	Fórmula Molecular	N (%)	C (%)	H (%)	H <sub>2</sub> O (%)
PW <sub>11</sub> Zn	TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O <sub>39</sub> ].5H <sub>2</sub> O	1,49 (1,46)	20,95 (20,02)	4,18 (4,17)	3,21 (3,38)
PW <sub>11</sub> V	TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> ].10H <sub>2</sub> O	2,06 (1,44)	28,5 (19,8)	5,86 (4,24)	5,12 (4,85)
(PW <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>4</sub>	TBA <sub>7</sub> H <sub>3</sub> [(PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].9H <sub>2</sub> O	1,39 (1,48)	19,64 (20,32)	3,91 (4,22)	2,57 (2,95)
(ZnW <sub>9</sub> )Zn <sub>3</sub>	TBA <sub>3</sub> H <sub>9</sub> [(ZnW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> W(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].26H <sub>2</sub> O	0,61 (0,68)	8,64 (9,38)	2,61 (2,84)	8,96 (8,80)

Na Tabela 2.1 observam-se as fórmulas gerais de cada um dos polioxometalatos, resultantes da combinação entre os valores obtidos pela a análise elementar (N, C e H) e os dados obtidos pelas TG. Todos os resultados experimentais à exceção do resultado do PW<sub>11</sub>V, mostraram-se próximos dos valores teóricos apresentados. No entanto, os valores obtidos por análise dos elementos para o PW<sub>11</sub>V

mostraram não ser concordantes com os valores teóricos apresentados para este polioxometalato, uma vez que este heteropolianião apresenta uma carga (-4), podendo assim conter no máximo quatro catiões TBA na sua fórmula molecular. A diferença entre os valores experimentais e teóricos poderá dever-se à presença de TBA-Br como impureza na síntese deste polioxometalato.

Os termogramas possuem diversas perdas de massa observadas em diferentes intervalos de temperatura que variam de acordo com o heteropolianião em estudo, bem como com os contra catiões existentes. A termogravimetria permite assim quantificar as moléculas de água e o número de moléculas de contra catião orgânico presentes nos complexos num intervalo de aproximadamente 10 °C a 600 °C. No intervalo de temperatura entre aproximadamente 10 °C a aproximadamente 200 °C, a perda de massa observada permitiu a quantificação das moléculas de água de hidratação e de coordenação, levando à formação de um polioxometalato anidro. A quantidade de TBA presente para cada composto pôde também ser determinada a partir do valor da perda de massa observada entre 200 °C e aproximadamente 400 °C. Geralmente a partir dos 500 °C, os heteropolianíons do tipo Keggin sofrem decomposição, sendo os produtos desta, possivelmente óxido de fósforo, óxido do metal de transição ou óxidos mistos. Na Figura 2.1 é possível observar os termogramas correspondentes ao  $PW_{11}Zn$  e  $(PW_9)_2Zn_4$ , nos quais é possível identificar os patamares correspondentes à perda de massa atribuída à água e às moléculas orgânicas de TBA.

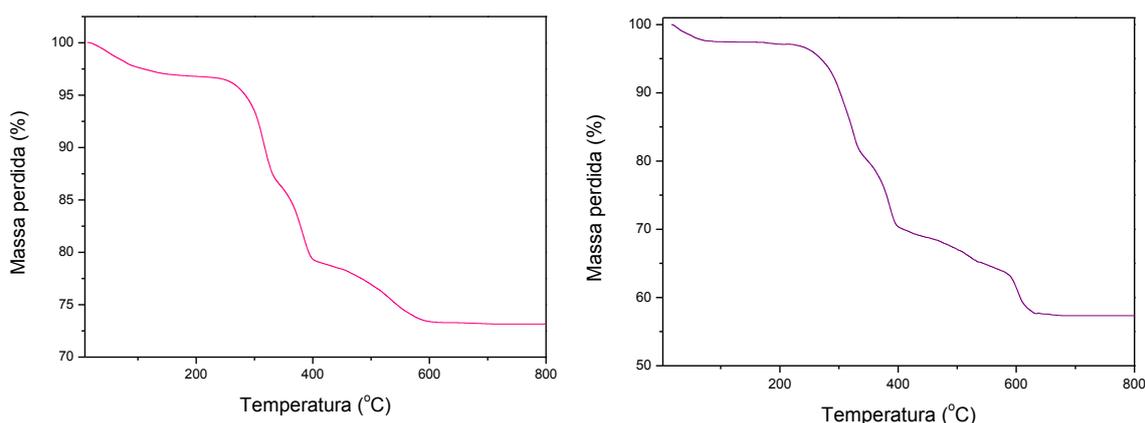


Figura 2.1 – Termogramas do  $PW_{11}Zn$  (à esquerda) e  $(PW_9)_2Zn_4$  (à direita).

### 2.2.2. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Os espectros eletrónicos dos aniões do tipo Keggin em solução aquosa apresentam geralmente duas bandas de absorção na região do ultravioleta. Uma das bandas aparece a aproximadamente 250 nm e refere-se a transições de transferência de carga do  $O_b \rightarrow W$  ou  $O_c \rightarrow W$ , sendo  $O_b$  e  $O_c$  átomos de oxigénio de octaedros que partilham arestas e cantos (Figura 1.1). A segunda banda aparece a um comprimento de onda menor, a cerca dos 190 nm e corresponde a uma banda de transferência de carga entre o oxigénio terminal e o tungsténio,  $O_d \rightarrow W$ .<sup>[4,11,12]</sup>

Na Tabela 2.2 estão representados os coeficientes de absorvidade molar e os comprimentos de onda correspondentes às transições de transferência de carga W-O-W dos polioxometalatos estudados. As soluções foram preparadas em acetonitrilo com uma concentração de  $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  de polioxometalato. Os espectros eletrónicos de todos os compostos são bastante similares, apresentando todos eles uma banda na região dos 300 a 200 nm atribuída à transferência  $O_b \rightarrow W^{6+}$  ou  $O_c \rightarrow W^{6+}$ . No entanto, apenas para o composto  $(PW_9)_2Zn_4$  foi possível observar a segunda banda a 200 nm correspondente à transição de transferência de carga  $O_d \rightarrow W^{6+}$ . As absorvidades molares calculadas através da equação de Lambert-Beer para cada uma das bandas eletrónicas possuem valores superiores a  $1000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo a transições permitidas por simetria, ou seja, a transferências de carga.

**Tabela 2.2** – Valores do número de onda obtidos para as transições de transferência de carga W-O-W e respetivos coeficientes de absorvidade molar

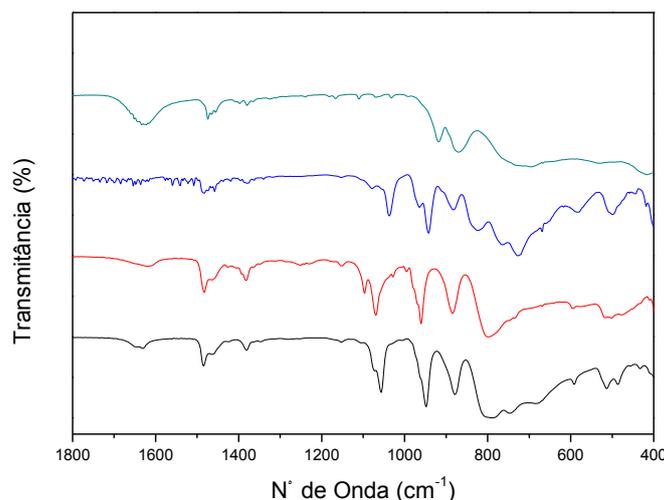
Composto	$\lambda (O_{b/c} \rightarrow W^{6+}) \text{ (nm)}$	$\epsilon \text{ (mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1})$
$PW_{11}Zn$	255	38683
$PW_{11}V$	270	64886
$(PW_9)_2Zn_4$	270	138909
$(ZnW_9)_2Zn_3$	220	49506

### 2.2.3. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

Nos espectros de infravermelho, os polioxometalatos do tipo Keggin apresentam um conjunto de bandas características na região de  $600 \text{ a } 1200 \text{ cm}^{-1}$ , correspondentes a vibrações de alongamento assimétrico  $\nu_{as} (X-O_a)$ ,  $\nu_{as} (W-O_d)$ ,  $\nu_{as}(W-O_b-W)$  e  $\nu_{as}(W-O_c-W)$ . O estudo das vibrações  $XO_4$  destes aniões é particularmente

interessante quando  $X = P$ , uma vez que quando  $X = Si$  ou  $B$  a banda correspondente às vibrações de alongamento assimétrico  $X-O$  aparece sobreposta com outras vibrações características destes aniões.<sup>[13,14]</sup>

Na Tabela 2.3 é possível verificar os valores experimentais obtidos após análise dos espectros de absorção de infravermelho dos diferentes aniões mono-substituído, do tipo sanduíche e com diferentes átomos adenda, sob a forma de sais de TBA (Figura 2.2).



**Figura 2.2** - Espectros de infravermelho dos diferentes aniões sob a forma de sais de TBA, (—)  $PW_{11}Zn$ , (—)  $PW_{11}V$ , (—)  $(PW_9)_2Zn_4$  e (—)  $(ZnW_9)Zn_3$ .

**Tabela 2.3** – Bandas de absorção no infravermelho ( $cm^{-1}$ ), correspondentes aos polioxometalatos preparados. Entre parêntesis estão representados os valores da literatura<sup>[9,15–18]</sup>

Composto	$\nu_{as}(P-O_a)$	$\nu_{as}(W-O_d)$	$\nu_{as}(W-O_b-W)$	$\nu_{as}(W-O_c-W)$
$PW_{11}Zn$ <sup>[9]</sup>	1054 (1055)	952 (953)	884 (889)	800 (818)
$PW_{11}V$ <sup>[15]</sup>	1096;1070 (1096;1070)	960 (962)	884 (889)	800 (808)
$(PW_9)_2Zn_4$ <sup>[16]</sup>	1036 (1030)	964 (978)	880 (886)	824 (832)
$(ZnW_9)Zn_3$ <sup>[17,18]</sup>	---	918 (922)	870 (872)	714 (722)

Analisando os valores obtidos é possível verificar que os espectros de infravermelho dos polioxotungstatos são bastante similares, indicando assim que esta

técnica por si só não permite a sua caracterização estrutural e uma boa distinção entre eles.

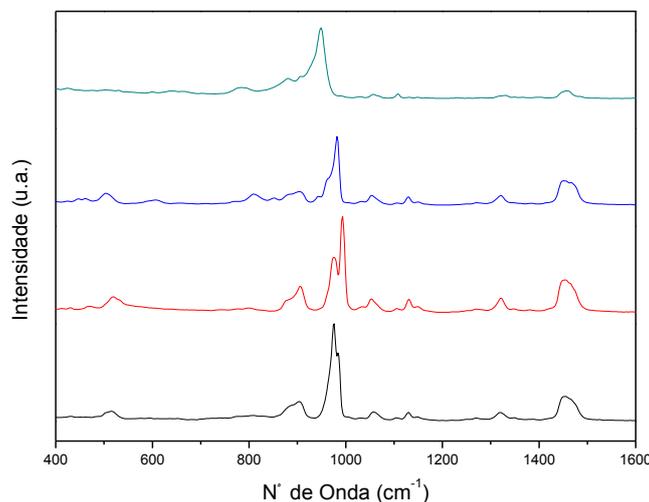
Comparando-se os resultados obtidos para os sais de TBA dos heteropolianiões preparados com os resultados apresentados na literatura (Tabela 2.3), verifica-se que os números de onda são semelhantes para as várias bandas de absorção atribuídas, verificando-se apenas ligeiras diferenças. Estas diferenças podem dever-se aos resultados presentes na literatura, maioritariamente, não corresponderem a aniões sob a forma de sais de TBA. Por exemplo, quando os aniões possuem o sal de potássio ou outros catiões de tamanho pequeno, observam-se maiores interações entre os heteropolianiões, devido à repulsão provocada pela densidade de carga negativa carregada pelos oxigénios terminais,  $O_d$ . No entanto, na presença de catiões de grandes dimensões como o TBA, estas repulsões são menores uma vez que o elevado tamanho do catião origina menores interações entre os heteropolianiões, uma vez que as distâncias entre os oxigénios terminais de diferentes heteropolianiões são maiores.<sup>[14]</sup> Os contra catiões são assim um fator que possui alguma influência no desvio das bandas de absorção.<sup>[15]</sup>

Nos espectros apresentados na Figura 2.2 além das bandas descritas na Tabela 2.3, também foi possível observar-se a presença da banda associada ao catião TBA a cerca de  $1380\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a uma banda de vibração de alongamento assimétrico da ligação C-H. Além desta última também se verificou nalguns espectros a presença de uma banda correspondente à deformação angular das águas de coordenação e cristalização a cerca de  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Por fim a  $3500\text{ cm}^{-1}$  observou-se a presença de uma banda correspondente a uma vibração de alongamento assimétrico da ligação O-H, também característica da água estrutural e de cristalização.

#### 2.2.4. Espectroscopia de dispersão no Raman

Nos espectros de dispersão no Raman os polioxometalatos do tipo Keggin apresentam bandas características na região de  $500\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ , as quais correspondem a vibrações simétricas e assimétricas. Geralmente nos espectros de Raman, as bandas com números de onda menores que  $900\text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações de alongamento assimétrico e simétrico das ligações W-O-W. As bandas das ligações W- $O_d$  correspondentes a vibrações simétricas e assimétricas geralmente aparecem na zona dos  $950\text{ a }1000\text{ cm}^{-1}$ . No Raman a vibração de alongamento simétrico da ligação P-O está num modo inativo, não se observando normalmente bandas acima dos  $1000\text{ cm}^{-1}$  atribuídas aos heteropolitungstatos derivados do tipo Keggin. Da mesma forma, o reforço e o enfraquecimento da ligação W-O a partir da

diminuição da simetria geral levam a uma sobreposição das vibrações simétricas e assimétricas da ligação W-O e P-O ativa, provocando uma banda intensa entre 950 e 1000  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[16,19]</sup> Na Figura 2.3 é possível observar os espectros de Raman dos diferentes sais de TBA dos heteropolianióes preparados, apresentando-se a atribuição de bandas na Tabela 2.4.



**Figura 2.3** – Espectros de Raman dos diferentes sais de TBA dos heteropolianióes preparados, (—)  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ , (—)  $\text{PW}_{11}\text{V}$ , (—)  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$  e (—)  $(\text{ZnW}_9)\text{Zn}_3$ .

**Tabela 2.4** – Atribuição das bandas de dispersão no Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ) relativas às vibrações correspondentes aos sais de TBA dos heteropolianióes sintetizados

Composto	$\nu_s(\text{P-O}_a)$	$\nu(\text{W-O}_d)$	$\nu(\text{W-O-W})$
$\text{PW}_{11}\text{Zn}$	1057f	983 (ombro), 976F	904m, 825mf, 808mf, 515f
$\text{PW}_{11}\text{V}$	1055f	993F, 974m	906m, 798mf, 519f
$(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$	1053f	982F, 943 (ombro)	902f, 850f, 810f, 503f
$(\text{ZnW}_9)\text{Zn}_3$	---	949F, 906 (ombro)	879m, 785f, 661f, 640f, 503f

F: forte; m: medio; f: fraca; mf: muito fraca.

Através da análise dos espectros de difusão de Raman foi possível identificar as bandas características destes compostos; nomeadamente, a banda de alongamento W-O terminal  $\nu(\text{W-O}_d)$ , as bandas de alongamento W-O-W partilhado

num vértice ou numa aresta  $\nu(W-O-W)$  e por fim a banda de alongamento simétrico entre o fósforo e o oxigénio do grupo  $PO_4$ .<sup>[16]</sup>

### 2.2.5. RMN do Estado Líquido

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica bastante importante na caracterização estrutural dos heteropolianiões. A análise de RMN de  $^{31}P$  dos polioxometalatos derivados do anião de Keggin permite a sua identificação a partir do desvio químico que lhe é característico. Todos os heteropolianiões preparados nesta dissertação são formados por metais de transição diamagnéticos. Os espectros de RMN de  $^{31}P$  e  $^{51}V$  foram traçados em acetonitrilo deuterado ( $CD_3CN$ ) devido à solubilidade dos sais de TBA neste solvente. Os valores dos desvios químicos observados para os singletos dos espectros de RMN de  $^{31}P$  dos heteropolianiões estão apresentados na Tabela 2.5, com exceção do heteropolianião do tipo sanduíche  $(ZnW_9)Zn_3$ , uma vez que este não possui fósforo na sua estrutura. Na Tabela 2.6 estão representados também os valores dos desvios químicos dos espectros de RMN de  $^{51}V$ .

**Tabela 2.5** – Dados de RMN de  $^{31}P$  em solução de  $CD_3CN$  dos sais de TBA dos heteropolianiões preparados e respetiva comparação com valores da literatura correspondentes aos compostos  $TBAPW_{11}Zn$ ,  $KPW_{11}V$  e  $Na[(PW_9)_2Zn_4]$

Composto	$\delta$ (ppm)	
	Resultados Experimentais	Valores da Literatura
$PW_{11}Zn$	-10,65	-10,83 <sup>[9]</sup>
$PW_{11}V$	-13,61	-14,64 <sup>[20]</sup>
$(PW_9)_2Zn_4$	-3,69	-4,5 <sup>[8]</sup>

Por comparação dos valores experimentais obtidos para cada um dos heteropolianiões com os valores de literatura é possível verificar pequenas diferenças. Estas devem-se aos valores presentes na literatura serem atribuídos a polioxotungstatos com diferentes contra catiões, nomeadamente potássio e sódio originando diferentes desvios químicos. Um dos heteropolianiões preparados ( $PW_{11}V$ ) foi também sintetizado sob a forma de sal de potássio, estando os valores de RMN de  $^{31}P$  e  $^{51}V$  em conformidade com os observados na literatura.<sup>[20]</sup>

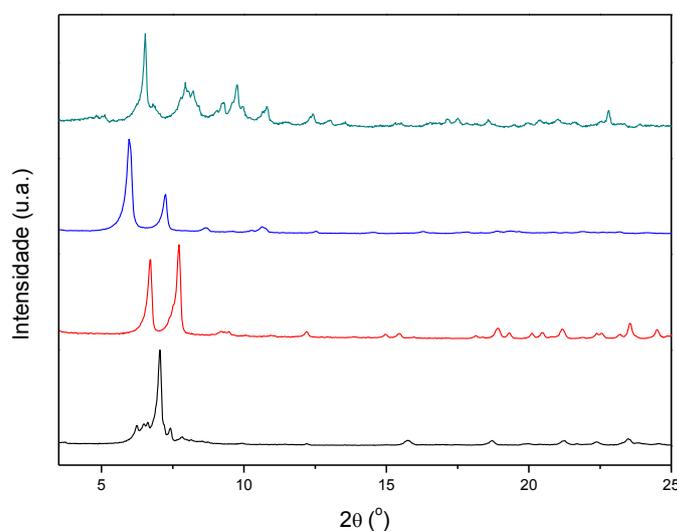
**Tabela 2.6** – Dados de RMN de  $^{51}\text{V}$  em solução de  $\text{CD}_3\text{CN}$  correspondente ao  $\text{TBAPW}_{11}\text{V}$  e respetivo valor da literatura correspondente ao composto  $\text{KPW}_{11}\text{V}$ 

Composto	$\delta$ (ppm)	
	Resultados Experimentais	Valores de Literatura
$\text{PW}_{11}\text{V}$	-549,35	-557,8 <sup>[20]</sup>

### 2.2.6. Difração de Raios-X de pós

A difração de raios-X de pós é uma técnica bastante importante, uma vez que permite conhecer a cristalinidade dos compostos. Os estudos de difração de raios-X presentes na literatura para os heteropolianiões  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$  e  $\text{PW}_{11}\text{V}$  foram efetuados para os sais de  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  e  $\text{NH}_4^+$ , tendo-se verificado que estes heteropolianiões cristalizam num pequeno número de famílias estruturais, dependendo do número de cátions na fórmula molecular. Por outro lado, as moléculas de água de cristalização também podem ter um papel importante na cristalinidade do polioxometalato, uma vez que reforçam a coesão da rede cristalina e influenciam a orientação dos aniões, através da criação de pontes de hidrogénio com os heteropolianiões. A perda destas moléculas de água pode provocar diminuição de cristalinidade e alterar os parâmetros de rede.<sup>[4,21,22]</sup>

Na Figura 2.4 é possível visualizar os difratogramas de raios-X de pós dos sais de TBA dos compostos  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ ,  $\text{PW}_{11}\text{V}$ ,  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$  e  $(\text{ZnW}_9)\text{Zn}_3$ .

**Figura 2.4** - Difratogramas de raios-X de pós dos aniões sob a forma de sais de TBA, (–)  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ , (–)  $\text{PW}_{11}\text{V}$ , (–)  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$  e (–)  $(\text{ZnW}_9)\text{Zn}_3$ .

Comparando-se os diferentes difratogramas verificou-se que todos os polioxometalatos possuem picos com intensidades semelhantes e portanto cristalinidades idênticas. A diferença na posição e no número de picos observados deverá estar relacionado com a diferença do número de catiões TBA presentes em cada polioxometalato, uma vez que o número de catiões é um fator que mostrou já influenciar as fases cristalinas dos polioxometalatos.<sup>[22]</sup>

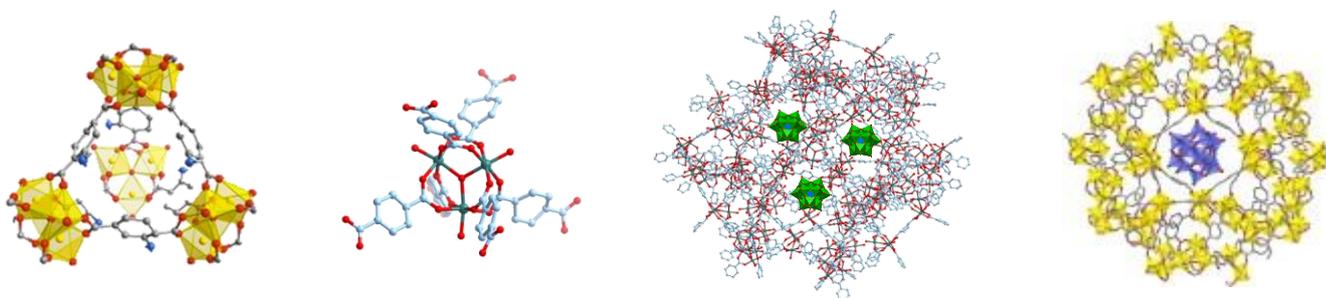
### 2.3. Referências

- [1] J. J. Berzelius, *Poggendorff's Annalen* **1826**, *82*, 369–392.
- [2] L. C. W. Baker, D. C. Glick, *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 3–50.
- [3] L. C. W. Baker, V. S. Baker, K. Eriks, M. T. Pope, M. S. Orville, W. Rollins, J. H. Fang, L. L. Koh, *Journal of the American Chemical Society* **1966**, *88*, 2329–2331.
- [4] C. M. Tourné, G. F. Tourné, *Bulletin de la Societe Chimique de France* **1969**, *4*, 1124.
- [5] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 3875.
- [6] T. J. R. Weakley, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1973**, *0*, 341–346.
- [7] P. J. Domaille, G. Hervé, A. Tézé, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 96–104.
- [8] R. G. Finke, M. W. Droege, P. J. Domaille, *Inorganic Chemistry* **1987**, *26*, 3886–3896.
- [9] S. S. Balula, Polioxometalatos, Caraterizaçao e Catalise Homogénea, Universidade de Aveiro, **2004**.
- [10] C. M. Tourne, G. F. Tourne, F. Zonnevillleb, *Journal Chemical Society Dalton Transactions* **1991**, *3*, 143–155.
- [11] C. M. Tourné, G. F. Tourné, S. A. Malik, T. J. R. Weakley, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1970**, *32*, 3875–3890.
- [12] H. So, M. T. Pope., *Inorganic Chemistry* **1972**, *11*, 1441.
- [13] M. T. Pope., *Heteropoly and Isopoly Oxometalates.*, Springer-Verlag, **1984**.
- [14] C. Rocchiccioli-Deltcheff, M. Fournier, R. Franck, R. Thouvenot, *Inorganic Chemistry* **1983**, *22*, 207–216.
- [15] M. J. Watras, A. V. Teplyakov, *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109*, 8928–8934.
- [16] C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, G. Minelli, *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *87*, 264–274.
- [17] R. Neumann, A. M. Khenkin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1996**, *114*, 169–180.
- [18] A. M. Morris, O. P. Anderson, R. G. Finke, *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4411–4420.

- [19] E. J. Baran, I. L. Botto, N. Kinomura, N. Kumada, *Journal of Solid State Chemistry* **1990**, 89, 144–146.
- [20] K. Nomiya, K. Yagishita, Y. Nemoto, T. Kamataki, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1997**, 126, 43–53.
- [21] F. Zonnevjlle, C. M. Tourne, G. F. Tourne, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 2751–2757.
- [22] F. Zonnevjlle, C. M. Tourne, G. F. Tourne, *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 2742–2750.



### 3. Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação e Compósitos $PW_{11}Zn@MIL-101$



### 3. Síntese e Caracterização de Polímeros de Coordenação e Compósitos

<b>PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1. Síntese de Polímeros de Coordenação</b> .....	58
<b>3.2. Caracterização dos Polímeros de Coordenação</b> .....	60
3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier .....	60
3.2.2. Difração de Raios-X de pós .....	62
3.2.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento.....	63
<b>3.3. Estudo dos Materiais Compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101</b> .....	65
3.3.1. PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr).....	65
3.3.1.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	65
3.3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	66
3.3.1.3. Difração de Raios-X de pós .....	67
3.3.1.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS.....	68
3.3.2. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr).....	70
3.3.2.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	70
3.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	70
3.3.2.3. Difração de Raios-X de pós .....	71
3.3.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) .....	72
3.3.3. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al).....	73
3.3.3.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível .....	73
3.3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	73
3.3.3.3. Difração de Raio-X de pós .....	74
3.3.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS)e Mapeamento Elementar de EDS.....	75
<b>3.4. Referências</b> .....	77

Neste capítulo apresenta-se inicialmente uma breve revisão bibliográfica sobre a síntese de polímeros de coordenação e, posteriormente, expõe-se a caracterização dos materiais preparados, MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). Por último, demonstra-se a caracterização dos materiais compósitos preparados que resultam da incorporação do polioxometalato nos polímeros de coordenação, POM@MIL-101. Neste trabalho, o polioxometalato incorporado foi o mono-substituído de zinco na forma de sal de TBA (PW<sub>11</sub>Zn) nos três polímeros de coordenação preparados.

### 3.1. Síntese de Polímeros de Coordenação

O aperfeiçoamento do método de síntese é essencial para se obter cristais únicos, com elevada qualidade. É de salientar que os mesmos materiais de partida, sintetizados por métodos diferentes, podem originar diferentes produtos.<sup>[1,2]</sup> Os principais métodos de síntese pelos quais se podem preparar polímeros de coordenação são:<sup>[3,4]</sup>

- **Métodos de saturação** – Estes permitem a formação de cristais a partir de uma mistura de diferentes reagentes. O reconhecimento molecular permite a construção de produtos seguindo determinadas regras, sendo que esta técnica necessita de condições favoráveis; tais como, o uso de soluções saturadas que permitam o crescimento dos cristais. Outra condição dependerá, do aumento da solubilidade com a temperatura, sendo que os cristais aparecerão durante o processo de arrefecimento, o qual tem de ser bem controlado.
- **Métodos de difusão** – Estes métodos são ideais para se obter cristais únicos em vez de produtos não cristalinos ou poli-cristalinos. Geralmente, os cristais obtidos por este método são apropriados para a análise por difração de raios-X. O princípio deste método consiste, em colocar lentamente espécies diferentes em contacto através de uma de duas técnicas existentes, difusão de solventes líquidos ou difusão lenta dos reagentes. Ambas as técnicas são semelhantes, sendo a única diferença, a dissolução dos reagentes ocorrer separadamente numa de duas soluções. Uma alternativa aos solventes líquidos, são os géis, os quais são utilizados como meios de difusão e cristalização, para diminuir a velocidade do processo de difusão e evitar a precipitação conjunta do material.

- **Métodos hidro(solvo)térmicos** - Estes métodos eram utilizados inicialmente na síntese de zeólitos, mas foram adaptados para a preparação de polímeros de coordenação, sendo atualmente o tipo de síntese mais utilizado na preparação destes materiais. Este método tem como base a preparação de uma mistura reacional que é posteriormente transferida para um reator de teflon®, o qual é posicionado dentro de um recipiente de aço (autoclave). Nestes métodos as temperaturas geralmente utilizadas rondam os 120 a 260 °C no interior das autoclaves sob pressão auto-gerada que varia entre 10 e 100 atm. Sob estas condições, a redução de viscosidade da água permite o processo de difusão, sendo assim a extração dos sólidos e o crescimento dos cristais um processo favorável. Como as diferenças de solubilidade dos componentes orgânicos e inorgânicos no mesmo solvente é frequentemente uma barreira à formação de cristais únicos, a utilização do método hidrotérmico pode ser então uma boa alternativa para aumentar a solubilidade dos materiais de partida. É de salientar que o método hidrotérmico, como o próprio nome indica é realizado utilizando-se água como solvente, enquanto o método solvotérmico utiliza qualquer outro tipo de solvente como álcoois, piridinas, entre outros.<sup>[5]</sup> A técnica de cristalização presente em ambos os métodos, hidrotérmico e solvotérmico, pode levar à formação de produtos meta-estáveis, influenciado principalmente pela rapidez de arrefecimento no fim da reação. Estes métodos possuem como principal desvantagem o tempo de reação, geralmente de dias e a utilização de elevadas temperaturas.
- **Métodos de micro-ondas e ultra-sons** – São dos métodos ainda menos utilizados na preparação de polímeros de coordenação. Sendo que a utilização da síntese assistida por micro-ondas tem vindo a aumentar consideravelmente. Estes métodos são baseados também no aperfeiçoamento da solubilidade de forma a melhorar a reação ou a cristalização das espécies envolvidas e produtos. Para a síntese assistida por micro-ondas, Chang e *seus colaboradores* demonstraram que este método possuía determinadas vantagens como a rápida cristalização, assim como seletividade de fase.<sup>[6,7]</sup> Por exemplo, polímeros de coordenação com poros enormes, MIL-100 e MIL-101, foram preparados sob irradiação de micro-ondas em menos de 1 hora a 220 °C, em vez de 96 horas usando o método hidrotérmico.<sup>[6]</sup> Além disso, num minuto de síntese, foi possível obter nanopartículas quase monodispersas do MIL-101, as quais podem ser aplicadas nas nanociências, abrindo assim um novo campo de aplicação para os polímeros de coordenação.<sup>[5]</sup> Em termos de

funcionamento, neste método a radiação de micro-ondas passa através das paredes do vaso de reação e aquece apenas os reagentes e o solvente, não o vaso de reação. O aumento da temperatura é uniforme em toda a amostra, o que pode levar à menor formação de reações secundárias e/ou menor decomposição dos produtos.<sup>[8]</sup> Todos os polímeros de coordenação preparados ao longo do trabalho experimental foram sintetizados pelo método de micro-ondas.



Figura 3.1 – Exemplo de micro-ondas utilizado na síntese assistida por micro-ondas.

## 3.2. Caracterização dos Polímeros de Coordenação

Os polímeros de coordenação preparados, MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) foram caracterizados por diferentes técnicas tais como, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X de pós (XRD) e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

### 3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

A análise dos polímeros de coordenação por espectroscopia de infravermelho foi feita com o intuito de averiguar a presença das bandas de vibração características destes materiais. No caso dos polímeros de coordenação com o grupo amina, os espectros de infravermelho permitiram identificar a presença dos grupos amina através da visualização das bandas de vibração características destes grupos nos espectros dos correspondentes polímeros de coordenação, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). Na Figura 3.2. é possível visualizar os diferentes espectros de infravermelho obtidos para os polímeros de coordenação preparados. Sendo que na Tabela 3.1 é possível confirmar as bandas de vibração comuns a todos os polímeros de coordenação estudados.<sup>[9,10]</sup>

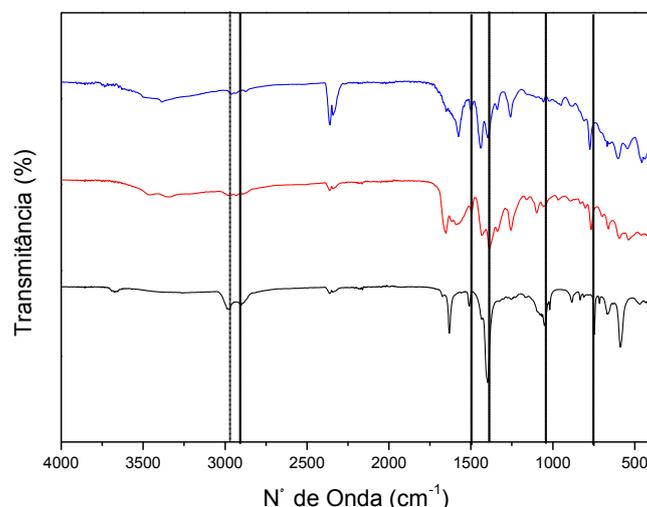


Figura 3.2 – Espectros de infravermelho do (–) MIL-101(Cr) (–) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e (–) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

Tabela 3.1 – Dados (cm<sup>-1</sup>) da posição das bandas de vibração características dos polímeros de coordenação MIL-101 preparados

Composto	$\nu_{as}(\text{O-C-O})$	$\nu_s(\text{O-C-O})$	$\nu_{as}(\text{C-H})$	$\delta(\text{C-H})_{\text{arom}}$	$\gamma(\text{C-H})_{\text{arom}}$
MIL-101(Cr)	1510	1434	2976, 2902	1018	746
NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr)	1496	1434	2972, 2932	1058	766
NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al)	1498	1440	2962, 2936	1058	774

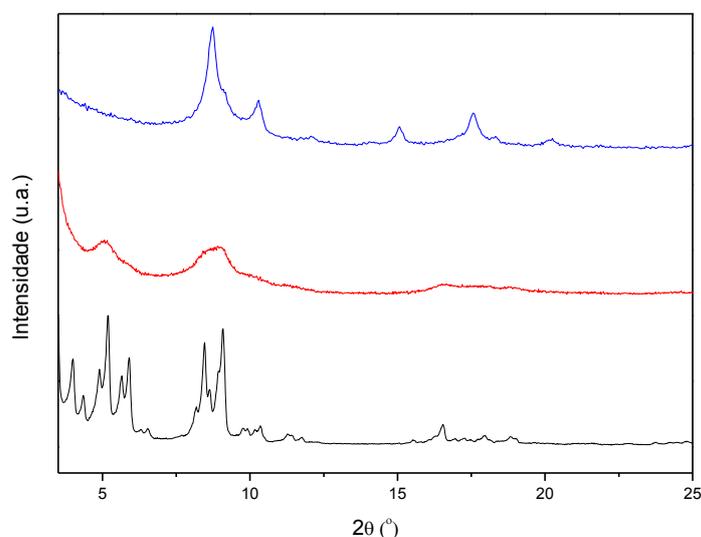
Pela análise dos espectros de infravermelho é possível verificar que existe um determinado número de bandas de vibração comuns a todos os polímeros de coordenação da família MIL-101. As bandas de vibração de alongamento assimétrico e simétrico da ligação O-C-O confirmam a presença de grupos dicarboxilato na estrutura dos polímeros de coordenação estudados. Além das bandas presentes na Tabela 3.1, o MIL-101(Cr) possui ainda uma banda a 1632 cm<sup>-1</sup> que corresponde à deformação angular da ligação H-O-H, confirmando assim a presença de moléculas de água na estrutura deste material.

Foi possível averiguar a presença de grupos amina em ambos os materiais de crómio e alumínio. No NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) observaram-se duas bandas de vibração de alongamento assimétrico e simétrico dos grupos amina a 3458 cm<sup>-1</sup> e 3354 cm<sup>-1</sup>, respetivamente. Em regiões de menores números de onda observou-se ainda a 1652 cm<sup>-1</sup> e 1338 cm<sup>-1</sup> a presença de duas bandas de vibração de deformação (tesoura) da

ligação N-H e de alongamento da ligação C-N aromática, respetivamente. Para o polímero de coordenação de alumínio na região de maiores números de onda foi possível observar também duas bandas de vibração ( $3446\text{ cm}^{-1}$  e  $3384\text{ cm}^{-1}$ ). Tal como no material anterior, estas correspondem a vibrações de alongamento assimétrico e simétrico dos grupos amina, respetivamente. Na região de menores frequências, foi possível destacar duas outras bandas características dos grupos amina: a  $1646\text{ cm}^{-1}$  observou-se um ombro que corresponde a uma vibração de deformação (tesoura) da ligação N-H e a  $1340\text{ cm}^{-1}$  identificou-se uma banda de vibração de alongamento característica das aminas aromáticas.<sup>[11-13]</sup>

### 3.2.2. Difração de Raios-X de pós

Os polímeros de coordenação foram analisados pela técnica de difração de raios-X de pós de forma a identificar a fase cristalina. Esta técnica permite verificar a pureza global dos materiais e se estes estão na fase cristalina esperada. Na Figura 3.3 encontram-se os padrões de difração de raios-X de pós do MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).



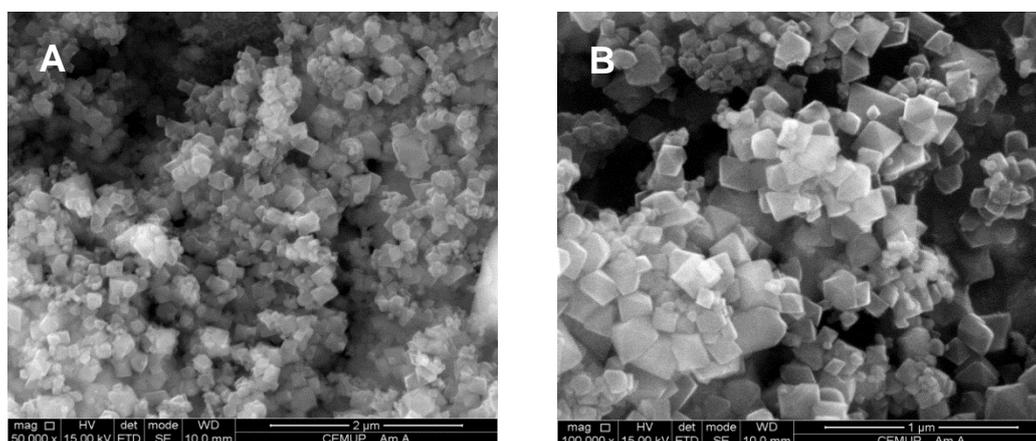
**Figura 3.3** – Padrões de difração de raios-X de pós das amostras de ( – ) MIL-101(Cr), ( – ) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e ( – ) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

Os difratogramas obtidos para cada um dos polímeros de coordenação são consistentes com o reportado na literatura para estes materiais.<sup>[9,11,14]</sup> Os resultados obtidos por difração de raios-X de pós para o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) quando comparados com o difratograma do MIL-101(Cr) indicam que estes possuem uma estrutura típica do MIL-101, ou seja, a estrutura cristalina é mantida nos diferentes polímeros de coordenação, demonstrando também a formação de uma fase pura para cada um dos materiais. Além disso, é possível afirmar pela análise da

intensidade e forma dos picos presentes em cada um dos difratogramas dos materiais isolados, que o MIL-101(Cr) possui a maior cristalinidade, enquanto o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) é estruturalmente o menos cristalino, uma vez que os picos deste último são muito menos definidos e intensos.

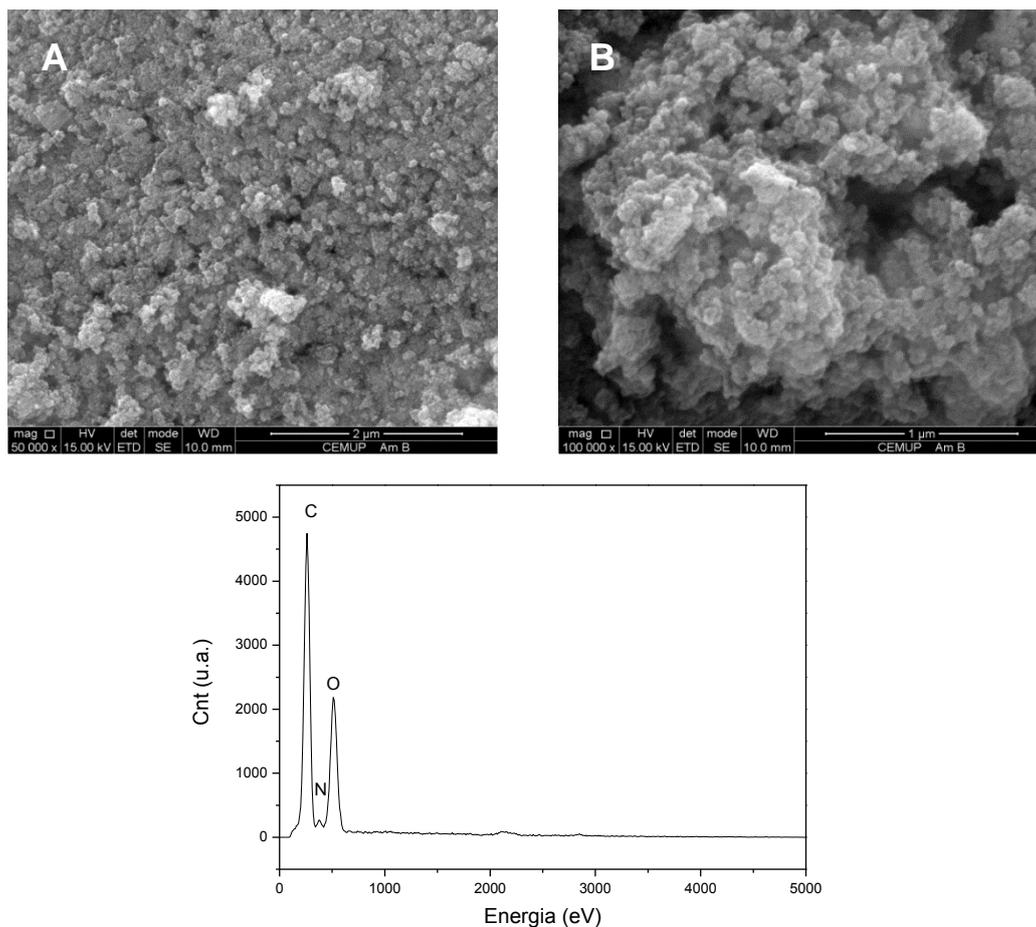
### 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varrimento

Os diferentes polímeros de coordenação foram caracterizados por microscopia eletrônica de varrimento, tendo sido o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) também analisado por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), de forma a complementar os resultados obtidos pela difração de raios-X de pós e espectroscopia de infravermelho. Nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6 apresentam-se as micrografias obtidas por SEM para cada um dos polímeros de coordenação preparados.



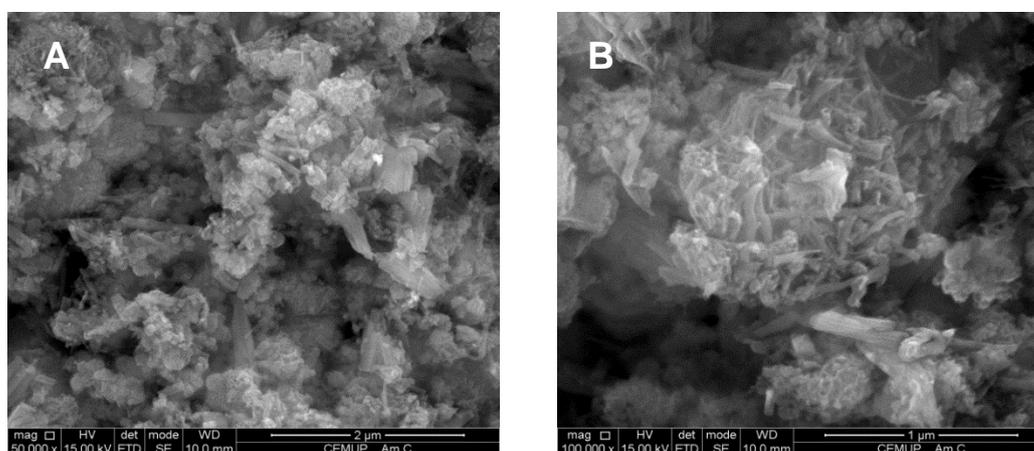
**Figura 3.4** – Micrografias de SEM do MIL-101(Cr) com A) ampliação de 50 000 vezes e B) 100 000 vezes.

Por análise da Figura 3.4 observa-se a presença de micro cristais com tamanho variado e forma cúbica relativamente regular, sugerindo assim a existência de uma única fase cristalina no MIL-101(Cr), sendo este resultado consistente com o obtido por difração de raios-X de pós.



**Figura 3.5** - Micrografias de SEM e espectro de EDS do  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$  com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.

As micrografias do  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$  revelam partículas de tamanho pequeno e sem uma forma definida mas de tamanho regular e uniformes, sugerindo também aqui a presença de uma única fase cristalina. O espectro de EDS deste material veio comprovar a presença dos grupos amina no polímero de coordenação, confirmando os resultados obtidos por espectroscopia de infravermelho.



**Figura 3.6** – Micrografias de SEM do  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.

A partir da visualização das micrografias obtidas por SEM para o NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) observa-se que o material é menos homogêneo que os anteriores, uma vez que possui aglomerados de partículas com formas e tamanhos distintos, concluindo-se assim que o material em questão pode não possuir apenas uma fase cristalina como os polímeros de coordenação anteriores. Do que se conhece em termos bibliográficos, não existem estudos por SEM deste material, não havendo desta forma termos de comparação para se saber se este é o aspeto comum deste material.

Em suma, os resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização confirmaram que os polímeros de coordenação foram preparados e isolados com sucesso.

### 3.3. Estudo dos Materiais Compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101

Os polímeros de coordenação cuja preparação foi apresentada no Subcapítulo 3.2 foram utilizados como suportes sólidos do sal de TBA do polioxometalato, PW<sub>11</sub>Zn.

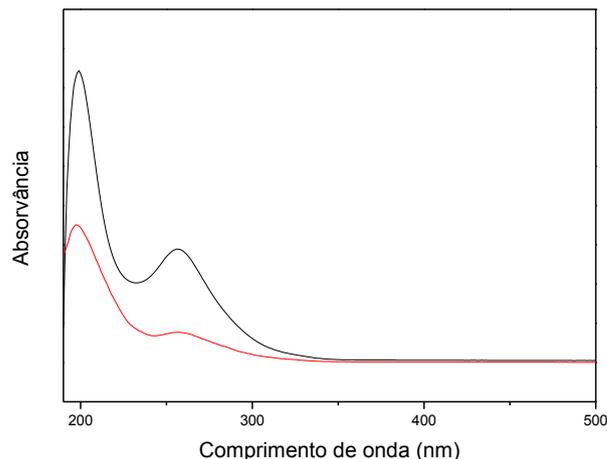
Os vários materiais compósitos preparados foram caracterizados por diferentes técnicas, tais como, espectroscopia de ultravioleta-visível, análise de ICP, espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), difração de raios-X de pó (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e mapeamento elementar de EDS.

#### 3.3.1. PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)

O material compósito PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) foi obtido pelo método de incorporação, utilizando-se uma solução do anião mono-substituído de zinco sob a forma de sal de TBA em CH<sub>3</sub>CN. Tendo-se verificado através da análise de ICP que o resultante material, PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) contém 0,104 mmol de PW<sub>11</sub>Zn por grama de compósito.

##### 3.3.1.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Esta técnica serviu para monitorizar a incorporação do polioxometalato PW<sub>11</sub>Zn no polímero de coordenação através da comparação do valor de absorvância da banda característica do PW<sub>11</sub>Zn a cerca de 250 nm, antes da incorporação no suporte e após várias horas da mistura do PW<sub>11</sub>Zn e suporte, sob agitação à temperatura ambiente. Na Figura 3.7 são representados os respetivos espectros antes e após incorporação do PW<sub>11</sub>Zn no MIL-101(Cr).



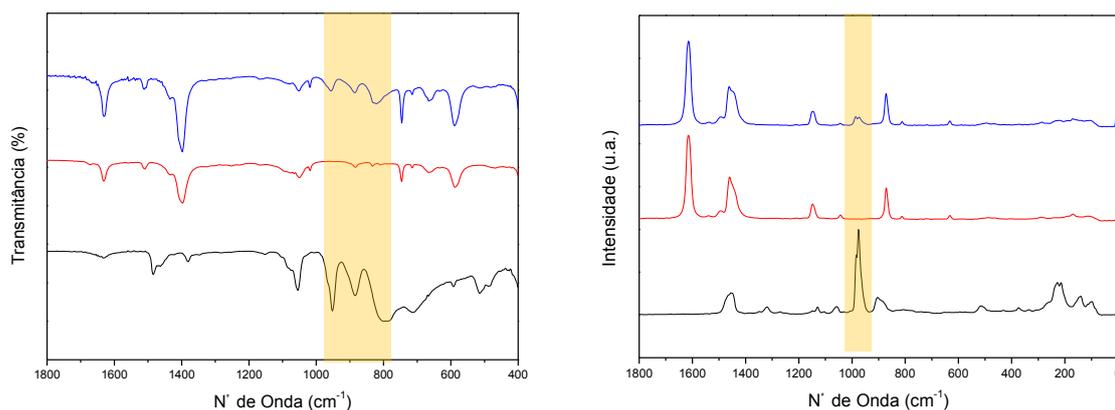
**Figura 3.7** – Espectros de UV-Vis da solução de PW<sub>11</sub>Zn ( $2,0 \times 10^{-5}$  M) ( – ) antes e ( - ) após incorporação no MIL-101(Cr).

Os espectros de UV-Vis obtidos a partir da solução de PW<sub>11</sub>Zn, antes e após incorporação no MIL-101(Cr), foram indicativos da incorporação do composto de zinco na estrutura do polímero de coordenação, uma vez que a banda a cerca de 250 nm característica do polioxometalato, após incorporação, sofreu um decréscimo considerável em termos de absorvância.

### 3.3.1.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman

As técnicas de espectroscopia de infravermelho e de Raman permitem, através da presença ou não das bandas de vibração características do polioxometalato, confirmar a presença deste no material suporte.

Os espectros de infravermelho e Raman obtidos (Figura 3.8) confirmaram a presença de PW<sub>11</sub>Zn na rede tridimensional do MIL-101(Cr). Por análise dos espectros de infravermelho verificou-se que o material compósito, PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr), exhibe as bandas características do suporte sólido, MIL-101(Cr), assim como as do PW<sub>11</sub>Zn. As vibrações do PW<sub>11</sub>Zn incluem os modos de alongamento assimétrico do P-O, W=O e W-O-W que correspondem às bandas localizadas a 1052 cm<sup>-1</sup>; 956 cm<sup>-1</sup>; 882 cm<sup>-1</sup> e 822 cm<sup>-1</sup>, respetivamente.<sup>[10,15]</sup> De uma forma similar, o espectro de Raman do material compósito também possui as bandas típicas do suporte sólido e duas novas bandas típicas do PW<sub>11</sub>Zn, localizadas a 986 cm<sup>-1</sup> e 974 cm<sup>-1</sup>, correspondentes às vibrações de alongamento simétrico e assimétrico da ligação entre o tungsténio e o oxigénio terminal.<sup>[16]</sup>

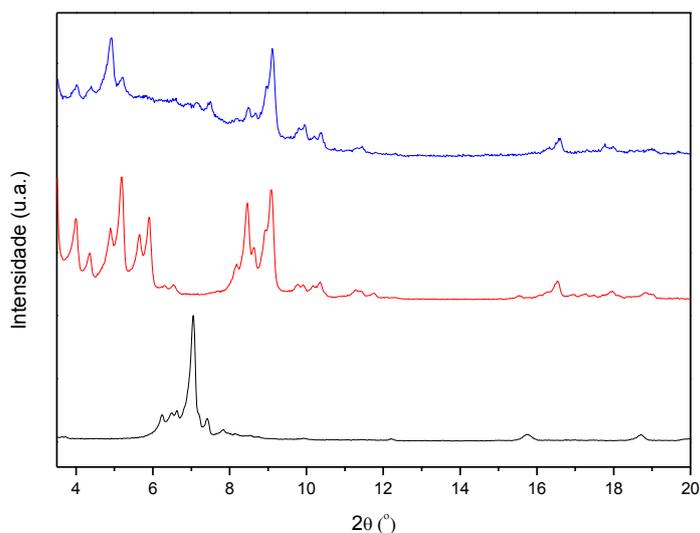


**Figura 3.8** – Espectros de infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), das amostras de ( – )  $PW_{11}Zn$ , ( - ) suporte sólido, MIL-101(Cr) e ( - ) material composto,  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .

### 3.3.1.3. Difração de Raios-X de pós

A estrutura cristalina do material composto foi também investigada por difração de raios-X de pós (Figura 3.9). A incorporação do  $PW_{11}Zn$  provocou algumas modificações no difratograma do material composto quando comparado com o do suporte sólido, uma vez que “novos” picos apareceram na região de  $2\theta$  entre  $6^\circ$  e  $8^\circ$ , não correspondendo a picos do polioxometalato. Além disso, houve também mudança de intensidade dos picos na região  $2\theta$  de  $3,5^\circ$  a  $6^\circ$  e de  $8^\circ$  a  $11^\circ$ . A mudança de intensidade deve-se às reflexões de Bragg características da família MIL-101 serem retidas nas mesmas posições mas com diferentes intensidades relativas. Em relação aos “novos” picos, foi proposto por Bromberg *et al.*, que estes não são “novos” uma vez que as posições dos picos de Bragg são consistentes com a célula unitária do MIL-101. Nos MIL-101 não modificados estes picos possuem uma intensidade nula. A incorporação deste polioxometalato altera a densidade eletrônica da estrutura cristalina do MIL-101, criando intensidades difratadas observadas nestas posições dos picos.<sup>[11,14,17,18]</sup>

A inexistência de picos correspondentes ao  $PW_{11}Zn$  no difratograma do material composto sugere que o polioxometalato está presente no material composto numa forma não cristalina como resultado da inclusão nas cavidades do suporte sólido, não ocorrendo degradação ou colapso do suporte sólido após incorporação.<sup>[15]</sup>



**Figura 3.9** - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras de ( - ) PW<sub>11</sub>Zn, ( - ) MIL-101(Cr) e ( - ) PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr).

#### 3.3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elemental de EDS

As imagens de SEM (Figura 3.10) mostram que o material compósito possui o mesmo tipo de micro cristais cúbicos como o suporte sólido, MIL-101(Cr) (Figura 3.4). A morfologia similar exibida por ambos os materiais dão uma indicação clara, juntamente com os resultados de difração de raios-X, que a estrutura cristalina do MIL-101(Cr) mantém-se inalterada após o processo de incorporação do PW<sub>11</sub>Zn. Além disso, a análise de EDS do material compósito indica a presença dos elementos constituintes do polioxometalato, nomeadamente W e Zn. Assim, o resultado obtido por EDS é concordante com os resultados das diferentes técnicas de caracterização que indicam que ocorreu incorporação do PW<sub>11</sub>Zn no suporte sólido. As imagens de mapeamento elemental de EDS mostram uma distribuição uniforme, não havendo nenhuma zona que se destaque, confirmando uma dispersão homogênea do polioxometalato no suporte sólido.

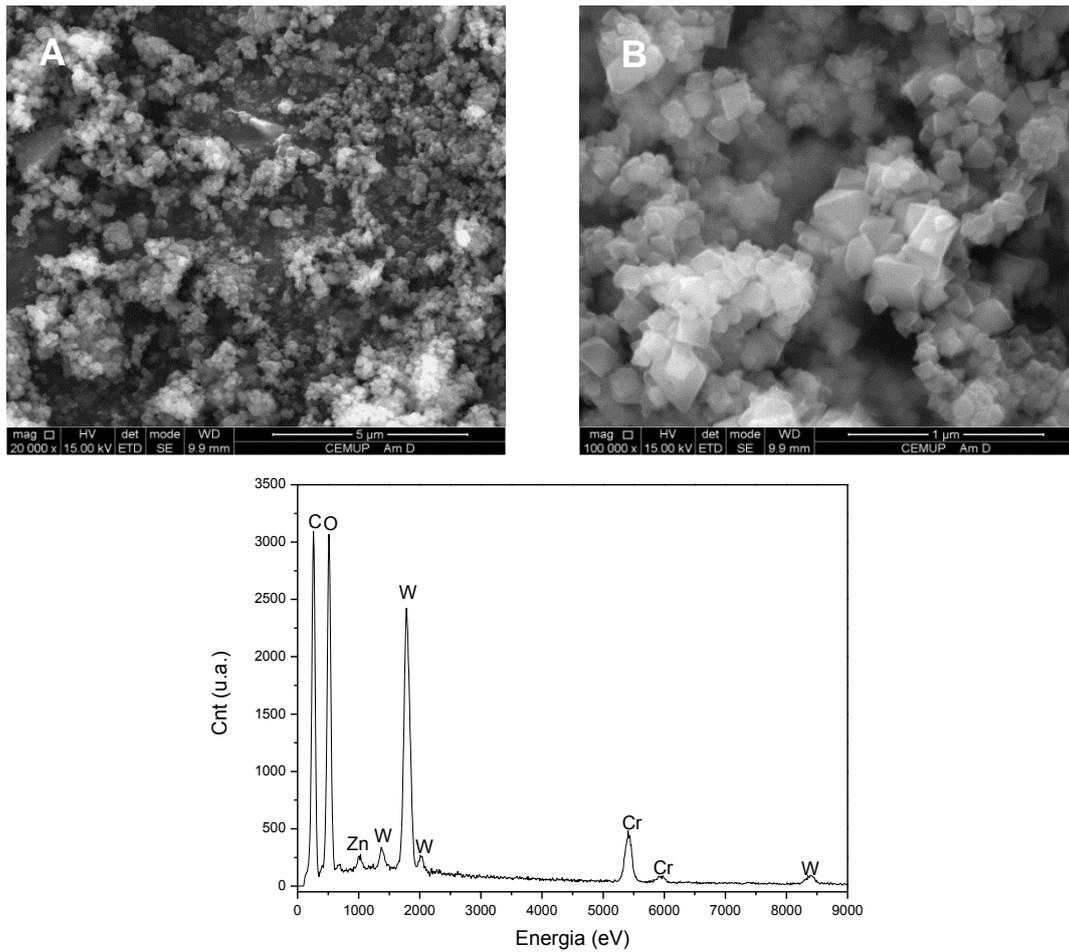


Figura 3.10 - Micrografias de SEM com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes e espectros de EDS do material composto,  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .

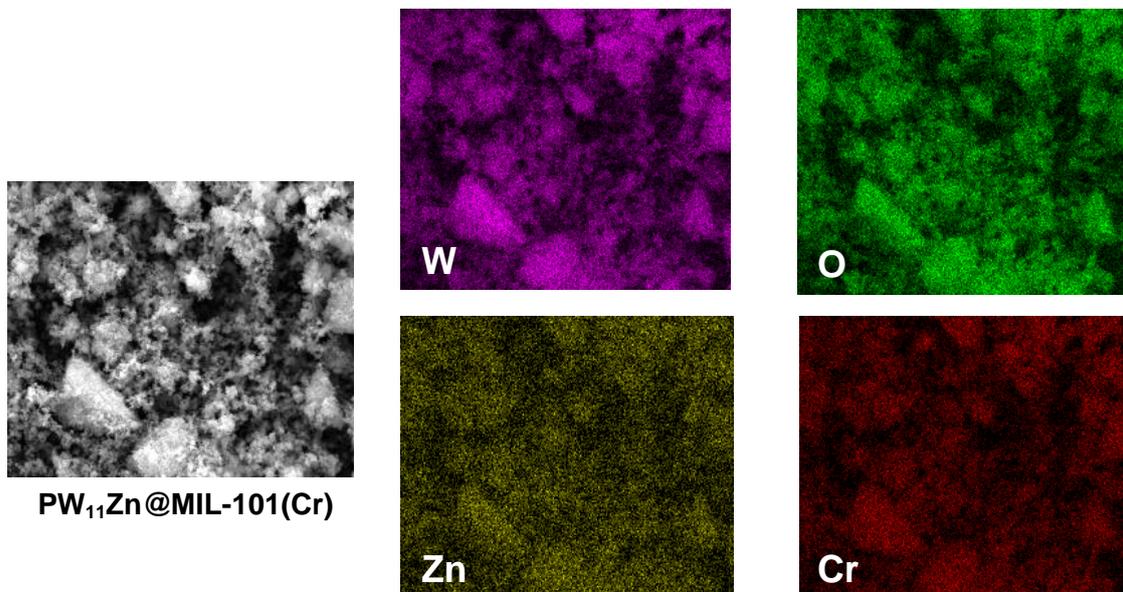


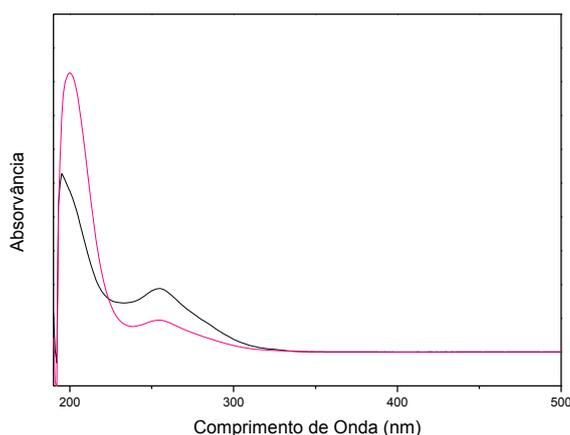
Figura 3.11 – Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material composto  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .

### 3.3.2. $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$

A preparação do material compósito  $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$  foi efetuada através da incorporação do sal de TBA do mono-substituído de zinco ( $PW_{11}Zn$ ) no suporte sólido poroso  $NH_2-MIL-101(Cr)$  em solução de  $CH_3CN$ . Por análise de ICP quantificou-se a quantidade de polioxometalato imobilizado no sólido: 0,089 mmol de  $PW_{11}Zn$  por grama de compósito.

#### 3.3.2.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

A incorporação do polioxometalato no suporte sólido foi controlada por espectroscopia UV-Vis através do seguimento da diminuição de absorvância da banda a aproximadamente 250 nm, característica do polioxometalato, antes e após 72 horas da mistura de  $PW_{11}Zn$  e suporte (Figura 3.12). Esta redução sugere ter havido incorporação do polioxometalato no  $NH_2-MIL-101(Cr)$ , levando à formação do material compósito.

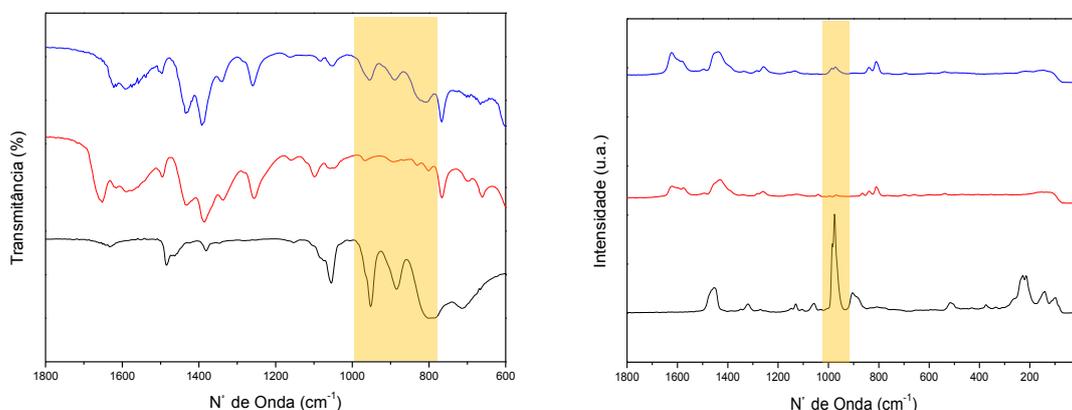


**Figura 3.12** – Espectros de UV-Vis da solução de  $PW_{11}Zn$  ( $2,0 \times 10^{-5}$  M) (—) antes e (—) após incorporação no  $NH_2-MIL-101(Cr)$ .

#### 3.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Assim como no material compósito anterior ( $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ ), a presença do polioxometalato no suporte sólido foi averiguada através de estudos por espectroscopia vibracional de infravermelho e Raman para o material compósito por comparação com os compostos isolados. O espectro de infravermelho do material  $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$  exibe as bandas típicas do polímero de coordenação, assim como os modos vibracionais do polioxometalato (Figura 3.13). As bandas exibidas por este material compósito relativas ao polioxometalato foram visualizadas a  $930\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}(W-O_d)$ ,  $868\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}(W-O_b-W)$  e  $788\text{ cm}^{-1}$   $\nu_{as}(W-O_c-W)$ . O espectro de Raman do material compósito também demonstra a presença do polioxometalato

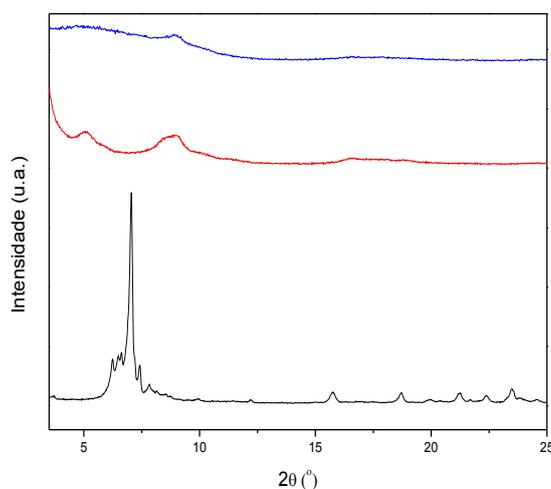
incorporado no NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). Além das bandas características do NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), o espectro do material compósito exibe também novas bandas localizadas a 986 cm<sup>-1</sup> e 974 cm<sup>-1</sup> correspondentes a vibrações de alongamento simétrico e assimétrico entre o oxigénio terminal e o tungsténio, respetivamente.



**Figura 3.13** – Espectros de infravermelho (à esquerda) e Raman (à direita) do ( – ) PW<sub>11</sub>Zn, ( – ) suporte sólido, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e ( – ) material compósito, PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr).

### 3.3.2.3. Difração de Raios-X de pós

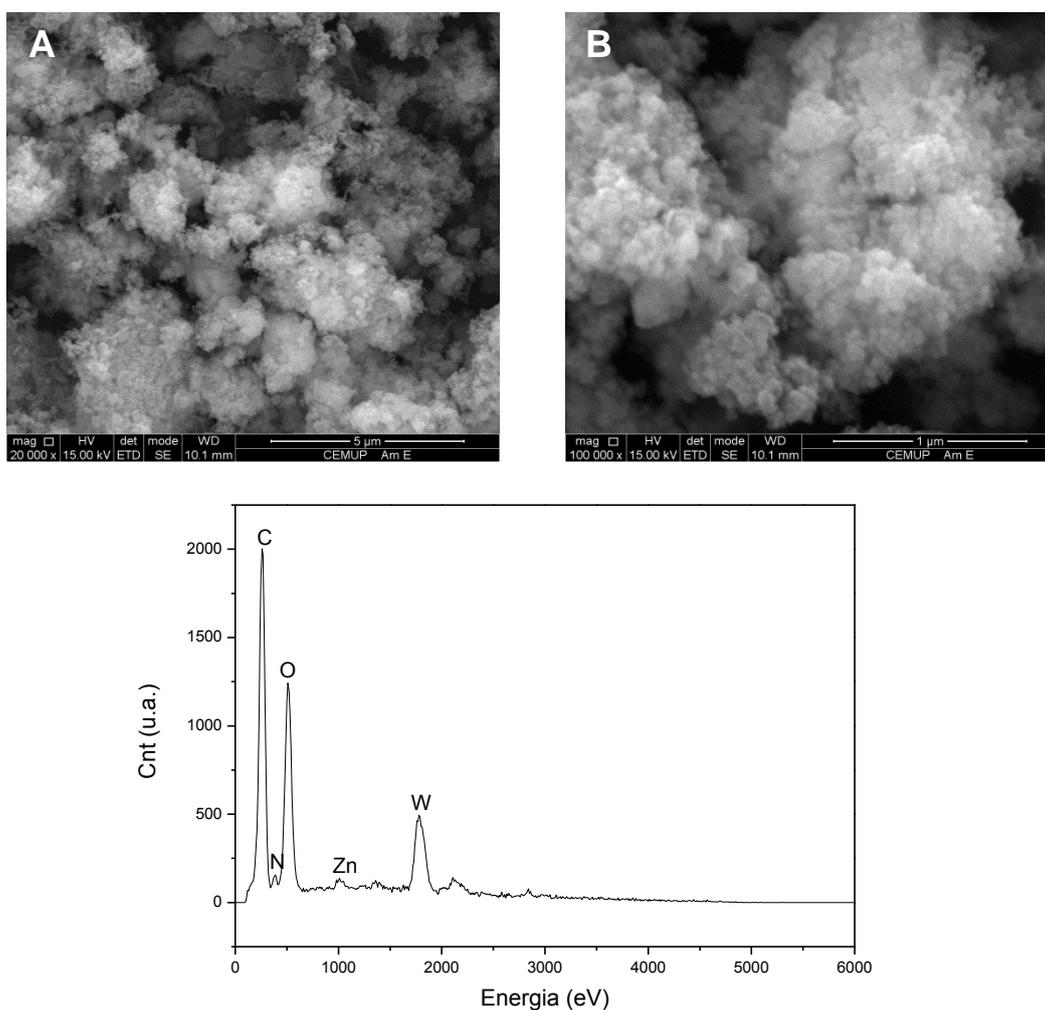
A estrutura cristalina do material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr), foi também analisada por difração de raios-X de pós (Figura 3.14). Por comparação do difratograma do material compósito com o difratograma do suporte sólido, observaram-se diferenças em relação à intensidade dos picos. Esta diferença é um indicador que a incorporação do PW<sub>11</sub>Zn na estrutura tridimensional do NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) formou um material compósito menos cristalino que o respetivo suporte sólido.



**Figura 3.14** - Padrões de difração de raios-X de pós das amostras do ( – ) PW<sub>11</sub>Zn, ( – ) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e ( – ) PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr).

### 3.3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS)

A diminuição da cristalinidade observada no material compósito foi também suportada por microscopia eletrônica de varrimento, uma vez que as partículas observadas nas micrografias obtidas para o PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) com a mesma ampliação que foi aplicada no suporte sólido, possuem agora morfologias diferentes, e são mais pequenas (Figura 3.15). Adicionalmente a análise efetuada por EDS ao material compósito manteve os elementos constituintes do suporte sólido (Figura 3.5) e indicou também a presença dos elementos constituintes do polioxometalato.



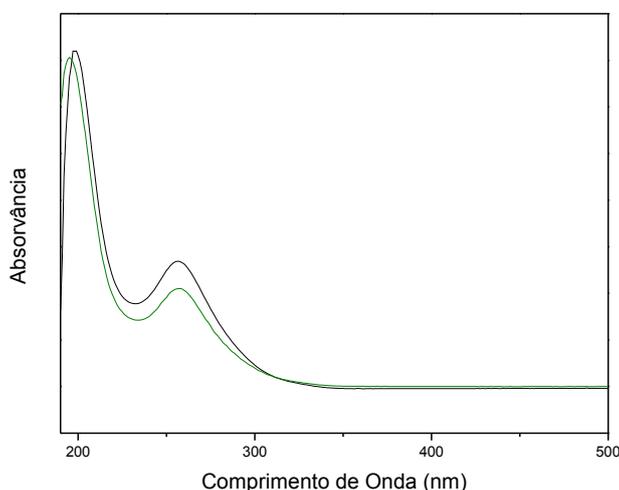
**Figura 3.15** – Micrografias de SEM e espectros de EDS do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.

### 3.3.3. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)

O material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) foi obtido através da incorporação do sal de TBA do anião PW<sub>11</sub>Zn no suporte sólido NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). Por análise de ICP conheceu-se a quantidade de polioxometalato incorporado por grama de compósito (0,0298 mmol). Este foi o compósito, que incorporou menor quantidade de polioxometalato nas suas redes tridimensionais. Este facto, pode dever-se ao menor tempo de contato entre o PW<sub>11</sub>Zn e o suporte sólido. A mistura da solução de PW<sub>11</sub>Zn com o suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), na preparação deste compósito, ocorreu apenas durante 48 horas, aos invés das 72 horas utilizadas para os restantes materiais compósitos preparados neste trabalho.

#### 3.3.3.1. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível

Assim como nos materiais compósitos anteriormente caracterizados, também este foi monitorizado por espectroscopia UV-Vis, para se verificar a ocorrência ou não da incorporação do PW<sub>11</sub>Zn no NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). A pequena diminuição do valor da absorvância da banda característica (a cerca de 250 nm) do polioxometalato, é indicativo de uma pequena incorporação do PW<sub>11</sub>Zn neste suporte, também confirmado pela análise de ICP.

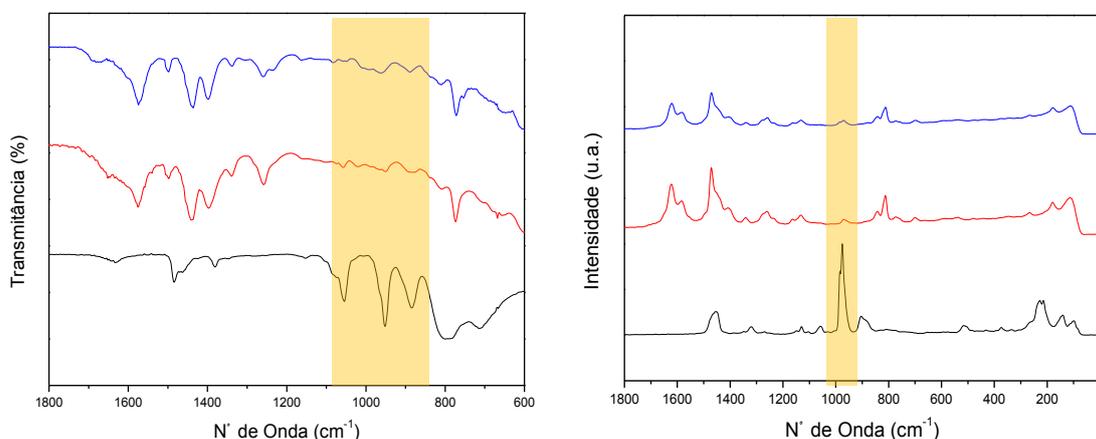


**Figura 3.16** – Espectros de UV-Vis da solução de PW<sub>11</sub>Zn ( $2,0 \times 10^{-5}$  M) (—) antes e (—) após incorporação no NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

#### 3.3.3.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Os espectros vibracionais de infravermelho e Raman obtidos não são conclusivos quanto à presença do polioxometalato no compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). O espectro de infravermelho do material compósito, não demonstra de forma clara a presença das bandas características do PW<sub>11</sub>Zn, não se conseguindo

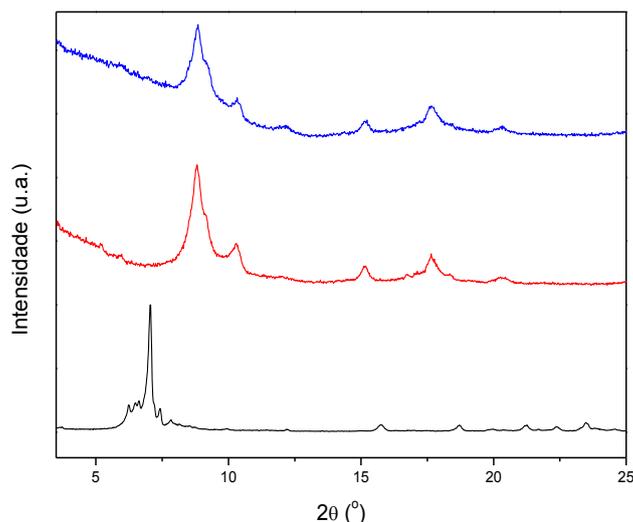
averiguar se as bandas presentes na região de 1100 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup> pertencem ao polioxometalato ou ao suporte NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). No espectro de Raman do material compósito também não se conseguem identificar claramente as bandas características do PW<sub>11</sub>Zn, uma vez que o suporte sólido apresenta bandas na mesma zona do polioxometalato.



**Figura 3.17** - Espectros de infravermelho (à esquerda) e Raman (à direita) do (—) PW<sub>11</sub>Zn, (—) suporte sólido, NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) e (—) material compósito, PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

### 3.3.3.3. Difração de Raio-X de pós

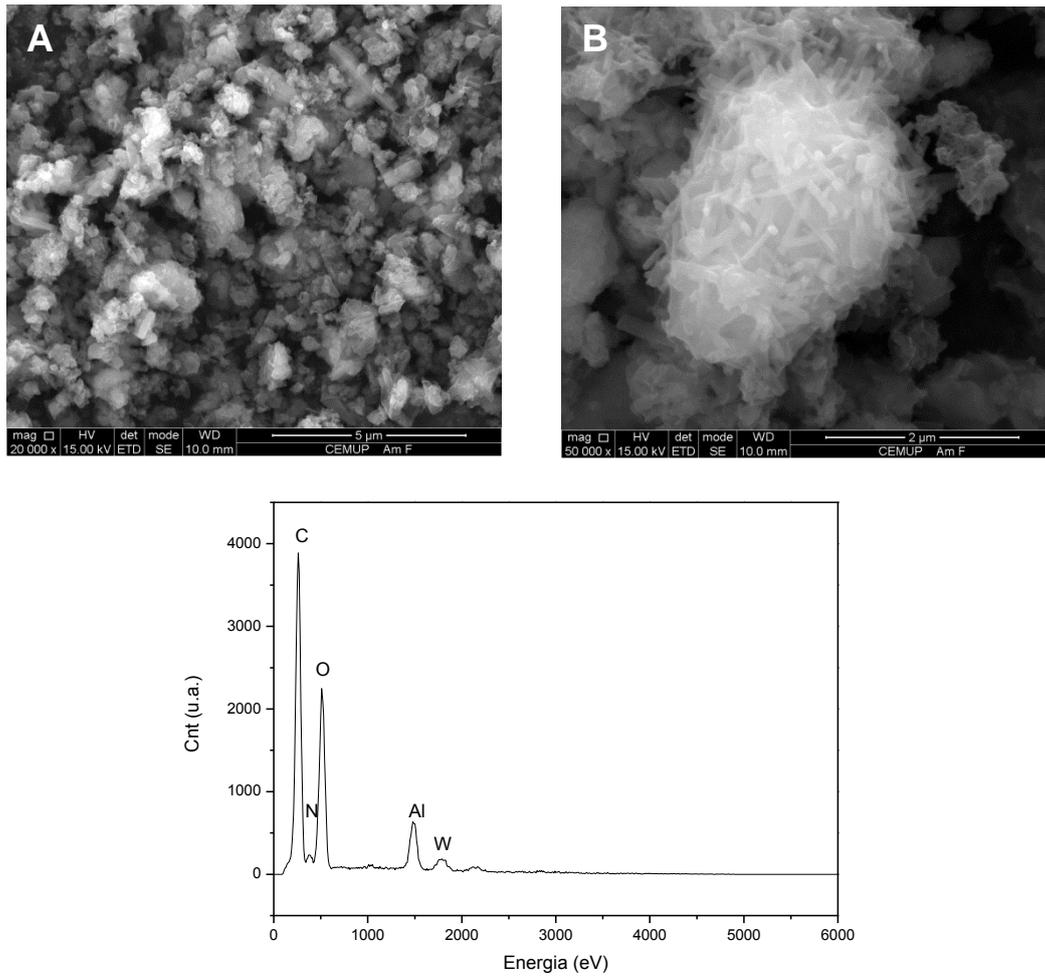
Por difração de raios-X de pós foi possível verificar que a cristalinidade do compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) se manteve, uma vez que o difratograma deste último é consistente com o do suporte sólido NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), não se tendo observado alterações em termos de localização e intensidade dos picos. Isto indica que o processo de incorporação do PW<sub>11</sub>Zn na estrutura tridimensional do NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) não provocou a degradação e/ou colapso do suporte sólido, pois a estrutura cristalina do material compósito foi preservada (Figura 3.18).



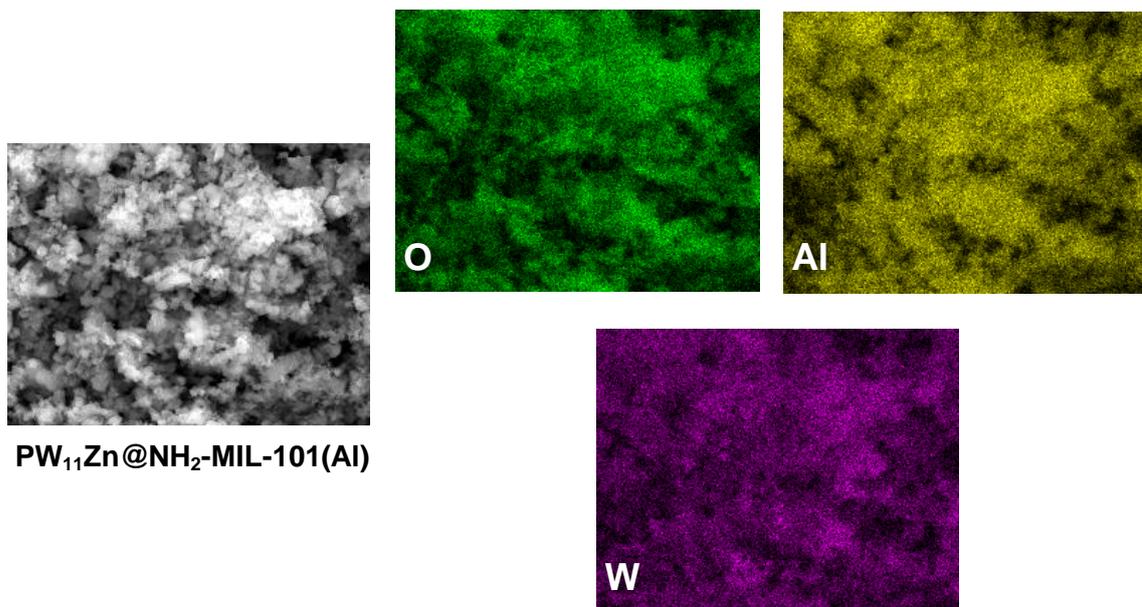
**Figura 3.18** – Padrões de difração de raios-X de pós das amostras do ( – ) PW<sub>11</sub>Zn, ( – ) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) e ( – ) PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

#### 3.3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elemental de EDS

As imagens de SEM do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) (Figura 3.19) mostram que o material compósito apresenta o mesmo tipo de partículas que o suporte sólido NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) (Figura 3.6), o que sugere que a estrutura cristalina é mantida após a incorporação do polioxometalato no suporte, estando assim de acordo com os resultados observados por XRD. Por análise de EDS pode identificar-se a presença de tungstênio no material compósito, confirmando a incorporação do polioxometalato no NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al). Os restantes elementos constituintes do polioxometalato (P e Zn) não foram observados no limite de deteção utilizado, devido provavelmente à pouca quantidade de polioxometalato incorporado no suporte sólido. Por fim, observando-se numa escala de 1 μm as imagens de mapeamento elemental de EDS, não se observa nenhuma zona que se destaque, concluindo-se que há uma distribuição homogênea dos elementos no material compósito.



**Figura 3.19** – Micrografias de SEM e espectro de EDS do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(AI) com A) ampliação de 20 000 vezes e B) ampliação de 50 000 vezes.



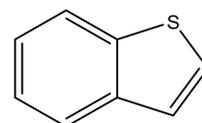
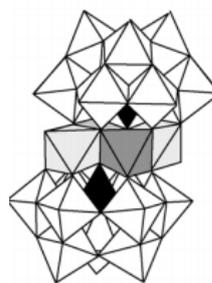
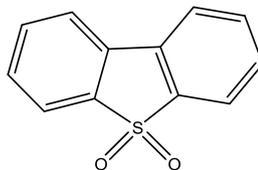
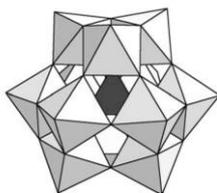
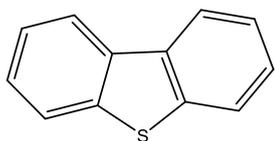
**Figura 3.20** - Imagens de mapeamento elemental de EDS para o material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr).

### 3.4. Referências

- [1] B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 1629–1658.
- [2] W. Clegg, in (Ed.: T.J.M.B.T.-C.C.C. II), Pergamon, Oxford, **2003**, pp. 579–583.
- [3] A. Y. Robin, K. M. Fromm, *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250*, 2127–2157.
- [4] K. M. Fromm, J. L. Sagué, L. Mirolo, *Macromolecular Symposia* **2010**, *291-292*, 75–83.
- [5] G. Férey, *Chemical Society Reviews* **2008**, *37*, 191–214.
- [6] S. H. Jung, J.-H. Lee, J.-S. Chang, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2005**, *26*, 880.
- [7] S. H. Jung, J.-H. Lee, P. M. Forster, G. Férey, A. K. Cheetham, J.-S. Chang, *Chemistry - A European Journal* **2006**, *12*, 7899.
- [8] P. Lidstrom, J. Tierney, B. Wathey, J. Westman, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225–9283.
- [9] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2.
- [10] N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Journal of Catalysis* **2008**, *257*, 315–323.
- [11] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, *RSC Advances* **2012**, *2*, 6417.
- [12] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 2565–2572.
- [13] M. Kandiah, M. H. Nilsen, S. Usseglio, S. Jakobsen, U. Olsbye, M. Tilset, C. Larabi, E. A. Quadrelli, F. Bonino, K. P. Lillerud, *Chemistry of Materials* **2010**, *22*, 6632–6640.
- [14] D. Jiang, L. L. Keenan, A. D. Burrows, K. J. Edler, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 12053–12055.
- [15] O. V. Zalomaeva, K. A. Kovalenko, Y. A. Chesalov, M. S. Mel'gunov, V. I. Zaikovskii, V. V. Kaichev, A. B. Sorokin, O. A. Kholdeeva, V. P. Fedin, *Dalton Transactions* **2011**, *40*, 1441–1444.
- [16] C. I. Cabello, M. G. Egusquiza, I. L. Botto, G. Minelli, *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *87*, 264–274.
- [17] L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S. A. Speakman, T. A. Hatton, *Chemistry of Materials* **2012**, *24*, 1664–1675.

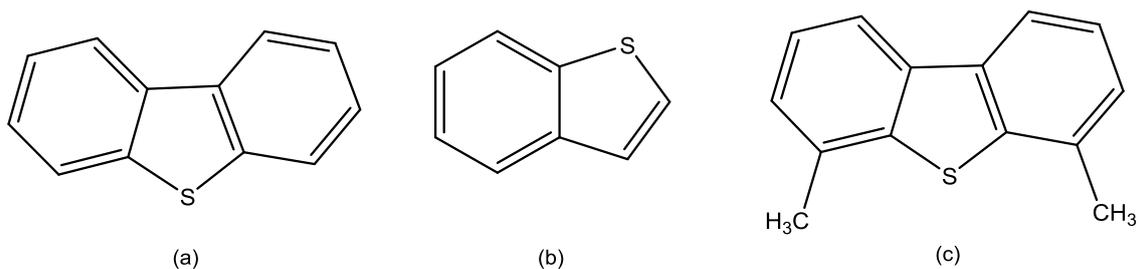
- [18] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Fuel Processing Technology* **2013**.  
DOI:10.1016/j.fuproc.2013.07.011

## 4. Aplicação dos POMs em Sistemas de Dessulfurização Oxidativa (ODS)



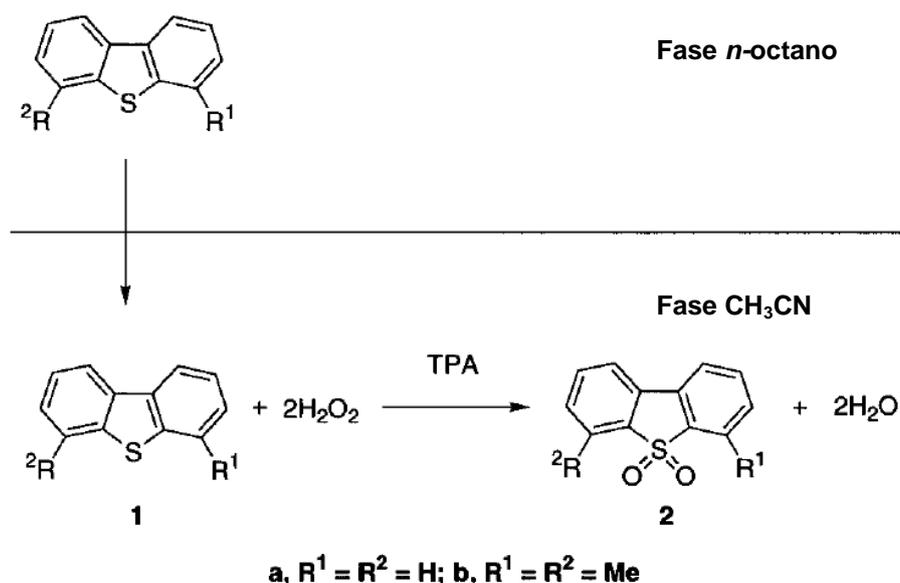
<b>4. Aplicação dos POMs em Sistemas de Dessulfurização Oxidativa (ODS).....</b>	<b>79</b>
<b>4.1. Estudos Catalíticos em Meio Homogéneo.....</b>	<b>82</b>
<b>4.2. Aplicação em Sistemas Bifásicos de ODS .....</b>	<b>83</b>
4.2.1. Otimização das Condições do Sistema ODS.....	84
4.2.1.1. Efeito da Natureza do Solvente de Extração .....	84
4.2.1.2. Efeito da Quantidade de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	85
4.2.1.3. Efeito da Quantidade do Catalisador .....	86
4.2.2. Estudos Catalíticos do Sistema Líquido-Líquido de ODS.....	87
<b>4.3. Reciclagem dos Sistemas Líquido-Líquido de ODS.....</b>	<b>90</b>
<b>4.4. Referências .....</b>	<b>92</b>

Durante a combustão dos combustíveis nos veículos motorizados há liberação de  $SO_x$ , o qual é um dos maiores contaminantes do meio ambiente. Para minimizar as emissões de  $SO_x$ , os níveis de enxofre nos combustíveis foram reduzidos para 10 ppm em muitos países ocidentais. No entanto, espera-se que dentro de poucos anos não sejam permitidos quaisquer níveis de enxofre, ou seja, que os combustíveis sejam ultra limpos. Atualmente, o processo tecnológico aplicado para remoção dos compostos de enxofre é a hidrodessulfurização (HDS), o qual funciona a altas temperaturas e a altas pressões e com consumo elevado de  $H_2$ , e não permitindo uma remoção eficaz do dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados. Portanto, para se alcançar a produção de combustíveis ultra limpos, novos processos complementares têm sido investigados.<sup>[1-4]</sup> Entre estes processos, encontra-se a dessulfurização oxidativa (ODS). Este último processo, atua sob condições “amigas do ambiente”, minimizando o consumo de reagentes, tempo e energia, permitindo acima de tudo a remoção dos compostos de enxofre não removidos por HDS, apresentados na Figura 4.1.



**Figura 4.1** – Compostos de enxofre (a) dibenzotiofeno (DBT), (b) 1-benzotiofeno (1-BT), (c) 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) removidos por ODS.

O sistema ODS descrito na literatura apresenta essencialmente duas fases: inicialmente dá-se a oxidação dos compostos de enxofre nas correspondentes sulfonas e/ou sulfóxidos e, por último, os compostos oxidados são removidos por extração líquido-líquido ou outro processo adequado.<sup>[1,3,5-7]</sup> A facilidade na remoção destes compostos deve-se às sulfonas e/ou sulfóxidos possuírem propriedades químicas e físicas diferentes dos compostos antes de sofrerem a oxidação, sendo um exemplo dessas propriedades a diferença de polaridade. A maior polaridade das sulfonas e/ou sulfóxidos permite que os compostos de enxofre quando oxidados, mantenham-se numa fase mais polar, sendo assim removidos eficazmente por um solvente com polaridade adequada. Esta transferência de fase foi inicialmente observada por Yazu *et al.* ao oxidar DBT e 4,6-DMDBT com peróxido de hidrogénio, catalisada por ácido fosfotúngstico, utilizando um sistema bifásico de *n*-octano/acetonitrilo. Ambos os compostos de enxofre foram eficazmente oxidados e removidos da fase do *n*-octano (Figura 4.2).<sup>[7]</sup>



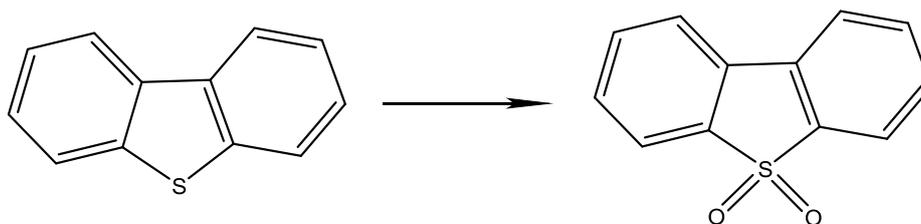
**Figura 4.2** – Representação da oxidação do DBT ou 4,6-DMDBT (1) à correspondente sulfona (2) num sistema bifásico *n*-octano/acetonitrilo.<sup>[7]</sup>

No presente trabalho, avaliou-se inicialmente o desempenho catalítico dos sais de TBA dos polioxometalatos previamente preparados (Capítulo 2), para a oxidação do DBT, em sistema homogéneo. Numa fase seguinte, procedeu-se à aplicação dos mesmos catalisadores em processos de ODS, utilizando-se sistemas bifásicos líquido-líquido (*n*-octano/líquido iónico). Estes estudos foram efetuados utilizando-se óleos modelo, preparados a partir dos compostos de enxofre presentes nos combustíveis.

#### 4.1. Estudos Catalíticos em Meio Homogéneo

Os estudos iniciais de desempenho catalíticos dos polioxometalatos preparados (Capítulo 2) foram efetuados em sistemas homogéneos. O substrato investigado foi o DBT (0,05 mmol), o qual foi dissolvido juntamente com o sal de TBA do polioxometalato (3,0 μmol), em acetonitrilo (0,75 mL), iniciando-se a reação catalítica com a adição do oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (45 μL).

A reação do DBT foi investigada utilizando-se os catalisadores PW<sub>11</sub>Zn, PW<sub>11</sub>V, (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub> e (ZnW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>3</sub>, tendo sido a sulfona o único produto identificado em todas as reações catalíticas realizadas (100% de seletividade) (Esquema 4.1).



Esquema 4.1 - Reação de oxidação do DBT na correspondente sulfona.

Os valores de conversão correspondentes às reações de oxidação do DBT, catalisadas pelos vários polioxometalatos até às 6 horas de reação estão apresentados na Figura 4.3. O catalisador mais ativo foi o mono-substituído de zinco, o qual após 4 horas de reação atingiu 99,6 % de conversão e às 6 horas de reação todo o DBT já estava convertido na correspondente sulfona. O segundo catalisador que mostrou ser mais ativo, foi o heteropolianião do tipo sanduíche,  $(PW_9)_2Zn_4$ , que apresentou uma conversão dentro dos 90% a partir das 4 horas de reação. A pouca evolução da reação a partir dessa hora e até às 24h (91% para 93%) pode dever-se à ausência de  $H_2O_2$ , ou seja, o oxidante presente na reação foi possivelmente consumido na totalidade nas primeiras horas de reação. Por sua vez, os catalisadores com piores atividades catalíticas foram o  $PW_{11}V$  e o  $(ZnW_9)_2Zn_3$ . Uma das causas para a pouca evolução da reação com estes dois polioxometalatos pode dever-se ao  $H_2O_2$  ter sido decomposto na totalidade, provavelmente pelo próprio catalisador, não tendo sido possível assim oxidar em maior extensão o DBT.

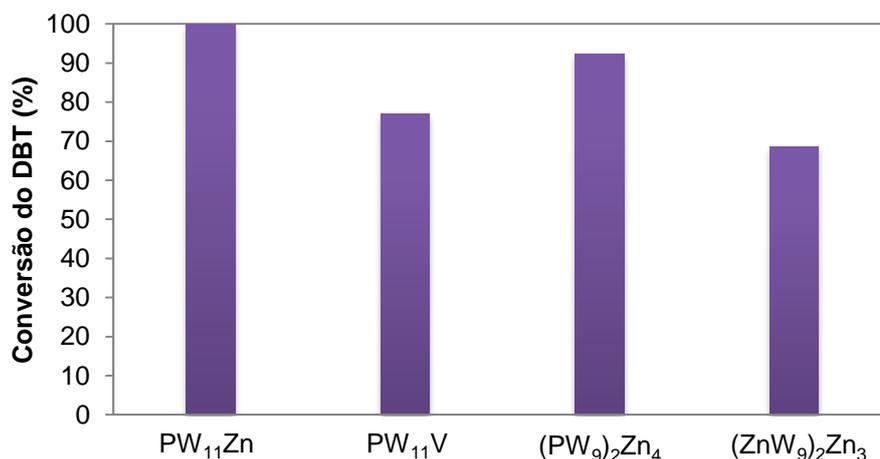


Figura 4.3 - Valores de conversão ao fim de 6 horas de reação de oxidação do DBT, catalisada por diferentes polioxometalatos, num sistema homogéneo, em  $CH_3CN$ , utilizando  $H_2O_2$  como oxidante.

## 4.2. Aplicação em Sistemas Bifásicos de ODS

Os processos de ODS foram estudados utilizando-se óleos modelo representativos dos compostos de enxofre de difícil remoção dos combustíveis (DBT,

1-BT e 4,6-DMDBT). Estes foram previamente preparados a partir da dissolução do DBT ou da mistura dos vários compostos em *n*-octano (aproximadamente 500 ppm ou 0,0156 mol.dm<sup>-3</sup> de cada um). Os processos foram realizados utilizando-se igual volume de óleo modelo e de um solvente de extração. Nestes sistemas estudados, o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é imiscível com o óleo modelo e com o solvente para extração. Como catalisadores homogéneos utilizaram-se os polioxometalatos preparados no Capítulo 2, os quais encontram-se dissolvidos e imobilizados no solvente de extração.

O estudo do processo de ODS nesta dissertação consiste em dois passos fundamentais: i) *extração inicial*, o qual consiste na extração inicial dos compostos de enxofre não oxidados do óleo modelo para o solvente de extração, simplesmente causada pela agitação vigorosa do sistema bifásico durante 10 minutos a 50 °C; ii) *etapa catalítica*, no qual ocorre a oxidação dos compostos de enxofre, catalisada pelos polioxometalatos, a qual é iniciada após a adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

A quantidade de enxofre presente na solução de óleo modelo foi quantificada periodicamente por análise de cromatografia gasosa, tendo-se utilizado como padrão, o tetradecano. Uma vez que, a quantificação do teor de enxofre é monitorizada apenas na fase de óleo, não foi possível identificar a presença de sulfonas e/ou sulfóxidos nesta fase. Importa referir que só após a oxidação do(s) composto(s) de enxofre ocorre novamente extração destes da fase do óleo para a fase do solvente de extração. Neste caso, a extensão da reação de oxidação do(s) composto(s) de enxofre é determinada considerando que a quantidade oxidada é igual à quantidade transferida, após adição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ou seja na fase catalítica do processo ODS.

#### 4.2.1. Otimização das Condições do Sistema ODS

Inicialmente procedeu-se à otimização do sistema ODS, onde vários parâmetros foram avaliados, como a natureza do solvente, a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e a quantidade de catalisador. Este estudo foi efetuado utilizando-se o catalisador homogéneo que mostrou maior atividade catalítica no estudo em sistema homogéneo realizado anteriormente (Subcapítulo 4.1), sendo este, o PW<sub>11</sub>Zn. Utilizou-se ainda o óleo modelo com 500 ppm de DBT.

##### 4.2.1.1. Efeito da Natureza do Solvente de Extração

O sistema de ODS foi estudado utilizando-se dois diferentes solventes de extração, o acetonitrilo e ainda um líquido iónico 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfacto (BMIPF<sub>6</sub>). Utilizou-se igual volume de óleo de DBT e de cada um dos solventes de extração (0,75 mL), 5,0 µmol de PW<sub>11</sub>Zn, 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e o

processo ocorreu a 50 °C. A natureza do solvente de extração mostrou ter um papel importante na eficiência do processo de ODS (Figura 4.4). Por comparação dos dois solventes de extração, verificou-se que o processo ODS efetuado na presença de líquido iónico, BMIPF<sub>6</sub>, possui maior conversão, visto ao fim de 1 hora e 30 minutos de reação, todo o DBT ter sido removido do óleo modelo. Por outro lado, quando o acetonitrilo foi usado como solvente de extração, a remoção de aproximadamente 40% de DBT do óleo modelo foi conseguida ao fim de 4 horas de reação. Estes resultados indicam que o BMIPF<sub>6</sub> é mais eficiente do que o acetonitrilo como solvente de extração. No entanto, o solvente que demonstrou melhor extração inicial (antes da adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) foi o acetonitrilo, não revelando contudo o mesmo comportamento durante a fase catalítica de ODS. Este resultado sugere que o BMIPF<sub>6</sub> deverá ter um papel importante na própria reação catalítica de oxidação do DBT, tal como já referido anteriormente na literatura.<sup>[2]</sup>

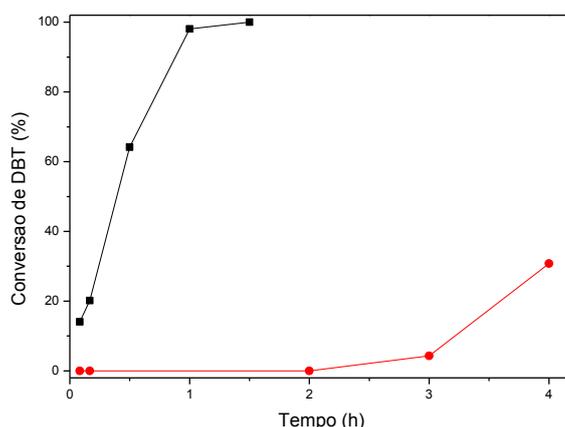
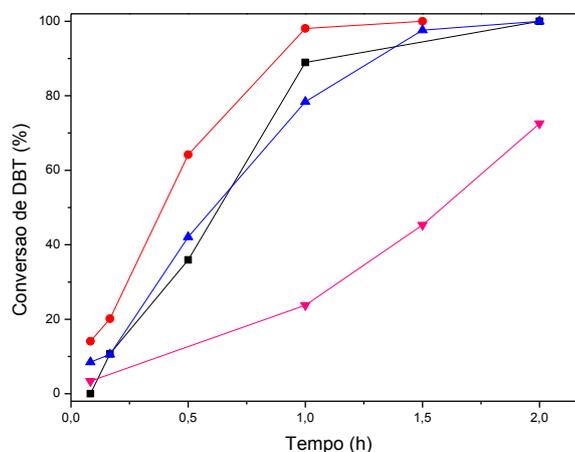


Figura 4.4 – Avaliação do efeito do solvente de extração (-■-) BMIPF<sub>6</sub> e (-●-) CH<sub>3</sub>CN no sistema de ODS.

#### 4.2.1.2. Efeito da Quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

No efeito da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no desempenho do sistema de ODS, variou-se a quantidade deste oxidante (15, 30, 60, 90 µL), mantendo-se os restantes parâmetros constantes (50 °C, 5,0 µmol de PW<sub>11</sub>Zn, 0,75 mL de óleo DBT e 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>). A quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> demonstrou ter uma grande influência na performance do sistema de ODS (Figura 4.5). Por comparação das diferentes quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estudadas, verificou-se uma maior remoção de DBT do óleo modelo na presença de 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, permitindo uma remoção completa do DBT ao fim de 1 hora e 30 minutos de reação. Por sua vez, o pior resultado ocorreu quando da utilização de 90 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> que até às 2 horas apenas permitiu a remoção de aproximadamente 70%. Com este resultado, verificou-se que a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

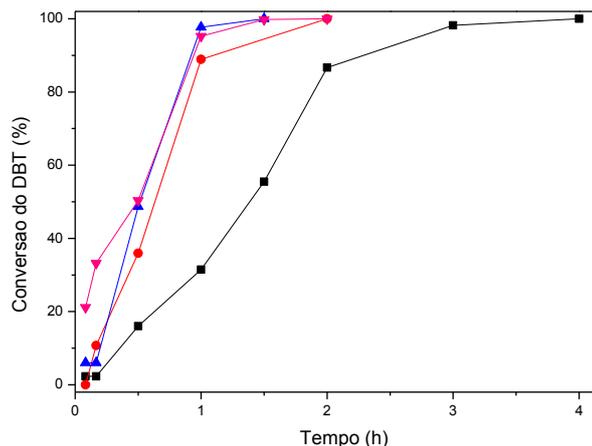
utilizada deve ser bem controlada, pois apesar de favorecer o equilíbrio da reação, a sua utilização em excesso pode inibir a reação do sistema de ODS.



**Figura 4.5** - Comparação do efeito de diferentes quantidades (■) 15 µL, (●) 30 µL, (▲) 60 µL e (▼) 90 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, no sistema de ODS.

#### 4.2.1.3. Efeito da Quantidade do Catalisador

No efeito da quantidade de catalisador PW<sub>11</sub>Zn, variou-se a quantidade deste (3, 5, 9, 12 µmol) e mantiveram-se os restantes parâmetros do sistema de ODS constantes (50 °C, 30 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,75 mL de óleo DBT e 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>). Também neste estudo a quantidade de catalisador PW<sub>11</sub>Zn demonstra ser um fator importante na eficiência do processo de ODS. Todas as quantidades de catalisador avaliadas permitiram remover completamente o DBT do óleo modelo, mas em tempos de reação diferentes (Figura 4.6). Apesar dos melhores resultados terem sido obtidos utilizando-se as quantidades de catalisador 9 e 12 µmol, a diferença observada não compensa uma utilização tão elevada de catalisador, uma vez que utilizando-se 5 µmol obtém-se a mesma conversão de DBT após 2 horas de reação, ou seja apenas 30 minutos após a remoção completa observada pelas maiores quantidades de catalisador.



**Figura 4.6** – Comparação do efeito das diferentes quantidades (■-) 3,0 μmol, (●-) 5,0 μmol, (▲-) 9,0 μmol e (▼-) 12 μmol de catalisador,  $PW_{11}Zn$ , no sistema ODS.

Em suma, pode concluir-se que as condições otimizadas utilizando-se o  $PW_{11}Zn$  como catalisador homogéneo, num sistema líquido-líquido são: 0,75 mL de óleo modelo, 0,75 mL de  $BMIPF_6$ , 5,0 μmol de catalisador, 30 μL de  $H_2O_2$  e  $T = 50\text{ }^\circ C$ . Estas serão as condições experimentais escolhidas para prosseguir os estudos catalíticos de ODS, uma vez que foi para estas condições que se obteve a remoção mais rápida de DBT do óleo modelo.

#### 4.2.2. Estudos Catalíticos do Sistema Líquido-Líquido de ODS

Após otimização e seleção das condições a utilizar no sistema de ODS, importa agora comparar o desempenho catalítico dos diferentes polioxometalatos (Capítulo 2). A Figura 4.7 mostra que os polioxometalatos com melhores performances catalíticas são o  $PW_{11}Zn$  e o  $(PW_9)_2Zn_4$ , pois ao fim de 1 hora de reação praticamente todo o DBT tinha sido removido na presença destes dois catalisadores. Para os catalisadores homogéneos  $PW_{11}V$  e  $(ZnW_9)_2Zn_3$ , foi feita a quantificação de  $H_2O_2$  no final da reação, de forma a avaliar se os baixos valores de remoção se devem a um consumo não eficiente do  $H_2O_2$  durante o processo de ODS ou se ocorrem devido à desativação do catalisador homogéneo. Então, através da medição da quantidade de peróxido de hidrogénio após a reação verificou-se que, na presença de ambos os polioxometalatos, o peróxido de hidrogénio tinha sido praticamente consumido e/ou decomposto na totalidade durante o processo de ODS. Desta forma, fez-se duas reações extra com o  $PW_{11}V$  e o  $(ZnW_9)_2Zn_3$  nas mesmas condições experimentais que as anteriores (0,75 mL de óleo modelo, 0,75 mL de  $BMIPF_6$ , 5,0 μmol de catalisador e  $T = 50\text{ }^\circ C$ ) mas com o dobro do  $H_2O_2$  (60 μl) e verificou-se mais uma vez que não

houve conversão total do DBT, tendo-se averiguado através da medição do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que todo o peróxido de hidrogénio tinha sido praticamente consumido. Assim, as baixas conversões obtidas com a utilização destes dois catalisadores poderão dever-se ao facto de já não existir peróxido de hidrogénio no sistema, devido aos catalisadores  $\text{PW}_{11}\text{V}$  e  $(\text{ZnW}_9)_2\text{Zn}_3$  promoverem a decomposição do oxidante. Sendo esta decomposição provavelmente mais rápida, que a reação de oxidação do DBT, impedindo desta forma uma maior oxidação do DBT e, por sua vez, uma maior remoção do DBT do óleo modelo.

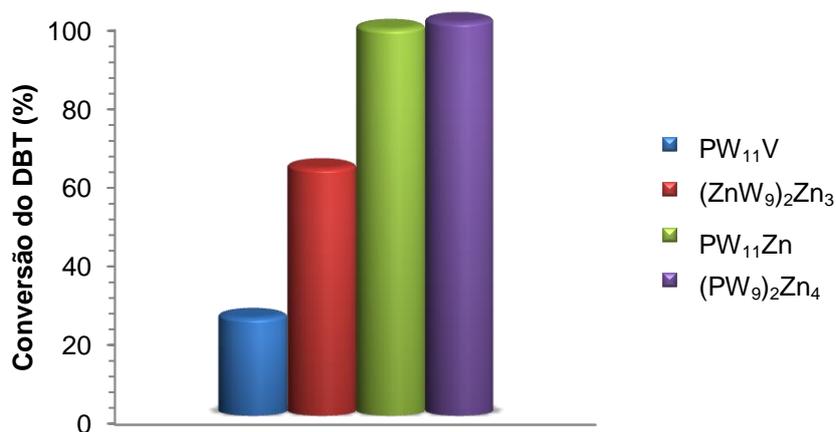
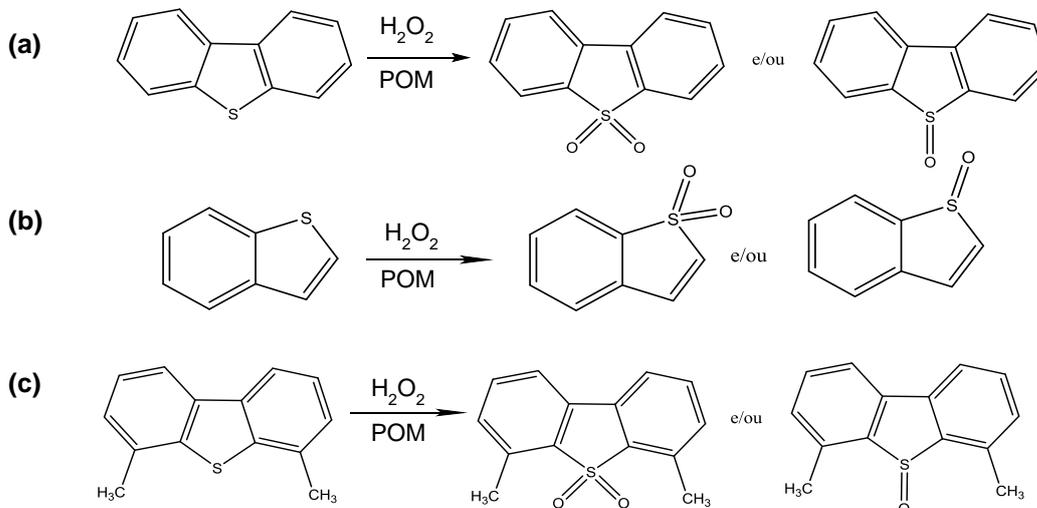


Figura 4.7 – Representação das conversões do DBT ao fim de 1 hora de reação na presença dos diferentes polioxometalatos.

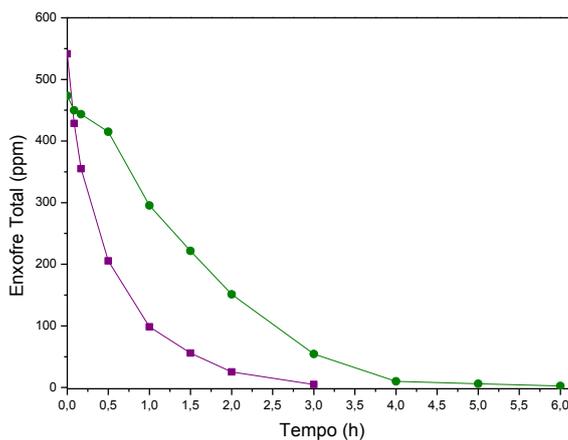
Como o  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$  e o  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$  foram os catalisadores que apresentaram melhor atividade catalítica nas condições experimentais utilizadas, avaliou-se o seu desempenho no sistema de ODS, utilizando-se uma solução de óleo modelo com multicomponentes representativos dos compostos de enxofre presentes no combustível (DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT), sendo estes os de mais difícil remoção pelo processo de HDS. Este óleo modelo possui 500 ppm de cada um dos compostos em solução de *n*-octano. Estes compostos serão possivelmente oxidados a sulfonas e/ou sulfóxidos, como apresentado no Esquema 4.2, no entanto a sua identificação e quantificação não foi realizada no âmbito deste trabalho para os sistemas de ODS estudados.

Na Figura 4.8 apresenta-se a evolução da quantidade total de enxofre presente no óleo modelo de multicomponentes ao longo do tempo, na presença dos catalisadores  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$  e  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$ . Comparando-se ambos os sistemas de ODS, verifica-se que a reação catalisada pelo  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$  é mais rápida que a reação catalisada pelo mono-substituído de zinco, permitindo uma conversão praticamente total de enxofre após as 3 horas de reação (4 ppm). Por sua vez, utilizando-se o

mono-substituído de zinco, após 5 horas de reação, o óleo modelo ainda apresentou 7 ppm de enxofre.



**Esquema 4.2** - Reação de oxidação do (a) DBT, (b) 1-BT e (c) 4,6-DMDBT nas suas correspondentes sulfonas e/ou sulfóxidos.



**Figura 4.8** - Dessulfurização oxidativa do óleo modelo com mistura de DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT, na presença dos catalisadores homogêneos, (-●-)  $PW_{11}Zn$  e (-■-)  $(PW_9)_2Zn_4$ .

A extração inicial de cada um dos compostos de enxofre foi analisada separadamente para o sistema de ODS, utilizando  $PW_{11}Zn$  e  $(PW_9)_2Zn_4$  como catalisadores (Tabela 4.1). Na presença de ambos os catalisadores, as percentagens de extração foram relativamente semelhantes, sendo o 1-BT e o DBT os compostos de enxofre mais facilmente extraídos do óleo modelo para a fase mais polar sem sofrerem oxidação, enquanto o 4,6-DMDBT é o mais difícil de transferir. As diferenças verificadas na remoção dos compostos de enxofre estão relacionadas com as suas diferentes solubilidades no solvente de extração ( $BMIPF_6$ ), assim como, com o tamanho e a geometria de cada composto.<sup>[8]</sup> O 1-BT possui o diâmetro molecular mais

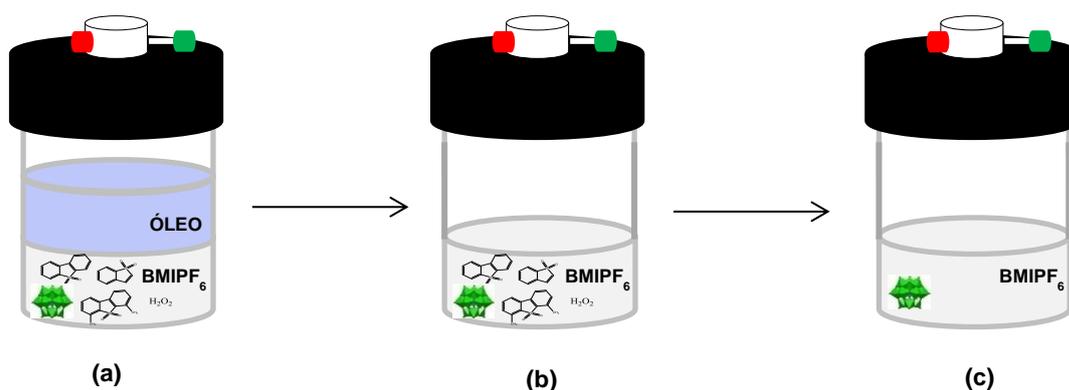
pequeno comparativamente com os outros compostos, daí a facilidade do seu transporte da fase do óleo para a fase mais polar.<sup>[9,10]</sup>

**Tabela 4.1** - Percentagem da extração inicial do óleo modelo para o solvente de extração, após 10 minutos de agitação a 50 °C, para cada um dos compostos de enxofre, na presença dos catalisadores homogêneos

Composto	DBT (%)	1-BT (%)	4,6-DMDBT (%)
PW <sub>11</sub> Zn	52	58	21
(PW <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>4</sub>	46	48	12

### 4.3. Reciclagem dos Sistemas Líquido-Líquido de ODS

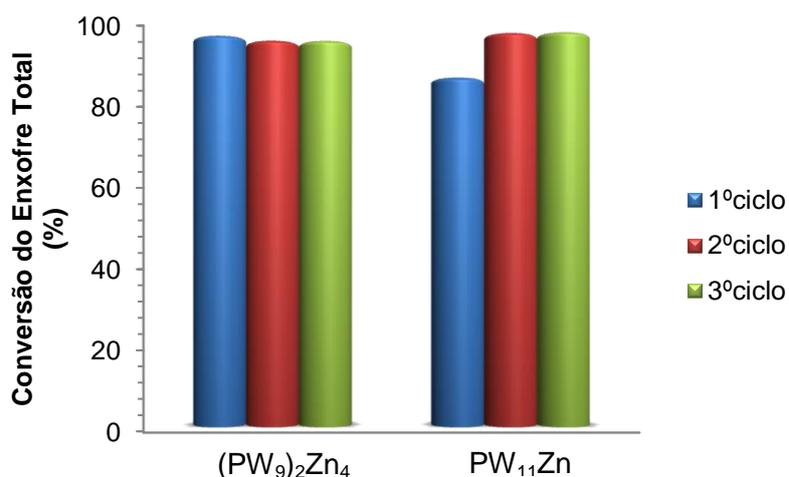
A reciclagem dos catalisadores homogêneos com melhores atividades catalíticas foi possível de realizar em ciclos consecutivos do processo de ODS, uma vez que, os catalisadores homogêneos encontram-se imobilizados na fase do líquido iônico, BMIPF<sub>6</sub>. A reciclagem foi efetuada usando-se o óleo modelo contendo os três diferentes compostos de enxofre. A fase do líquido iônico, BMIPF<sub>6</sub>, contendo o catalisador foi recuperada no final de cada ciclo de ODS. Inicialmente removeu-se a fase do óleo modelo, e posteriormente procedeu-se à lavagem do líquido iônico com uma mistura de 1:1 de éter dietílico e acetato de etilo durante 10 minutos em agitação à temperatura ambiente para remoção dos compostos de enxofre presentes. Esta lavagem é repetida três vezes (Figura 4.9). No final, o líquido iônico está pronto a ser reutilizado através da adição de mais óleo modelo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Esquema 4.3** - Representação da reciclagem do sistema de ODS, final da reação catalítica (a), após remoção da fase do óleo modelo (b) e após 3 lavagens consecutivas com éter dietílico e acetato de etilo (1:1) para remoção dos compostos de enxofre aqui presentes (c).

Três ciclos consecutivos do processo de ODS foram efetuados com cada um dos catalisadores homogêneos, imobilizados no líquido iônico, BMIPF<sub>6</sub>. Na Figura 4.9 estão representadas as extrações de enxofre obtidas em três ciclos consecutivos de ODS na presença de cada um dos catalisadores (PW<sub>11</sub>Zn e (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>) após 3 horas de reação. A atividade catalítica do polioxometalato do tipo sanduíche manteve-se praticamente estável entre os vários ciclos do processo de ODS, apenas se observando uma pequena diminuição do teor de enxofre removido no segundo e terceiro ciclo. No entanto, a performance catalítica do PW<sub>11</sub>Zn mostrou o efeito contrário, ou seja, no segundo e terceiro ciclo promoveu um aumento razoável da extração dos compostos de enxofre do óleo modelo para o BMIPF<sub>6</sub>.

Em conclusão, os sistemas de ODS óleo/BMIPF<sub>6</sub>, utilizando os catalisadores homogêneos PW<sub>11</sub>Zn e (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>, mostraram ser eficientes e possíveis de reciclar utilizando-se um óleo modelo contendo os compostos de enxofre de mais difícil extração. Além disso, por análise de RMN de <sup>31</sup>P da fase do líquido iônico contendo o PW<sub>11</sub>Zn e (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>, após utilização em sistema de ODS, os catalisadores mostraram ser estáveis, uma vez que mantiveram um único singlete no mesmo desvio químico. Os valores do desvio químico para o PW<sub>11</sub>Zn foram de -10,65 ppm, antes, e -10,61 ppm, após ODS. Para o (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub> o desvio químico antes de utilização em ODS foi de -3,69 ppm e depois de -5,61 ppm. Esta diferença observada no desvio químico para o (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub> deve-se há troca de contra catião, uma vez que este polioxometalato adquiriu o catião, 1-butil-3-metilimidazol, do líquido iônico como observado por RMN <sup>1</sup>H.

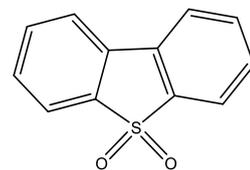
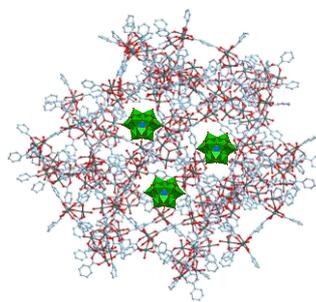
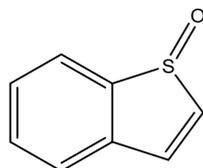
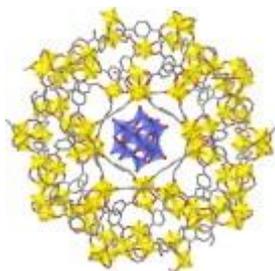
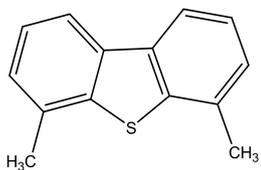


**Figura 4.9** – Percentagem do enxofre total removido em três ciclos de ODS consecutivos, na presença dos catalisadores (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub> e PW<sub>11</sub>Zn após 3 horas de reação.

#### 4.4. Referências

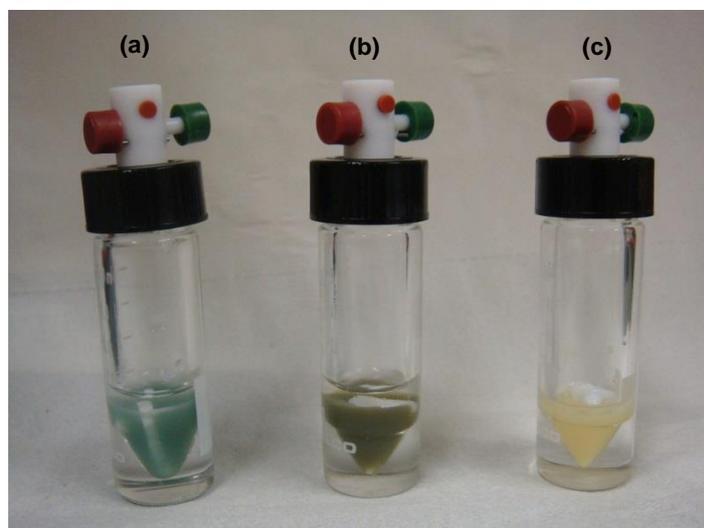
- [1] I. V Babich, J. A. Moulijn, *Fuel* **2003**, *82*, 607–631.
- [2] Y. Nie, Y. Dong, L. Bai, H. Dong, X. Zhang, *Fuel* **2013**, *103*, 997–1002.
- [3] R. Wang, G. Zhang, H. Zhao, *Catalysis Today* **2010**, *149*, 117–121.
- [4] M. Ali, a Almalki, B. Elali, G. Martinie, M. Siddiqui, *Fuel* **2006**, *85*, 1354–1363.
- [5] H. Gao, C. Guo, J. Xing, J. Zhao, H. Liu, *Green Chemistry* **2010**, *12*, 1220–1224.
- [6] J. M. Campos-Martin, M. C. Capel-Sanchez, J. L. G. Fierro, *Green Chemistry* **2004**, *6*, 557–562.
- [7] K. Yazu, Y. Yamamoto, T. Furuya, K. Miki, K. Ukegawa, *Energy & Fuels* **2001**, *15*, 1535–1536.
- [8] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Fuel Processing Technology* **2013**. DOI: 10.1016/j.fuproc.2013.07.011
- [9] J. Qiu, G. Wang, D. Zeng, Y. Tang, M. Wang, Y. Li, *Fuel Processing Technology* **2009**, *90*, 1538–1542.
- [10] S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. A. Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catalysis Science & Technology* **2013**, *3*. DOI: 10.1039/c3cy00287j

## 5. Aplicação dos Compósitos $PW_{11}Zn@MIL-101$ em Sistemas ODS



<b>5. Aplicação dos Compósitos <math>PW_{11}Zn@MIL-101</math> em Sistemas ODS.....</b>	<b>93</b>
<b>5.1. <math>PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)</math> .....</b>	<b>96</b>
5.1.1. Reciclagem do $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ .....	97
5.1.2. Estabilidade do $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ Após Reação .....	98
5.1.2.1. Análise de ICP .....	98
5.1.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	99
5.1.2.3. Difração de Raios-X de pós .....	100
5.1.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS .....	100
<b>5.2. <math>PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)</math>.....</b>	<b>102</b>
<b>5.3. <math>PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)</math>.....</b>	<b>103</b>
5.3.1. Reciclagem do $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ .....	104
5.3.2. Estabilidade do $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Al)$ Após Reação .....	105
5.3.2.1. Análise de ICP .....	105
5.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman .....	106
5.3.2.3. Difração de Raios-X de pós .....	106
5.3.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elementar de EDS .....	107
<b>5.4. Referências .....</b>	<b>109</b>

De forma a poder isolar-se os catalisadores homogêneos após o processo de dessulfurização oxidativa, procedeu-se à incorporação do polioxometalato que revelou melhor atividade catalítica nos três ciclos consecutivos (PW<sub>11</sub>Zn) em polímeros de coordenação, da família MIL-101 (Capítulo 4). Os novos materiais preparados são compósitos do tipo PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101, possíveis de reciclar e isolar do sistema de ODS. É de salientar que a preparação destes compósitos foi efetuada após se verificar que os suportes não apresentaram atividade catalítica e não se dissolveram no meio reacional, mesmo após 6 horas de reação (Figura 5.1). Estas são as características necessárias para os polímeros de coordenação MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) poderem ser aplicados como suportes sólidos de novos catalisadores heterogêneos.



**Figura 5.1** – Reatores com os diferentes suportes sólidos (a) MIL-101(Cr), (b) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) e (c) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) em BMIPF<sub>6</sub> na presença de óleo modelo e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, após 6 horas de reação.

Os processos de ODS catalisados pelos compósitos PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101 ocorreram sob condições semelhantes aos sistemas ODS catalisados pelos polioxometalatos em sistema homogêneo (Capítulo 4), utilizando-se um óleo modelo com a mistura dos três compostos de enxofre DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT e utilizando-se o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

No estudo do desempenho dos catalisadores heterogêneos do tipo PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101 em sistemas de ODS, as condições experimentais aplicadas foram as mesmas em todas as reações catalíticas realizadas com os materiais compósitos (0,75 mL de óleo modelo, 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>, 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T = 50 °C), variando-se apenas o material compósito e a sua quantidade usada em cada reação, uma vez que esta depende da quantidade de PW<sub>11</sub>Zn incorporado em cada um dos polímeros de

coordenação (apresentado no Capítulo 3). Para todas as reações utilizou-se uma quantidade de compósito contendo 5  $\mu\text{mol}$  de PW<sub>11</sub>Zn.

Os melhores resultados de dessulfurização do óleo modelo foram conseguidos utilizando-se o dobro da quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, comparativamente com a usada anteriormente nos sistemas de ODS com catalisadores homogéneos (Capítulo 4). De facto, ao efetuar-se quantificações do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aos sistemas no final do processo de ODS, onde se utilizou 30  $\mu\text{L}$  de oxidante, verificou-se que todo o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tinha sido consumido. Uma razão para ocorrer uma maior decomposição do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na presença dos materiais compósitos do que na presença do catalisador homogéneo (PW<sub>11</sub>Zn), pode dever-se ao facto do polioxometalato nos suportes sólidos, se encontrar dentro dos seus poros, sendo assim dificultada a interação entre o oxidante e o PW<sub>11</sub>Zn. Como é conhecido pela literatura, os compostos de enxofre são oxidados por espécies intermediárias, peroxofosfotungstatos e/ou hidroperoxofosfotungstatos, formadas por ataques nucleófilos do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aos átomos de W<sup>6+</sup> presentes no polioxometalato. Se este se encontra dentro do suporte sólido a formação destas espécies pode necessitar de maiores quantidades de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para a formação das mesmas. A decomposição não eficiente do oxidante nestes sistemas de ODS catalisados pode também ser causada pelo próprio suporte e pelos centros metálicos ali presentes.

### 5.1. PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)

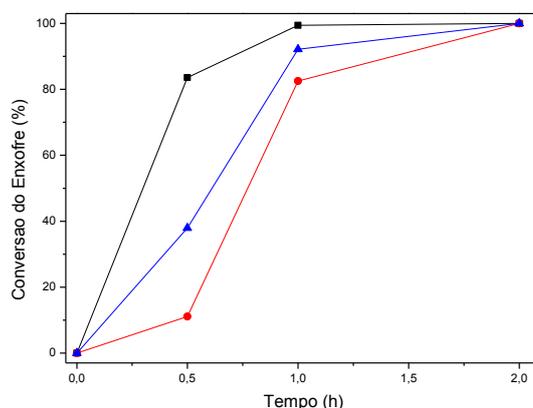
Um dos materiais compósitos preparado e aplicado no sistema de ODS foi o PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr). A fase da extração inicial, antes da adição de oxidante, foi analisada (Tabela 5.1) e, assim como em resultados demonstrados anteriormente (Capítulo 4), também aqui os compostos de enxofre com maior extração inicial foram o 1-BT e o DBT, devido às razões anteriormente explicitadas. Em comparação com os resultados obtidos anteriormente para o sistema de ODS com o catalisador homogéneo PW<sub>11</sub>Zn (Capítulo 4), neste caso a extração inicial dos compostos de enxofre da fase do óleo para o BMIPF<sub>6</sub>, foi superior para todos os compostos, sendo esta ainda maior para o composto de mais difícil extração, o 4,6-DMDBT. Isto deve-se, provavelmente, ao aumento do contato entre a fase do óleo modelo e do BMIPF<sub>6</sub> causada pela presença de um material poroso em ambas as fases durante a agitação.

Através da observação da Figura 5.2, representativa da fase catalítica, é possível observar a percentagem de oxidação ao longo do tempo, para cada um dos diferentes compostos de enxofre (DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT) catalisada pelo material compósito em questão, PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr). Todos os compostos de enxofre foram removidos do óleo modelo e possivelmente oxidados às suas correspondentes

sulfonas e/ou sulfóxidos após 2 horas de reação. O composto que pareceu ser de mais fácil oxidação foi o DBT, seguido do 4,6-DMDBT, e por último o 1-BT. Estes resultados estão de acordo com a literatura que refere que a reatividade destes compostos diminui na seguinte ordem DBT > 4,6-DMDBT > 1-BT.<sup>[1,2]</sup> Segundo Otsuki *et al.*<sup>[3]</sup>, a baixa reatividade do 1-BT é devido à baixa densidade eletrónica do seu átomo de enxofre. Sendo as densidades eletrónicas do DBT e 4,6-DMDBT bastante próximas. No entanto, as substituições dos grupos metilo nas posições 4 e 6 no 4,6-DMDBT provocam um efeito estereoquímico, originando maior dificuldade de interação deste composto com as espécies cataliticamente ativas e o oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup>

**Tabela 5.1** – Extração inicial do óleo modelo, na presença de PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) e PW<sub>11</sub>Zn

Catalisador	DBT (%)	1-BT (%)	4,6-DMDBT (%)
PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr)	68	74	47
PW <sub>11</sub> Zn	52	58	21



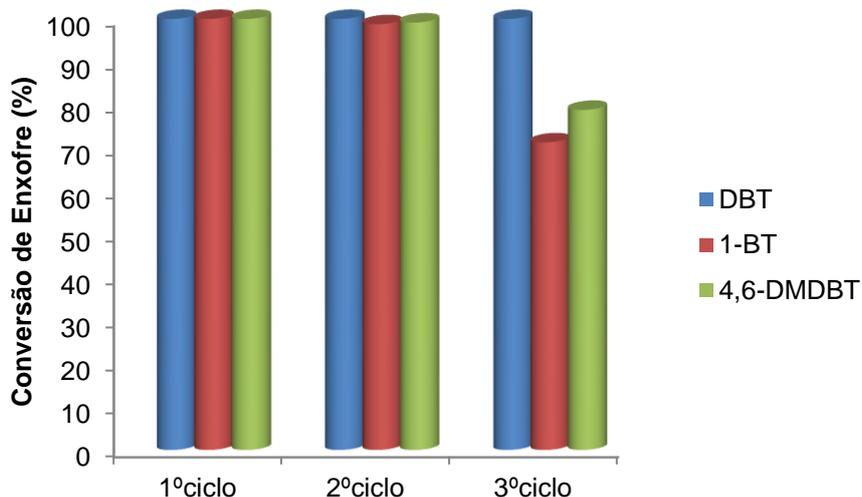
**Figura 5.2** – Evolução da oxidação dos diferentes compostos de enxofre (-■-) DBT, (-▲-) 4,6-DMDBT e (-●-) 1-BT, catalisados por PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) ao longo do tempo. O tempo 0 horas corresponde à adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema de ODS.

### 5.1.1. Reciclagem do PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)

A reciclabilidade do compósito PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) foi realizada recuperando-se o material após cada ciclo de ODS e reutilizando-o em vários ciclos de ODS consecutivos. Este estudo foi igualmente realizado utilizando-se o óleo modelo contendo os três compostos de enxofre. A recuperação do material compósito foi efetuada no final de cada ciclo de ODS através da centrifugação do mesmo, seguindo-se várias lavagens com dicloroetano e éter dietílico, sendo finalmente seco à temperatura ambiente, num exsiccador durante pelo menos 24 horas. Depois deste

tratamento, o material compósito foi reutilizado num novo ciclo de ODS mantendo-se as mesmas condições experimentais que nos ciclos de ODS anteriores.

A Figura 5.3 apresenta a percentagem de dessulfurização para cada composto de enxofre após 2 horas de reação, para três ciclos consecutivos de ODS. A atividade catalítica do material compósito é praticamente mantida ao longo dos ciclos de ODS, tendo-se verificado apenas uma ligeira diminuição no terceiro ciclo para os compostos mais difíceis de oxidar (1-BT e 4,6-DMDBT). Esta pequena diminuição de atividade do segundo ciclo para o terceiro ciclo pode dever-se à perda de centro ativo catalítico, ou seja PW<sub>11</sub>Zn, para a solução reacional. Entre os vários compostos de enxofre, o de mais rápida extração foi o DBT, provavelmente por ser o mais facilmente oxidado, seguindo-se o 4,6-DMDBT e por fim o 1-BT.



**Figura 5.3** – Percentagem de cada composto de enxofre removido do óleo para o solvente extrator, após 2 horas de reação, na presença do catalisador PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr), para três ciclos consecutivos de ODS.

### 5.1.2. Estabilidade do PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) Após Reação

Após os vários ciclos reacionais de ODS, a estabilidade do catalisador heterogéneo foi avaliada por diferentes técnicas de caracterização, entre as quais, análise de ICP, espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), difração de raios-X de pó (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e mapeamento elementar de EDS.

#### 5.1.2.1. Análise de ICP

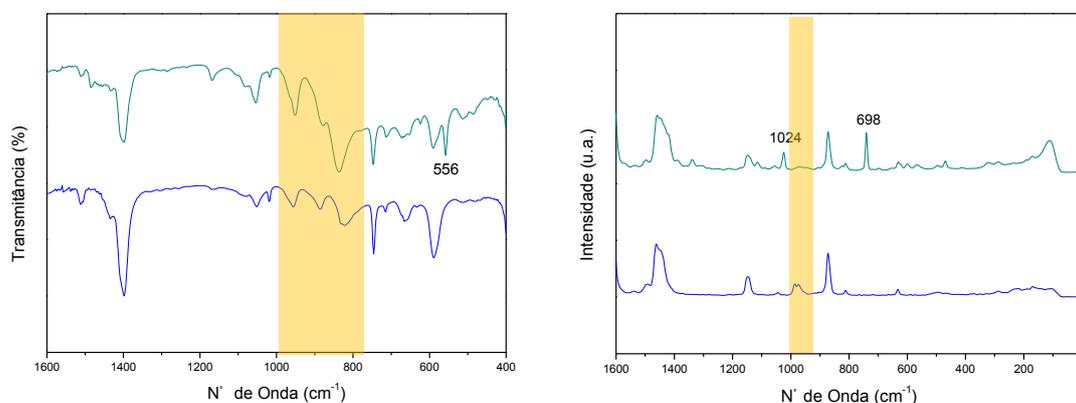
Para avaliar a possível perda de PW<sub>11</sub>Zn do material compósito para a solução reacional (lixiviação), quantificou-se o W presente no compósito PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)

após os ciclos de ODS. Do PW<sub>11</sub>Zn inicialmente incorporado no MIL-101(Cr) 50% foi lixiviado após três ciclos consecutivos (0,053 mmol de PW<sub>11</sub>Zn por grama de MIL-101(Cr)), explicando-se assim a diminuição da atividade catalítica, e consequente diminuição da remoção de enxofre, observada no terceiro ciclo de ODS.

### 5.1.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Foi efetuada a caracterização por infravermelho e Raman do material compósito após a aplicação no sistema de ODS, para confirmar a presença do polioxometalato na rede tridimensional do suporte sólido. Por comparação dos espectros de infravermelho antes e após a utilização no sistema de ODS, é possível verificar que o material compósito apresenta as bandas características do polioxometalato. No entanto, este espectro apresenta também uma banda extra a 556 cm<sup>-1</sup> que se deve à presença de líquido iónico, provavelmente incorporado no PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) (ver em Anexo). No entanto, verificou-se que através de um maior número de lavagens com dicloroetano e éter dietílico foi possível a remoção desta banda.

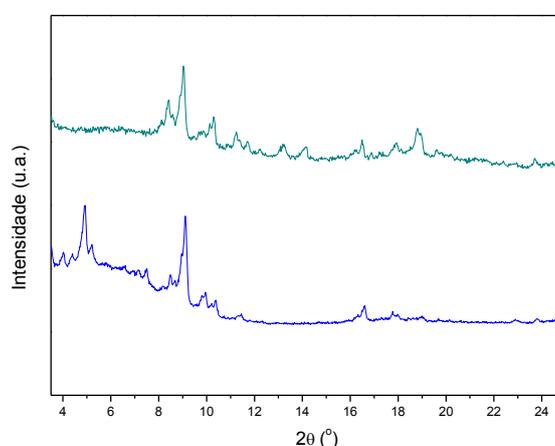
Por espectroscopia de Raman, verificou-se pela presença das bandas características do polioxometalato, que o material compósito após catálise possui na sua rede tridimensional o PW<sub>11</sub>Zn. Contudo, após a utilização do compósito no sistema de ODS, a intensidade das bandas diminuiu consideravelmente, indicando assim que houve lixiviação do polioxometalato dos poros do suporte sólido, estando este resultado de acordo com o resultado obtido por ICP. Além disso, também por espectroscopia de Raman observou-se duas bandas extras a 698 cm<sup>-1</sup> e 1024 cm<sup>-1</sup>, não correspondentes ao polioxometalato nem ao suporte sólido. Como observado por espectroscopia de infravermelho, estas bandas são possivelmente atribuídas ao líquido iónico, BMIPF<sub>6</sub>.



**Figura 5.4** – Espectros de infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), do (–) PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) e do (–) PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) após utilização em sistema de ODS.

### 5.1.2.3. Difração de Raios-X de pós

O difratograma de raios-X de pós do material compósito após utilização em ODS exibe o mesmo perfil padrão do material compósito inicial, estando os picos situados no mesmo ângulo de difração do suporte sólido (Capítulo 3) e do material compósito inicial, sugerindo que a estrutura cristalina é mantida após a sua utilização no processo de ODS. Contudo, na zona 2 $\theta$  de 4° a 6° houve o desaparecimento de picos, e na zona de 13° a 20° ocorreu também o aparecimento de uns picos extra de baixa intensidade que não correspondem a picos do polioxometalato. Estas ligeiras modificações, podem dever-se à presença de líquido iónico no material compósito após a utilização em ODS.

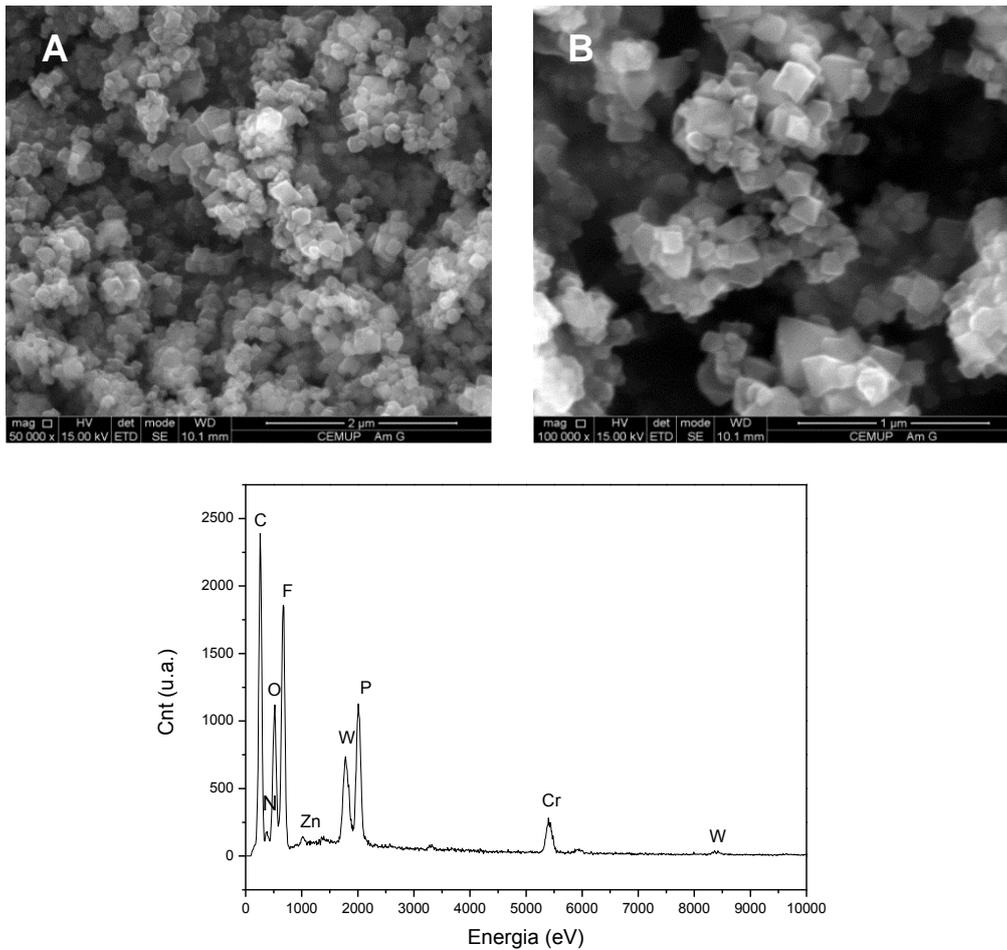


**Figura 5.5** – Padrões de difração de raios-X de pós do ( – ) PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) e ( – ) PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) após utilização em sistema de ODS.

### 5.1.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elemental de EDS

Através de estudos de microscopia eletrónica de varrimento foi possível observar a morfologia do PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) após ter sido utilizado como catalisador heterogéneo no processo de ODS (Figura 5.6), verificando-se que possui uma morfologia similar ao material compósito inicial. O mesmo tipo de micro cristais cúbicos exibidos por ambos os compósitos antes e após a aplicação em ODS, sugere que a estrutura cristalina se mantém inalterada após a sua utilização, estando estes resultados de acordo com os obtidos por difração de raios-X. A análise de EDS deste material indicou a presença dos elementos constituintes do polioxometalato, W, Zn e P, indicando a presença deste, incorporado no suporte sólido. Antes da aplicação no sistema de ODS, o EDS do material compósito não tinha permitido a visualização do elemento P, isto pode dever-se ao polioxometalato no material compósito após

utilização em ODS, estar mais próximo da entrada dos poros. É possível ainda visualizar o azoto, indicando assim a presença do líquido iónico, BMIPF<sub>6</sub>, nas redes tridimensionais do material compósito, o que vai de encontro com os resultados anteriormente obtidos por espectroscopia vibracional. As imagens de mapeamento elemental de EDS numa escala de 1 µm não evidenciaram nenhuma zona de destaque, podendo-se concluir que o material está distribuído uniformemente.



**Figura 5.6** – Micrografias de SEM e espectro de EDS do PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) após catálise com A) ampliação de 50 000 vezes e B) ampliação de 100 000 vezes.

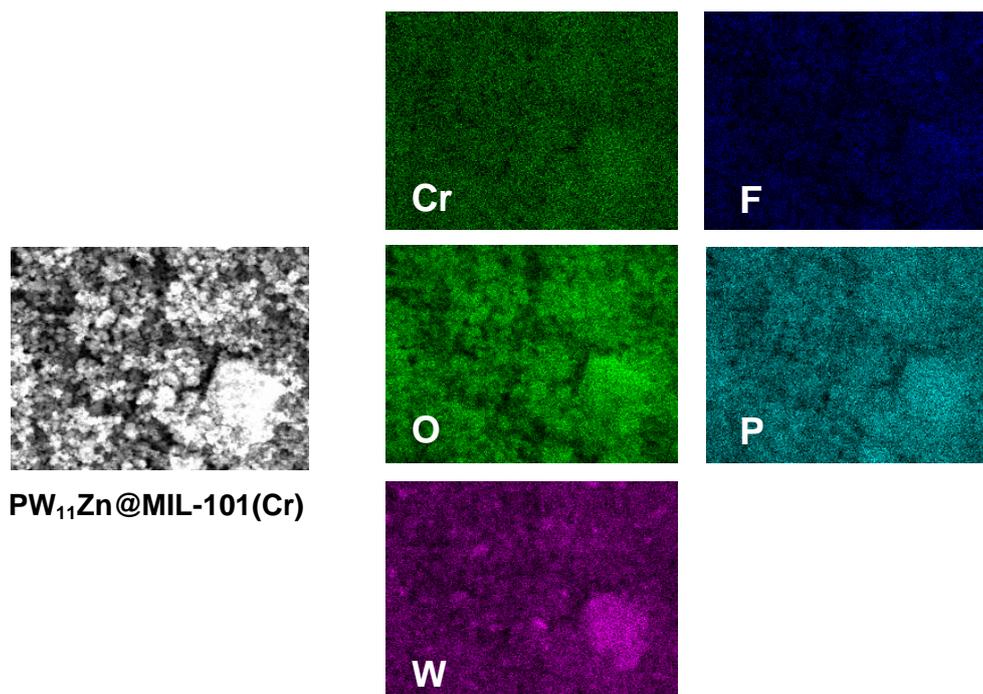
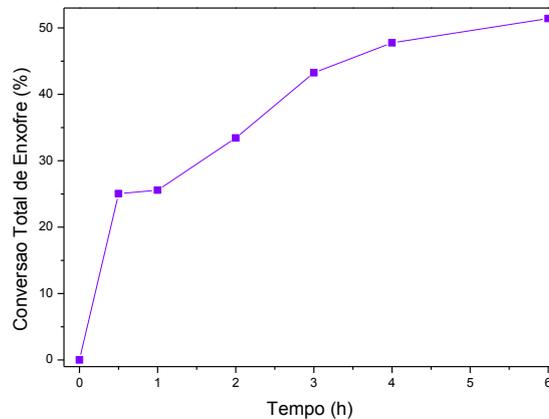


Figura 5.7 – Imagens de mapeamento elemental de EDS para o PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr).

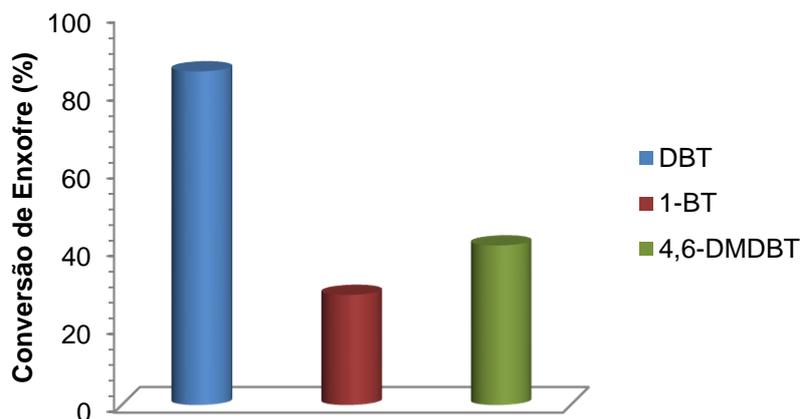
## 5.2. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

O material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) foi aplicado no sistema de ODS, utilizando-se as mesmas condições experimentais que no Subcapítulo 5.1 (0,75 mL de óleo modelo, 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>, 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T = 50 °C). Inicialmente, utilizou-se 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mas nestas condições não ocorreu uma dessulfurização em grande extensão dos compostos de enxofre (30,8% ao fim de 6 horas), uma vez que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi totalmente consumido ao fim de 6 horas. Assim, para melhorar o processo de dessulfurização aumentou-se a quantidade de oxidante para 120 µL, mantendo-se as restantes condições experimentais. Na Figura 5.8 é possível observar a evolução da oxidação dos compostos de enxofre ao longo do tempo. Contudo, na presença deste material compósito e fazendo uso de um grande excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, apenas 50% dos compostos de enxofre presentes no óleo modelo, após a fase de extração inicial foram oxidados após 6 horas de reação. Este facto pode dever-se à ausência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> no sistema de ODS, impedindo a oxidação do DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT, ou ao fraco desempenho catalítico do material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr). Na Figura 5.9 é possível observar os valores de oxidação correspondentes a cada um dos compostos presentes no óleo modelo durante a fase catalítica. Mais uma vez o composto que sofre maior oxidação é o DBT, seguindo-se do 4,6-DMDBT e por último o 1-BT, o que está de acordo com a literatura relativamente à reatividade de cada composto, como descrito anteriormente no Subcapítulo 5.1. Como os resultados

obtidos de dessulfurização oxidativa catalisada com este material compósito foram significativamente inferiores ao compósito PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) (apresentado no Subcapítulo 5.1), não se procedeu à reciclagem do mesmo.



**Figura 5.8** – Conversão total dos compostos de enxofre na presença do material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) com 120 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 5.9** – Conversão de cada um dos compostos de enxofre na presença do compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) com 120 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ao fim de 6 horas de reação.

### 5.3. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(AI)

Assim como os restantes materiais compósitos, também o PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(AI) foi investigado como catalisador heterogéneo no sistema de ODS, nas mesmas condições experimentais que no Subcapítulo 5.1 (0,75 mL de óleo modelo, 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>, 60 µL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, T = 50 °C). Na Figura 5.10 está representado o enxofre total ainda presente na fase do óleo modelo em função do tempo. Verifica-se que na presença deste catalisador heterogéneo, ao fim de 6 horas de reação, a quantidade de compostos de enxofre presentes na fase óleo modelo ainda não está abaixo dos níveis exigidos por lei para os combustíveis (<10 ppm). No entanto, os

compostos mais reativos (DBT, 4,6-DMDBT) já se encontram a baixo desse nível (4,6 e 7,4 ppm, respetivamente). As razões que poderão ser responsáveis por não se conseguir alcançar uma dessulfurização total do óleo modelo após as 6 h de reação podem ser intrínsecas ao próprio catalisador PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), ou apenas causadas pela ausência de oxidante no sistema de ODS. Assim, efetuou-se a quantificação do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e verificou-se que 82% do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial tinha sido consumido.

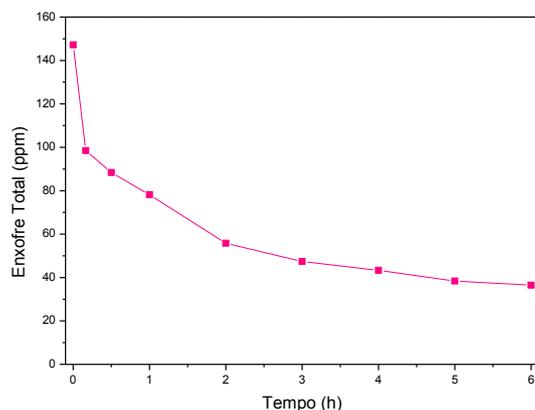
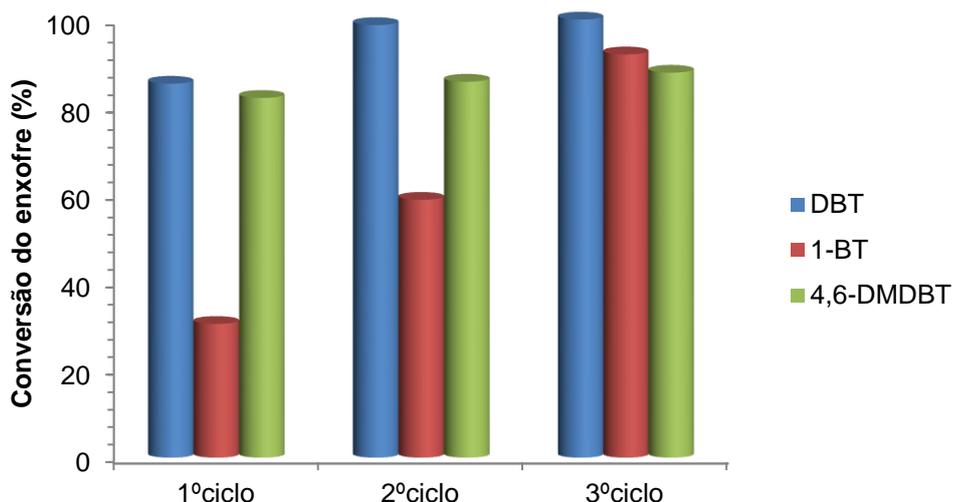


Figura 5.10 – Dessulfurização do enxofre total na presença do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) até às 6 horas de reação.

### 5.3.1. Reciclagem do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)

Na presença deste material compósito não se conseguiu obter uma extração total ou praticamente total de enxofre do óleo modelo; no entanto, como dois dos compostos de enxofre foram removidos em grande extensão, ficando abaixo dos 10 ppm, decidiu-se proceder à reciclagem deste catalisador heterogéneo. A recuperação do material compósito foi feita da mesma forma que a apresentada para o PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr) no Subcapítulo 5.1. Na Figura 5.11 está representada a percentagem de dessulfurização para cada composto de enxofre após 3 horas de reação, para três ciclos consecutivos do processo de ODS. A atividade catalítica variou consideravelmente entre os ciclos, tendo aumentado a quantidade de enxofre removido, tanto no segundo ciclo, como também no terceiro ciclo. Neste último ciclo, todo o DBT presente na fase do óleo modelo foi removido. O melhoramento da performance catalítica do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) durante os ciclos consecutivos do processo de ODS pode estar relacionado com a presença de espécies cataliticamente ativas (peroxo e/ou hidropoxo) formadas durante o primeiro ciclo e presentes nos ciclos consecutivos.



**Figura 5.11** – Valores de percentagem de cada um dos compostos de enxofre removidos do óleo modelo após 3 horas de reação, na presença do catalisador PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) em três ciclos consecutivos do processo de ODS.

### 5.3.2. Estabilidade do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) Após Reação

Assim como já tinha acontecido anteriormente, também este material compósito foi caracterizado após a aplicação em três ciclos consecutivos do processo de ODS para se investigar a sua estabilidade. As técnicas utilizadas foram: análise de ICP, espectroscopia vibracional (FT-IR e FT-Raman), difração de raios-X de pós (XRD), microscopia eletrónica de varrimento (SEM), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) e mapeamento elementar de EDS.

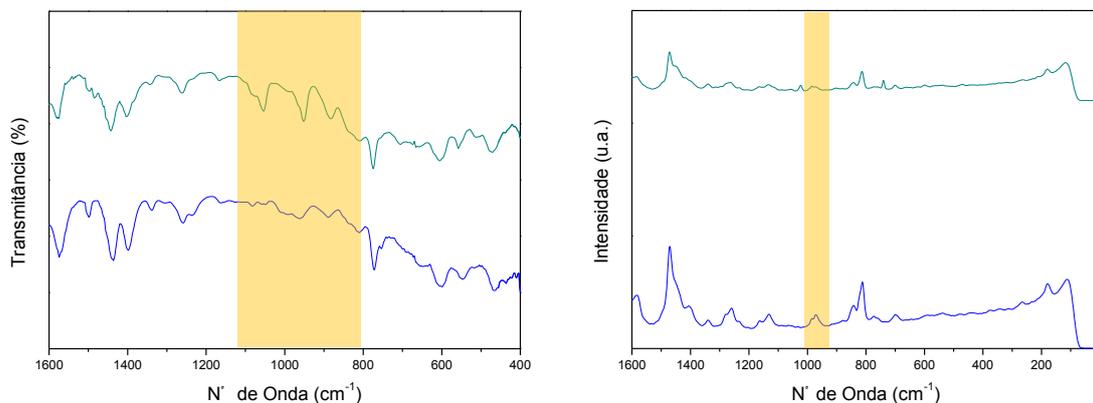
#### 5.3.2.1. Análise de ICP

Para avaliar a possível perda de polioxometalato da estrutura do catalisador heterogéneo PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) para a solução reacional, analisou-se a quantidade de tungsténio presente no material compósito após os três ciclos consecutivos do processo de ODS. Antes do uso catalítico, 0,0298 mmol de PW<sub>11</sub>Zn estavam presentes por grama de material compósito e após a utilização nos ciclos consecutivos de ODS estão presentes 0,0183 mmol de PW<sub>11</sub>Zn por grama de material compósito. Indicando assim, que 38% do polioxometalato inicialmente presente no material compósito foi lixiviado após três ciclos consecutivos.

### 5.3.2.2. Espectroscopia de Infravermelho e Raman

Para se confirmar a presença do polioxometalato no material compósito após a aplicação em ciclos consecutivos do processo de ODS, recorreu-se à espectroscopia vibracional (FT-IR e Raman). Os espectros de infravermelho do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) após a utilização em ODS demonstraram as bandas típicas do polioxometalato a 1054 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub> (P-O<sub>a</sub>)), 952 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub> (W-O<sub>d</sub>)), 882 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(W-O<sub>b</sub>-W)) e 774 cm<sup>-1</sup> (ν<sub>as</sub>(W-O<sub>c</sub>-W)). No entanto, antes da sua utilização no sistema de ODS, estas bandas atribuídas ao PW<sub>11</sub>Zn não eram perceptíveis no espectro de infravermelho do material compósito. Isto pode dever-se a uma presença de maior quantidade de polioxometalato nas entradas dos poros do material compósito após o seu uso em ODS.

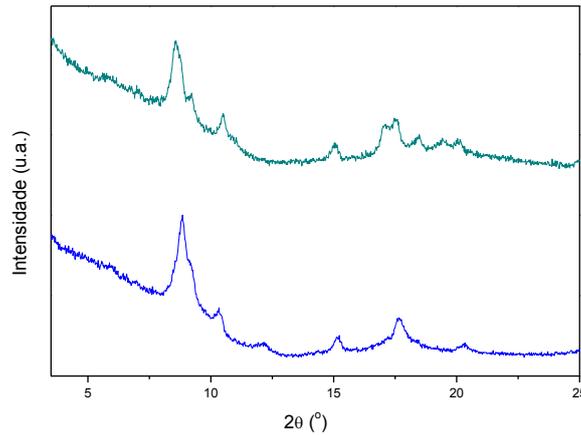
Por espectroscopia de Raman, após a utilização de PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) em ODS, verifica-se uma diminuição considerável das bandas correspondentes ao PW<sub>11</sub>Zn, devendo-se a uma diminuição da quantidade de polioxometalato na rede tridimensional do suporte sólido, devido à lixiviação confirmada por análise de ICP durante os ciclos consecutivos.



**Figura 5.12** – Espectros de Infravermelho (à esquerda) e de Raman (à direita), respetivos aos materiais compósitos, PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) (–) antes e (–) após utilização em sistema de ODS.

### 5.3.2.3. Difração de Raios-X de pós

Por comparação dos difratogramas de raios-X de pós de ambos os materiais compósitos antes e após utilização em sistema de ODS (Figura 5.13), verifica-se que ambos exibem o mesmo perfil. Os picos estão localizados nos mesmos ângulos de difração em ambos os difratogramas, possuindo também intensidades idênticas, indicando assim que a estrutura cristalina do suporte sólido é preservada após a aplicação do material compósito no processo de ODS.



**Figura 5.13** – Padrões de difração de raios-X de pós do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), (—) antes e (—) após utilização em sistema de ODS.

#### 5.3.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (SEM/EDS) e Mapeamento Elemental de EDS

Por SEM investigou-se a robustez exibida pelo material compósito após a sua aplicação no processo de ODS (Figura 5.14). Pela observação das micrografias obtidas por SEM para o material compósito após o uso em ODS, verifica-se que a morfologia das partículas constituintes do catalisador heterogéneo se mantém idêntica à visualizada para o material compósito inicial. Concluindo-se assim, que a cristalinidade é mantida após a sua aplicação no processo de ODS, estando este resultado coerente com os dados obtidos por difração de raios-X de pós.

Por EDS confirmou-se a presença de alguns elementos constituintes do PW<sub>11</sub>Zn, nomeadamente o P e W. O fósforo que não tinha sido observado no espectro de EDS do material compósito antes do uso em ODS, no espectro do material compósito após a sua utilização em ODS foi possível observar, provavelmente pelas razões já nomeadas no Subcapítulo 5.1.2.4. Por fim, através do mapeamento elemental de EDS, numa escala de 1 µm não se observou nenhuma zona de destaque, podendo-se concluir que o PW<sub>11</sub>Zn continua incorporado de forma uniforme no material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) após a sua utilização no sistema de ODS.

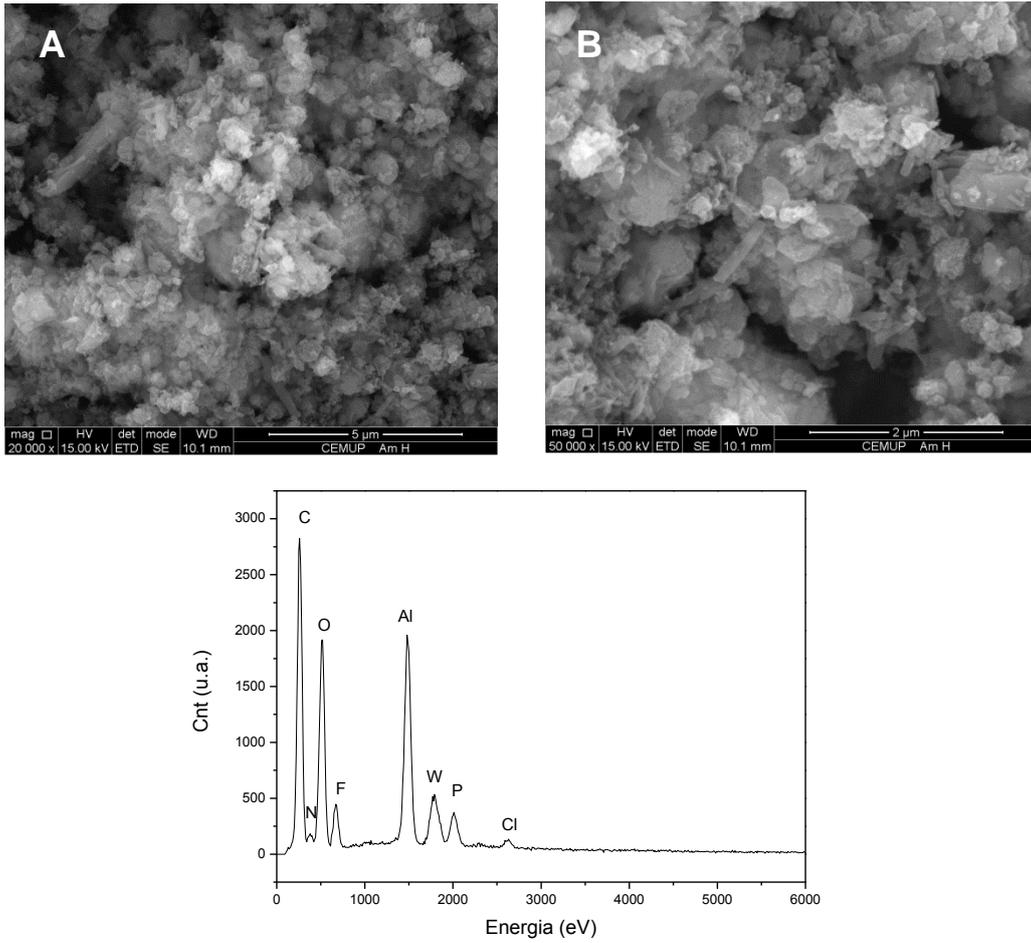


Figura 5.14 – Micrografias de SEM e espectro de EDS do material compósito PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) com (A) ampliação de 20 000 vezes e (B) 50 000 vezes.

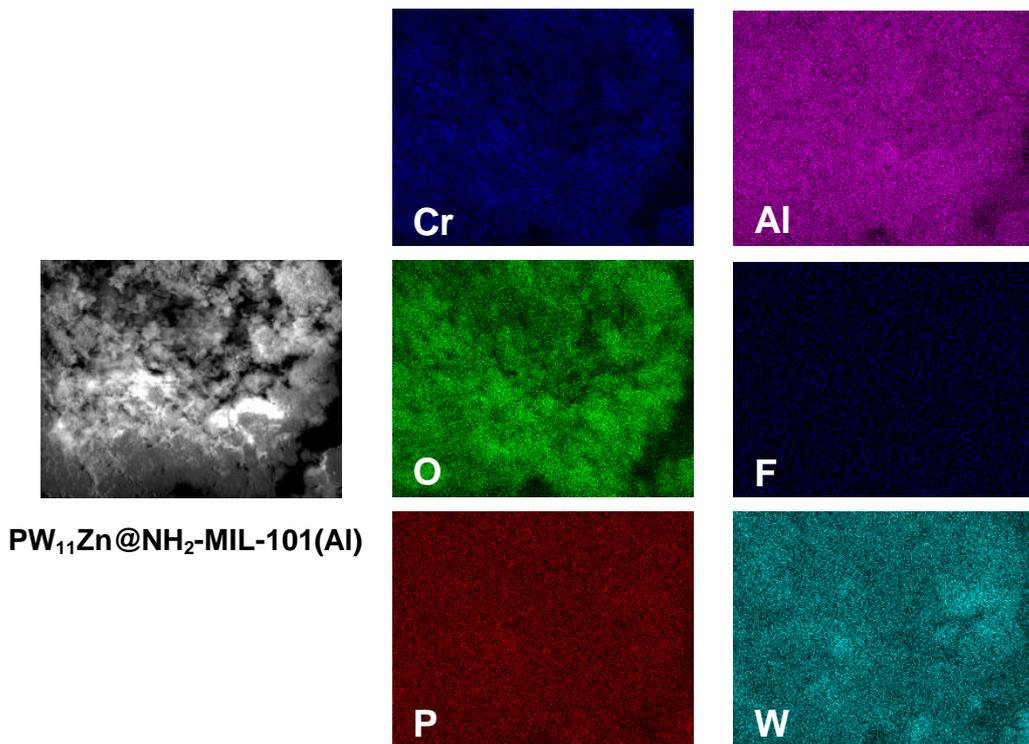


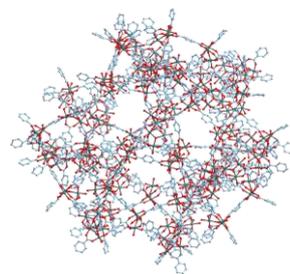
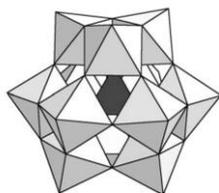
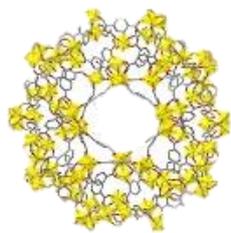
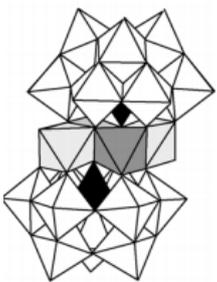
Figura 5.15 – Imagens de mapeamento elemental de EDS do PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al).

## 5.4. Referências

- [1] S. Ribeiro, A. D. S. Barbosa, A. C. Gomes, M. Pillinger, I. Gonçalves, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Fuel Processing Technology* **2013**. DOI:10.1016/j.fuproc.2013.07.011
- [2] W. Zhu, W. Huang, H. Li, M. Zhang, W. Jiang, G. Chen, C. Han, *Fuel Processing Technology* **2011**, 92, 1842–1848.
- [3] S. Otsuki, T. Nonaka, N. Takashima, W. Qian, A. Ishihara, T. Imai, T. Kabe, *Energy & Fuels* **2000**, 14, 1232–1239.
- [4] S. Ribeiro, C. M. Granadeiro, P. Silva, F. A. A. Paz, F. F. de Biani, L. Cunha-Silva, S. S. Balula, *Catalysis Science & Technology* **2013**, 3. DOI:10.1039/c3cy00287j



## 6. Execução Experimental



<b>6. Execução Experimental</b> .....	<b>110</b>
6.1. Reagentes e solventes.....	112
6.2. Instrumentação e Métodos.....	113
6.3. Síntese dos Polioxometalatos .....	114
6.3.1. TBA <sub>4</sub> H[PW <sub>11</sub> Zn(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O <sub>39</sub> ].5H <sub>2</sub> O .....	114
6.3.2. TBA <sub>4</sub> [PW <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> ].10H <sub>2</sub> O .....	115
6.3.3. TBA <sub>7</sub> H <sub>3</sub> [(PW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].9H <sub>2</sub> O .....	115
6.3.4. TBA <sub>3</sub> H <sub>9</sub> [(ZnW <sub>9</sub> O <sub>34</sub> ) <sub>2</sub> Zn <sub>3</sub> W(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ].26H <sub>2</sub> O .....	116
6.4. Síntese dos Polímeros de Coordenação .....	116
6.4.1. MIL-101(Cr) .....	116
6.4.2. NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr).....	117
6.4.3. NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al) .....	117
6.5. Síntese de Compósitos PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101 .....	118
6.6. Oxidação do DBT em CH <sub>3</sub> CN.....	118
6.7. Sistemas de ODS.....	118
6.7.1. Otimização das Condições do Sistema de ODS.....	119
6.7.2. Estudos do Sistema de ODS com Catalisadores Homogêneos .....	120
6.7.2.1. Reutilização do Líquido Iônico, BMIPF <sub>6</sub> .....	120
6.7.3. Estudos do Sistema de ODS com os Polímeros de Coordenação MIL-101.....	120
6.7.4. Estudos do Sistema de ODS com os Materiais Compósitos, PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101	121
6.7.4.1. PW <sub>11</sub> Zn@MIL-101(Cr) .....	121
6.7.4.2. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Cr) .....	121
6.7.4.3. PW <sub>11</sub> Zn@NH <sub>2</sub> -MIL-101(Al).....	121
6.7.4.4. Reutilização dos Materiais Compósitos .....	121
6.7.5. Quantificação do H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	122
6.8. Referências .....	124

No presente capítulo nomeiam-se os reagentes e equipamentos utilizados neste trabalho. Posteriormente, descrevem-se os métodos utilizados para a síntese dos polioxometalatos, polímeros de coordenação e compósitos; e por fim, apresentam-se os procedimentos seguidos para a aplicação dos compostos e materiais preparados, em reações de oxidação de DBT e em sistemas de dessulfurização oxidativa.

## 6.1. Reagentes e solventes

Todos os reagentes utilizados na síntese dos polioxometalatos, polímeros de coordenação e no processo de dessulfurização oxidativa foram adquiridos comercialmente e usados sem qualquer purificação prévia.

Os reagentes utilizados na síntese dos polioxometalatos foram, o tungstato de sódio di-hidratado (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), o fosfato de sódio di-hidratado (Sigma-Aldrich), o acetato de zinco di-hidratado (M&B), o brometo de tetrabutilamónio (Alfa Aesar, 98%), o ácido fosfórico (Merck, 85%, p.a.), o ácido acético glacial (Merck, 100%), o ácido nítrico (Merck, 65%), o nitrato de zinco hexahidratado (Sigma-Aldrich), o ácido fosfotungstato hidratado (Fluka), o carbonato de lítio (Sigma-Aldrich), o vanadato de sódio (Sigma-Aldrich), o ácido clorídrico (Merck), o cloreto de zinco (Merck) e o cloreto de potássio (Merck).

Na síntese dos polímeros de coordenação utilizaram-se como reagentes, o nitrato de crómio nonahidratado (Sigma-Aldrich, 99%), o ácido tereftálico (Sigma-Aldrich, 98%), o ácido 2-amino tereftálico (Sigma-Aldrich, 99%), o hidróxido de sódio (Pronalab, p.a.), o cloreto de alumínio hexahidratado (Fluka,  $\geq 99\%$ ).

Nos processos de ODS foram usados os seguintes compostos para a preparação de óleos modelo, representativos dos combustíveis: dibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 98%), 1-benzotiofeno (Fluka,  $\geq 95\%$ ), 4,6-dimetildibenzotiofeno (Sigma-Aldrich, 97%).

Os solventes e outros compostos usados nas sínteses dos diferentes materiais e no processo de ODS foram: etanol absoluto (Panreac), metanol (Pronalab), acetona (Pronalab), 1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato (BMIPF<sub>6</sub>, Sigma-Aldrich,  $\geq 97\%$ , HPLC), tetradecano (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$ ), acetonitrilo (Fisher Chemical, HPLC gradient grade), *n*-octano (Prolabo), acetato de etilo (Merck), éter dietílico (Merck), dicloroetano, dimetilformamida (Sigma-Aldrich, 99,8%), o ácido fluorídrico (Sigma-Aldrich, 40-45%) e por fim o oxidante peróxido de hidrogénio (Sigma-Aldrich, 30%).

## 6.2. Instrumentação e Métodos

Os **espectros de infravermelho com transformada de fourier** foram obtidos num espectrofotómetro PerkinElmer BX FTIR no modo de transmitância, na gama de números de onda de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 32 *scans*.

Os **espectros de ultravioleta-visível** foram adquiridos num espectrofotómetro de feixe simples Varian Cary 50 Bio no intervalo de 190 a 800 nm.

Os **espectros de dispersão no Raman** foram obtidos na Universidade de Aveiro num espectrofotómetro Bruker RFS100/S (LASER Nd:YAG, excitação de 1064 nm) com transformadas de Fourier, no intervalo de 50-4000  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução 4  $\text{cm}^{-1}$  e com o número de *scans* e potência variáveis conforme o composto a analisar.

As **análises termogravimétricas** foram efetuadas na Universidade de Aveiro, utilizando-se uma balança TGA-50 Shimadzu. A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10,0  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Os valores de perda de massa total foram calculados a partir das análises termogravimétricas obtidas até 800  $^{\circ}\text{C}$ , admitindo-se que os polioxometalatos se decompõem numa mistura de óxidos.

Os polímeros de coordenação foram obtidos por síntese assistida por micro-ondas, onde foi utilizado um forno micro-ondas monomodo CEM Discover.

Os materiais foram centrifugados numa centrífuga Sigma 3-30k (rotor 19776-H) a 12000 rpm durante 10 minutos.

As **análises de elementos C, N e H** foram realizadas para todos os polioxometalatos, num aparelho THERMO FINNIGAN modelo FLASH 1112, na Universidade de Santiago de Compostela, e as **análises dos elementos W, Cr, Al e Zn** foram efetuadas por ICP-MS num Varian 820-MS, também na Universidade de Santiago de Compostela.

Os **difratogramas de raios-X de pós** foram registados na Universidade de Aveiro num difratómetro X'Pert MPD Philips (com radiação-X Cu  $K_{\alpha 1,2}$ ,  $\lambda_1 = 1,540598 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_2 = 1,544426 \text{ \AA}$ ), equipado com detetor X'Celerator e um suporte para amostras acoplado a uma lente para focagem Bragg-Brentano, com 40 kV, 50 mA. Os dados de intensidade foram obtidos por método de contagem de passo em modo contínuo (passo de 0,02 $^{\circ}$ ) num alcance de  $ca. 3 \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$ .

A caracterização dos materiais por RMN e SEM/EDS foi efetuada no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

Os **espectros de RMN de líquidos de  $^{31}\text{P}$  e  $^{51}\text{V}$**  foram obtidos num espectrómetro Bruker Avance III, à frequência de 400 MHz e à temperatura de 298 K. Como solvente, para a preparação das amostras, utilizou-se o acetonitrilo deuterado

(Aldrich, 99,8%) ou água deuterada (Aldrich, 99,9%), dependendo do contra catião presente no polioxometalato ser TBA ou K, respetivamente.

As **micrografias de SEM**, os **espectros de EDS** e o **mapeamento elementar 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 deteção de 50 segundos, para a aquisição dos espectros de EDS. As micrografias de SEM foram adquiridas em dois modos distintos, nomeadamente no modo de eletrões secundários (ES) e no modo de eletrões retrodifundidos (ER).

Os estudos catalíticos da oxidação do DBT em meio homogéneo, foi efetuado utilizando-se um cromatógrafo gasoso Varian V3800. Por sua vez, o estudo dos processos de ODS em meio homogéneo e heterogéneo, foi efetuado utilizando-se um cromatógrafo gasoso Bruker 430-GC. Nos cromatógrafos, o hidrogénio foi utilizado como gás condutor ( $55 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ), bem como colunas capilares Supelco SPB-5 (30 m x 0,25 mm i.d., 25  $\mu\text{m}$  de espessura de filme).

### 6.3. Síntese dos Polioxometalatos

Neste subcapítulo serão apresentados os procedimentos para as sínteses dos diferentes polioxometalatos, mono-substituídos, do tipo sanduíche e com mistura de átomos adenda.

#### 6.3.1. $\text{TBA}_4\text{H}[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_{39}]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

A preparação do polioxometalato do tipo Keggin mono-substituído,  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ , foi baseada no procedimento descrito na literatura.<sup>[1]</sup> A síntese deste mono-substituído foi efetuada pelo método direto (Capítulo 2). A preparação do anião  $[\text{PW}_{11}\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}]^{5-}$ , resulta da junção de duas soluções distintas. A primeira solução consiste na mistura de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2,30 mmol) e de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,23 mmol) e posterior dissolução destes numa quantidade mínima de água, com ajuda de aquecimento (80-90°C) e agitação magnética. Após dissolução completa, ajustou-se o pH da solução a 4,8 com o auxílio de HCl 4M. Posteriormente, preparou-se uma solução aquosa de  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (3,0 mmol), a qual foi adicionada à primeira solução preparada. Por último, acrescentou-se TBA-Br com o auxílio de agitação magnética, tendo-se observado a formação imediata de um precipitado com coloração branca, o qual foi filtrado a vácuo e lavado com água, tendo sido colocado a secar num exsiccador. O rendimento desta síntese foi de 45,6%.

### 6.3.2. $\text{TBA}_4[\text{PW}_{11}\text{VO}_{40}]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

O polioxometalato com diferentes átomos adenda,  $\text{PW}_{11}\text{V}$ , foi preparado conforme o procedimento descrito na literatura.<sup>[2]</sup> À solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (2,76 mmol, 7,0 mL), adicionou-se  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (9,3 mmol) em pequenas porções com agitação vigorosa, sendo o valor de pH após esta adição aproximadamente 4,8. Uma segunda solução aquosa foi preparada, a partir de  $\text{NaVO}_3$  (3,5 mmol, 13,6 mL) aquecendo-se a 80 °C. Após o arrefecimento desta última, ajustou-se o pH a 4,8 com a adição de HCl 6M e filtrou-se. Posteriormente, adicionou-se esta à solução preparada inicialmente, tendo sido o pH da mistura ajustado a 2,0 com o auxílio de HCl 6M. A mistura foi aquecida durante 10 minutos a 60 °C, tendo sido depois arrefecida à temperatura ambiente e o pH foi novamente ajustado a 2,0 com HCl 6M. Este processo foi repetido até a solução arrefecida à temperatura ambiente possuir pH=2,0. A solução foi aquecida a 60 °C e adicionou-se TBA-Br, formando-se um precipitado com coloração amarela. A temperatura foi mantida durante 15 minutos. Após o arrefecimento da solução, filtrou-se a vácuo e lavou-se com duas porções de água com pH=2,0, deixando-se a secar num exsiccador. O rendimento desta síntese foi de 65,0%.

### 6.3.3. $\text{TBA}_7\text{H}_3[(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$

O polioxometalato do tipo sanduíche,  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$ , foi preparado de acordo com o método descrito na literatura.<sup>[3]</sup> Para se proceder à preparação do polioxometalato em questão, primeiro teve de se preparar o seu precursor lacunar  $\text{Na}_8\text{H}[\Delta\text{PW}_9\text{O}_{34}]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , o qual foi sintetizado através do processo descrito seguidamente: Primeiramente dissolveu-se  $\text{Na}_2\text{WO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (36,4 mmol) em água (15 mL) com agitação. Após dissolução completa, adicionou-se  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (0,40 mL), gota-a-gota, seguido de ácido acético glacial (2,25 mL), recorrendo-se a uma agitação vigorosa. Observou-se a formação de um precipitado branco, tendo sido o sólido recolhido através de filtração a vácuo e deixado a secar num exsiccador. Posteriormente, para o precursor estar apto para ser utilizado na síntese do  $(\text{PW}_9)_2\text{Zn}_4$ , este teve de ser termostaticado a uma temperatura de 140 °C, durante 2 horas. Após a preparação do precursor, o polioxometalato do tipo sanduíche foi então sintetizado, procedendo-se primeiramente à dissolução do  $\text{ZnCl}_2$  (1,5 mmol) em água (16 mL). A esta solução foi adicionado com agitação o  $\text{Na}_8\text{H}[\Delta\text{PW}_9\text{O}_{34}]$  (0,9 mmol). A solução foi aquecida até ficar homogénea. Foi adicionado KCl à solução filtrada, resultando na precipitação de um sólido branco, o qual foi filtrado e deixado a secar num exsiccador. Posteriormente o sal de TBA do heteropolianião  $[\text{Zn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{4-}$  foi obtido a

partir da adição de TBA-Br à solução do anião sob a forma de sal de potássio, com aquecimento até a solução ficar homogénea. Observou-se um precipitado com coloração branca. Filtrou-se e lavou-se com água, tendo-se deixado ficar a secar o polioxometalato num exsiccador. O rendimento desta síntese foi de 24,1%.

#### 6.3.4. $\text{TBA}_3\text{H}_9[(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2\text{Zn}_3\text{W}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

O polioxometalato  $(\text{ZnW}_9)_2\text{Zn}_3$ , foi sintetizado de acordo com o procedimento presente na literatura.<sup>[4]</sup> Uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (38,6 mmol, 35 mL) foi aquecida a 80-85 °C com agitação vigorosa. A esta solução foi adicionado ácido nítrico 14 M (2,5 mL), até o precipitado que entretanto se formou se dissolver completamente. Uma solução aquosa de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (10,1 mmol, 10 mL) foi adicionada à solução anterior com agitação contínua e aquecimento 90-95 °C (sem ebulição). A adição foi feita em pequenas alíquotas, as quais originaram um precipitado branco que se dissolveu rapidamente em cerca de 2/3 da solução de zinco adicionada. A solução de zinco foi adicionada cada vez mais vagarosamente para que a solução permanecesse homogénea até ao fim, tendo-se obtido no fim da adição uma solução com pH igual a 7,5. Como não ocorreu cristalização aos 40 °C como seria esperado, procedeu-se à evaporação de parte do solvente (água). Posteriormente deixou-se a solução em refluxo a 50 °C durante 3 dias, tendo-se obtido cristais, os quais foram removidos. À solução após cada extração dos cristais, foi adicionado igual volume de acetona (para extrair a maior parte do nitrato de sódio produzido) formando-se duas camadas. A camada mais densa foi diluída em igual volume de água e colocada novamente em refluxo a 50 °C durante mais 2 dias, obtendo-se desta forma mais cristais. Este processo foi repetido três vezes. O rendimento da síntese deste polioxometalato do tipo sanduíche antes da adição de TBA-Br foi de 40,9%. A uma parte dos cristais obtidos foi adicionado TBA-Br com aquecimento, tendo-se observado posteriormente um precipitado de coloração branca.

### 6.4. Síntese dos Polímeros de Coordenação

A preparação dos polímeros de coordenação utilizados ao longo do trabalho experimental, MIL-101(Cr), o  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Cr) e o  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Al), foi baseada em procedimentos descritos na literatura.

#### 6.4.1. MIL-101(Cr)

O MIL-101(Cr) foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito na literatura por Férey *et al.*<sup>[5]</sup>. Misturou-se  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1 mmol) com  $\text{H}_2\text{bdc}$  (1 mmol)

e HF (0,05 mL) em água (5 mL). A mistura foi introduzida num vaso reacional de micro-ondas de 10 mL e colocada em agitação contínua durante 10 minutos. Após a agitação, o vaso reacional foi colocado no micro-ondas e irradiado durante 2 horas a uma temperatura de 210 °C. Após o arrefecimento da solução, o material resultante foi separado da solução por centrifugação e purificado por um tratamento duplo com DMF (25 mL), deixando-se em refluxo a 60 °C com agitação, durante 6 horas. Seguindo-se um novo tratamento duplo com etanol absoluto (25mL) a 70 °C durante 6 horas. No final obteve-se um polímero de coordenação com coloração verde.

#### 6.4.2. NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

O material NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) foi obtido de acordo com o método descrito na literatura.<sup>[6]</sup> Preparou-se uma mistura com Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O (1 mmol), H<sub>2</sub>bdc-NH<sub>2</sub> (1 mmol) e NaOH (2,6 mmol) em água (6 mL), a qual foi introduzida num vaso reacional de micro-ondas e deixada a agitar durante 10 minutos. Posteriormente o vaso reacional foi transferido para o micro-ondas e irradiado durante 1 hora, a uma temperatura de 150 °C. Após o arrefecimento da solução, o material foi isolado por centrifugação e purificado por um tratamento com DMF (25 mL) deixando-se em agitação durante 30 minutos à temperatura ambiente. Após concluído este passo, o material sofreu novo tratamento com etanol absoluto (25 mL), tendo sido deixado em refluxo, a 80 °C durante 24 horas. No fim obteve-se um polímero de coordenação com coloração verde seco.

#### 6.4.3. NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)

O NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) resultou do procedimento descrito na literatura.<sup>[7]</sup> A síntese do material em questão resulta da mistura de AlCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,5 mmol) com H<sub>2</sub>bdc-NH<sub>2</sub> (0,6 mmol) em DMF (6 mL), a qual foi colocada no vaso reacional de micro-ondas e deixada em agitação durante 10 minutos. Após os 10 minutos, colocou-se o vaso reacional no micro-ondas, o qual foi irradiado durante 5 horas a uma temperatura de 130 °C. Após o arrefecimento da solução, o polímero de coordenação foi isolado por centrifugação e purificado primeiramente em acetona, durante 30 minutos à temperatura ambiente e seguidamente em metanol durante 8 horas a uma temperatura de 100 °C. O polímero de coordenação obtido possui uma coloração bege.

## 6.5. Síntese de Compósitos $PW_{11}Zn@MIL-101$

Os materiais compósitos  $PW_{11}Zn@MIL-101$  foram preparados por imobilização do anião  $PW_{11}Zn$  sob a forma de sal de TBA nos suportes sólidos porosos MIL-101 (MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) e  $NH_2$ -MIL-101(Al)), usando uma versão ligeiramente modificada do método descrito por Maksimchuck *et al.*<sup>[8]</sup>. A uma solução de  $PW_{11}Zn$  em acetonitrilo (10 mM, 9 mL) foi adicionado MIL-101 (0,4 g) e deixado em agitação à temperatura ambiente durante 72 horas. No caso do  $NH_2$ -MIL-101(Al) a solução esteve em agitação durante 48 horas. O material compósito final foi isolado por centrifugação e lavado com acetonitrilo diversas vezes, tendo sido colocado a secar num exsiccador.

## 6.6. Oxidação do DBT em $CH_3CN$

As reações de oxidação do dibenzotiofeno (DBT) foram realizadas através da dissolução de 3,0  $\mu$ mol de catalisador e 0,05 mmol de DBT em 0,75 mL de acetonitrilo, num reator de vidro fechado, com capacidade para 5 mL. A esta solução foi adicionado também 45  $\mu$ L de uma solução a 30% (m/m) de  $H_2O_2$ . A reação de oxidação ocorreu sob agitação constante a 50 °C. Estas condições experimentais foram utilizadas para o estudo do desempenho catalítico homogêneo dos quatro diferentes polioxometalatos sob a forma de sais de TBA,  $PW_{11}Zn$ ,  $PW_{11}V$ ,  $(PW_9)_2Zn_4$  e  $(ZnW_9)_2Zn_3$ . Em intervalos regulares, retiraram-se alíquotas da solução reacional, tendo sido uma pequena quantidade destas (1  $\mu$ L) injetada no cromatógrafo gasoso, de forma a se proceder a uma monitorização da evolução da reação ao longo do tempo. A percentagem de cada um dos componentes (DBT e correspondente sulfona) foi quantificada pelas razões das áreas dos picos de DBT e sulfona. As condições utilizadas na análise por GC foram as seguintes:

Temperatura inicial: 140 °C

Velocidade do aumento de temperatura: 15 °C/ min

Temperatura final: 200 °C

Temperatura do detetor: 250 °C

Temperatura do injetor: 270 °C

## 6.7. Sistemas de ODS

Os processos de dessulfurização oxidativa estudados neste trabalho ocorreram em sistema bifásico *n*-octano/líquido iónico  $BMIPF_6$  e usando-se o  $H_2O_2$  como oxidante, o qual é imiscível com ambos os solventes anteriores. A reação de oxidação ocorre na fase do solvente de extração ( $BMIPF_6$ ), não possibilitando a identificação

dos possíveis produtos da reação através da cromatografia gasosa, uma vez que as alíquotas retiradas periodicamente da solução reacional são extraídas da fase do óleo modelo (fase superior), onde apenas se encontram os compostos de enxofre de difícil remoção dos combustíveis: DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT. Para se monitorizar cada um dos compostos de enxofre no óleo modelo ao longo do tempo, utilizou-se como padrão o tetradecano. Para cada um dos compostos de enxofre foram preparadas curvas de calibração, apresentadas em anexo nesta dissertação. As curvas de calibração permitiram a monitorização periódica de cada um dos compostos ao longo do tempo. Os tempos de retenção encontrados foram: para o DBT, 5,6 minutos; para o 1-BT, 2,1 minutos; para o 4,6-DMDBT, 7,0 minutos e para o tetradecano 3,5 minutos.

Em intervalos regulares retiraram-se alíquotas da fase de óleo modelo no sistema e juntou-se igual quantidade de solução padrão. Uma pequena alíquota (1  $\mu$ L) desta “mistura” foi injetada no cromatógrafo gasoso, possibilitando uma monitorização periódica. As condições utilizadas na análise por GC foram as seguintes:

Temperatura inicial: 70 °C

Velocidade do aumento de temperatura: 15 °C/ min

Temperatura final: 290 °C

Temperatura do detetor: 290 °C

Temperatura do injetor: 250 °C

Importa referir que a oxidação dos compostos de enxofre é monitorizada ao longo do tempo, após os primeiros 10 minutos correspondentes à fase inicial do processo de ODS. A quantidade de composto extraído da fase do óleo após a fase de extração inicial (após adição do oxidante) é considerada ser igual à quantidade de composto oxidado, uma vez que, só depois de oxidar um dado composto de enxofre presente na fase do solvente de extração, se consegue voltar a extrair mais desse composto ainda presente na fase do óleo.

### 6.7.1. Otimização das Condições do Sistema de ODS

Os fatores avaliados na otimização do sistema de ODS foram, o solvente, a quantidade de  $H_2O_2$  e a quantidade de catalisador (subcapítulo 4.2.1.). Nestas experiências utilizou-se uma solução de óleo modelo apenas com 500 ppm de DBT em *n*-octano. Uma determinada quantidade de catalisador  $PW_{11}Zn$  foi dissolvida em 0,75 mL de um determinado solvente ( $BMIPF_6$  ou  $CH_3CN$ ), num reator de vidro fechado com capacidade para 5 mL. A esta solução adicionou-se 0,75 mL de óleo

modelo e após 10 minutos de agitação a 50 °C adicionou-se uma determinada quantidade de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m). A reação prosseguiu com agitação constante e a 50 °C.

### 6.7.2. Estudos do Sistema de ODS com Catalisadores Homogêneos

Para a preparação da mistura reacional dissolveu-se 5 μmol de catalisador em 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>, num reator de vidro fechado com capacidade para 5 mL. A esta solução adicionou-se 0,75 mL de óleo modelo com 500 ppm de DBT. Após 10 minutos de reação adicionou-se 30 μL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m). A reação de oxidação do DBT prosseguiu com agitação constante a uma temperatura de 50 °C. Nestas condições experimentais foram empregues os quatro aniões de Keggin sob a forma de sais de TBA preparados.

Como se obtiveram melhores atividades catalíticas para dois dos polioxometalatos empregues como catalisadores homogêneos, PW<sub>11</sub>Zn e (PW<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Zn<sub>4</sub>, estes foram utilizados nas mesmas condições experimentais mas utilizando-se o óleo modelo com 500 ppm de cada um dos três compostos de enxofre (DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT).

#### 6.7.2.1. *Reutilização do Líquido Iónico, BMIPF<sub>6</sub>*

Sendo a fase de extração dos sistemas de ODS estudados um líquido iónico (BMIPF<sub>6</sub>) contendo o catalisador homogêneo, foi possível reutilizar esta fase em novos ciclos de ODS. Para isso, procedeu-se inicialmente à separação da fase do óleo da fase do líquido iónico, e posteriormente à remoção dos compostos de enxofre, oxidados e não oxidados, do BMIPF<sub>6</sub>. Esta limpeza da fase do líquido iónico foi efetuada através de três lavagens com uma mistura de 1:1 de éter dietílico e acetato de etilo durante 10 minutos em agitação vigorosa. No final das lavagens o BMIPF<sub>6</sub> está pronto a ser reutilizado num novo ciclo de ODS, bastando para isso apenas a adição de 0,75 mL de solução de óleo modelo e 30 μL de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m) após 10 minutos atribuídos à extração inicial.

### 6.7.3. Estudos do Sistema de ODS com os Polímeros de Coordenação MIL-101

O desempenho dos polímeros de coordenação nos sistemas de dessulfurização oxidativa foi efetuado usando-se 10 mg do polímero de coordenação, MIL-101(Cr), NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr) ou NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al), 0,75 mL do solvente de extração

BMIPF<sub>6</sub> e 0,75 mL do óleo modelo com os três compostos de enxofre (DBT, 1-BT, 4,6-DMDBT), num reator de vidro fechado, com capacidade para 5 mL. Após 10 minutos de agitação a 50 °C (fase extração inicial), adicionou-se 30 µL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m) para se iniciar a fase de oxidação. Esta fase foi igualmente realizada com agitação constante e a 50 °C.

#### 6.7.4. Estudos do Sistema de ODS com os Materiais Compósitos, PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101

Os estudos do processo de ODS na presença dos materiais compósitos, como catalisadores heterogêneos, foram realizados num reator de vidro fechado, com capacidade para 5 mL, sob agitação constante à temperatura de 50 °C.

##### 6.7.4.1. PW<sub>11</sub>Zn@MIL-101(Cr)

A reação catalítica foi realizada através da adição de 48,2 mg de material compósito, 0,75 mL de BMIPF<sub>6</sub>, 0,75 mL de solução de óleo modelo com os três compostos de enxofre e, após 10 minutos em agitação, também se adicionou 60 µL de solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m).

##### 6.7.4.2. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Cr)

A reação catalítica na presença deste material compósito foi efetuada através da adição de 28,1 mg deste a 0,375 mL de BMIPF<sub>6</sub> e 0,375 mL de solução de óleo modelo com os três compostos de enxofre. Após os 10 minutos correspondentes à fase de extração inicial, adicionou-se 30 µL de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (m/m) para se iniciar a fase da oxidação.

##### 6.7.4.3. PW<sub>11</sub>Zn@NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)

Assim como às anteriores reações, a uma quantidade de material compósito (84,1 mg) adicionou-se 0,375 mL de BMIPF<sub>6</sub> e 0,375 mL de solução de óleo modelo com os três compostos de enxofre. Após os 10 minutos correspondentes à fase de extração inicial, a fase catalítica (oxidação) foi iniciada através da adição de 30 µL de oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30%.

##### 6.7.4.4. Reutilização dos Materiais Compósitos

Na oxidação dos diferentes compostos de enxofre do processo de ODS, os catalisadores heterogêneos foram recuperados através de uma centrifugação, onde se isolou o material compósito que foi lavado diversas vezes com dicloroetano e éter

dietílico, tendo sido seco num exsiccador à temperatura ambiente. Após as lavagens e secagem, os catalisadores heterogéneos foram reciclados em dois novos ciclos consecutivos do processo de ODS. As reações ocorreram com condições experimentais ajustadas à massa de material compósito recuperado.

### 6.7.5. Quantificação do $H_2O_2$

A quantificação do  $H_2O_2$  ainda presente no final de cada processo de dessulfurização oxidativa, foi efetuada por titulação com uma solução de  $Ce(SO_4)_2$  0,093 M, utilizando ferroína como indicador.<sup>[9,10]</sup>

A solução de  $Ce(SO_4)_2$  0,093 M foi preparada através da dissolução de 16 g de  $Ce(SO_4)_2$  em 28 mL de uma mistura de  $H_2SO_4$  e água 1:1 (V/V). Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, transferiu-se para um balão volumétrico de 500 mL e fez-se o volume adicionando água. Esta solução foi padronizada com uma solução de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0,1 M. Em cada ensaio da titulação utilizou-se uma solução preparada a partir de 25 mL da solução de  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  0,1 M e 25 mL de uma solução de  $H_2SO_4$  0,5 M.

O que restou da solução reacional foi pesado num *ependorf* e adicionado a 150 mL da solução de  $H_2SO_4$  1M, com duas gotas de ferroína. Esta solução foi titulada com a solução padronizada de  $Ce(SO_4)_2$  0,093 M, tendo sido a zona de viragem indicada pelo aparecimento de uma ténue cor azul. A reação envolvida define-se da seguinte forma:



A percentagem em massa do peróxido de hidrogénio, presente em solução no tempo t de cada reação de dessulfurização oxidativa foi calculada através da seguinte expressão:

$$\%H_2O_{2,t} = \frac{V_t \times [Ce^{4+}] \times 17,01}{10 \times m_t}$$

Onde,  $V_t$  = ao volume de solução de  $Ce(SO_4)_2$  0,093 M gasto durante a titulação do resto da solução reacional no tempo t em mL;  $[Ce^{4+}]$  corresponde à concentração do titulante  $Ce(SO_4)_2$  em  $mol \cdot dm^{-3}$ ; e  $m_t$  = à massa pesada dessa solução reacional, em g.

Da mesma forma que é calculada a %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente em solução, também se determina a %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> presente no branco, ou seja, pesa-se para um *ependorf* com tudo o que se colocaria no reator, exceto o catalisador sólido e efetua-se a titulação.

Tendo em conta a percentagem de peróxido de hidrogénio presente na amostra e no branco, a seguinte expressão traduz a quantidade de peróxido de hidrogénio relativamente a estes:

$$\%HP = \frac{\%H_2O_{2,t}}{\%H_2O_{2,i}} = \frac{V_t \times m_i}{V_i \times m_t}$$

Onde,  $V_i$  = ao volume da solução de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0,093 M gasto na titulação do branco, em mL; e  $m_i$  = à massa pesada do branco, em g.

A percentagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido é calculada a partir de 100 - %HP.

## 6.8. Referências

- [1] M. M. Q. Simoes, C. M. M. Conceição, J. A. F. Gamelas, P. M. D. N. Domingues, A. M. V. Cavaleiro, J. A. S. Cavaleiro, A. J. V. Ferrer-Correia, R. A. W. Johnstone, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **1999**, *144*, 461–468.
- [2] P. J. Domaille, G. Hervé, A. Tézé, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., **2007**, pp. 96–104.
- [3] R. G. Finke, M. W. Droegge, P. J. Domaillezb, *Inorganic Chemistry* **1987**, *9*, 3886–3896.
- [4] C. M. Tourne, G. F. Tourne, F. Zonnevijlleb, *Journal Chemical Society Dalton Transactions* **1991**, *3*, 143–155.
- [5] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, *Science* **2005**, *309*, 2040–2.
- [6] Y. Lin, C. Kong, L. Chen, *RSC Advances* **2012**, *2*, 6417.
- [7] P. Serra-Crespo, E. V. Ramos-Fernandez, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 2565–2572.
- [8] N. V. Maksimchuk, M. N. Timofeeva, M. S. Melgunov, A. N. Shmakov, Y. A. Chesalov, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin, O. A. Kholdeeva, *Journal of Catalysis* **2008**, *257*, 315–323.
- [9] A. I. Vogel, *A Text-Book Of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis*, Longmans, **1961**.
- [10] J. L. C. Sousa, *Novos Materiais Contendo Polioxometalatos Suportados e Sua Aplicação Em Catálise Oxidativa*, Universidade de Aveiro, **2009**.

## **7. Conclusões Finais**

Nos últimos anos o interesse nos polioxometalatos cresceu significativamente, não apenas como componentes inorgânicos para novos materiais, mas também como catalisadores na indústria verde ou sustentável.

Esta dissertação teve como principal objetivo, o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos eficientes e robustos para aplicação em processos de dessulfurização oxidativa (ODS). Estes catalisadores foram preparados a partir de polímeros de coordenação como suportes sólidos e polioxometalatos ativos para a oxidação de derivados de dibenzotiofeno, integrando diferentes metais e diferentes ligandos na rede tridimensional dos suportes.

Inicialmente, preparou-se um conjunto de sais de TBA de polioxometalatos derivados de Keggin com diferentes estruturas, nomeadamente mono-substituídos,  $PW_{11}Zn$ , do tipo sanduíche,  $(PW_9)_2Zn_4$  e  $(ZnW_9)_2Zn_3$  e com mistura de átomos adenda  $PW_{11}V$ . Estes foram caracterizados por diferentes técnicas, obtendo-se resultados coerentes e indicando que estes foram bem sintetizados. Além dos polioxometalatos, foram também preparados por síntese assistida por micro-ondas três diferentes polímeros de coordenação com redes tridimensionais da família MIL-101, nomeadamente, MIL-101(Cr),  $NH_2$ -MIL-101(Cr) e  $NH_2$ -MIL-101(Al), os quais foram caracterizados por diferentes técnicas, as quais foram indicativas de uma boa preparação dos materiais suporte, uma vez que os polímeros de coordenação demonstraram possuir uma estrutura típica da família MIL-101.

Os polioxometalatos preparados foram aplicados em estudos catalíticos em meio homogêneo usando-se o acetonitrilo como solvente. Estes funcionaram como catalisadores homogêneos em reações de oxidação do dibenzotiofeno, tendo-se observado uma seletividade de 100% na presença de todos os polioxometalatos, uma vez que o único produto identificado foi a sulfona. O polioxometalato que apresentou melhor performance catalítica foi o  $PW_{11}Zn$ . Como tal, investigou-se o desempenho deste catalisador homogêneo no sistema de dessulfurização oxidativa, utilizando-se um óleo modelo com 500 ppm de DBT em *n*-octano, um solvente extrator (imiscível com o óleo) e o  $H_2O_2$  como oxidante. Com base neste sistema, otimizou-se vários parâmetros de forma a estabelecer as melhores condições experimentais para se alcançar uma dessulfurização completa no menor tempo possível. Os parâmetros avaliados foram, a natureza do solvente, a quantidade de catalisador e a quantidade de oxidante  $H_2O_2$  a 30%. Após otimização verificou-se que a dessulfurização do óleo modelo ocorreu mais rapidamente quando o líquido iónico, BMIPF<sub>6</sub>, foi utilizado como solvente de extração, a quantidade de oxidante  $H_2O_2$  foi otimizada para 30  $\mu$ L e a quantidade de catalisador para 5  $\mu$ mol, a uma temperatura de 50 °C.

Após a otimização do processo ODS, investigou-se a performance catalítica de cada um dos polioxometalatos como catalisadores homogêneos nestes sistemas. Os polioxometalatos que apresentaram as melhores atividades catalíticas foram o  $PW_{11}Zn$  e o  $(PW_9)_2Zn_4$ , uma vez que ao fim de 1 hora de reação praticamente todo o DBT presente no óleo modelo foi extraído para o  $BMIPF_6$ . Os polioxometalatos  $PW_{11}V$  e  $(ZnW_9)_2Zn_3$  não demonstraram um bom desempenho catalítico no sistema de ODS, provavelmente devido à decomposição não eficiente do  $H_2O_2$  promovida por estes catalisadores.

Como o  $PW_{11}Zn$  e o  $(PW_9)_2Zn_4$  apresentaram melhor atividade catalítica para o sistema de ODS, estes polioxometalatos foram utilizados como catalisadores homogêneos num novo processo de ODS aplicando-se, neste caso, um óleo modelo contendo os três compostos de enxofre derivados do dibenzotiofeno, sendo estes os mais difíceis de remover por hidrodessulfurização (HDS) dos combustíveis. A reação de dessulfurização oxidativa catalisada pelo polioxometalato do tipo sanduíche mostrou ser mais rápida que a reação na presença do mono-substituído de zinco. Verificando-se uma conversão praticamente total do DBT, 1-BT e 4,6-DMDBT até às 3 horas de reação na presença de  $(PW_9)_2Zn_4$ . A extração inicial de cada um dos compostos de enxofre, na presença de  $PW_{11}Zn$  ou  $(PW_9)_2Zn_4$ , mostrou ser semelhante, sendo os compostos de enxofre extraídos na seguinte ordem 1-BT > DBT > 4,6-DMDBT da fase do óleo para a fase do  $BMIPF_6$ . Esta ordem de extração deve-se às diferentes solubilidades, assim como à geometria e tamanho de cada um. Devido à elevada atividade catalítica apresentada por estes polioxometalatos  $PW_{11}Zn$  e  $(PW_9)_2Zn_4$ , e estando estes imobilizados na fase do líquido iônico  $BMIPF_6$ , procedeu-se à reutilização destes últimos. A performance catalítica demonstrada pelo  $(PW_9)_2Zn_4$  diminuiu ligeiramente no segundo e terceiro ciclo. No entanto, utilizando-se o  $PW_{11}Zn$ , a atividade catalítica deste aumentou entre os vários ciclos do processo de ODS. A estabilidade dos catalisadores homogêneos após o uso em ODS foi investigada por RMN de  $^{31}P$  e verificou-se não ocorrer degradação dos polioxometalatos  $PW_{11}Zn$  e  $(PW_9)_2Zn_4$ .

Os catalisadores heterogêneos foram preparados através da incorporação do  $PW_{11}Zn$  nos diferentes polímeros de coordenação, uma vez que este demonstrou elevado desempenho catalítico no processo ODS e maior eficiência no seu processo de reutilização. Os polímeros de coordenação do tipo MIL-101 foram os suportes selecionados para incorporar o  $PW_{11}Zn$ , uma vez que estes materiais demonstraram ser estáveis no sistema de ODS e não apresentaram atividade catalítica. A aplicação dos materiais compósitos  $PW_{11}Zn@MIL-101$  em sistemas de ODS permitiu ultrapassar as desvantagens inerentes aos catalisadores homogêneos, permitindo assim, a

recuperação do catalisador e reciclagem em novos ciclos do sistema de ODS. A caracterização dos materiais compósitos demonstrou que o polioxometalato  $PW_{11}Zn$  tinha sido incorporado corretamente nos poros tridimensionais deste suporte e que a integridade da estrutura do suporte se manteve após a incorporação do  $PW_{11}Zn$ .

Nos estudos do processo de ODS catalisados pelos compósitos  $PW_{11}Zn@MIL-101$ , aumentou-se a quantidade de peróxido de hidrogénio para o dobro da quantidade utilizada pelos sistemas homogéneos, de forma a alcançar-se melhores níveis de dessulfurização. A necessidade de se usar uma maior quantidade de oxidante nos sistemas heterogéneos pode dever-se ao facto do centro ativo catalítico  $PW_{11}Zn$  se encontrar dentro dos suportes sólidos, o que pode dificultar a formação das espécies intermediárias, através do ataque nucleófilo do  $H_2O_2$  aos átomos de  $W^{6+}$  do polioxometalato.

Nos estudos do processo de ODS realizados com os diferentes materiais compósitos verificou-se que apesar dos suportes sólidos pertencerem à mesma família de MIL-101, e possuírem o mesmo polioxometalato incorporado, os desempenhos na dessulfurização oxidativa do óleo modelo foram bastante distintos. No caso da utilização do  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ , obteve-se uma extração completa dos compostos de enxofre após 2 horas de reação, tendo sido o DBT a demonstrar uma maior extração e, possivelmente, uma oxidação mais rápida, seguindo-se o 4,6-DMDBT e o 1-BT. Esta diferença deve-se à reatividades dos compostos de enxofre que diminui na seguinte ordem  $DBT > 4,6-DMDBT > 1-BT$ . A baixa reatividade do 1-BT deve-se à baixa densidade do seu átomo de enxofre. Entre o DBT e o 4,6-DMDBT a diferença da densidade eletrónica do átomo de enxofre é mínima. No entanto, a presença dos grupos metilo na estrutura do 4,6-DMDBT provoca efeitos estereoquímicos, dificultando assim a interação deste composto com as espécies cataliticamente ativas e o oxidante. O compósito foi reciclado e reutilizado em novos ciclos de ODS. Entre os vários ciclos verificou-se que no terceiro ciclo a percentagem de dessulfurização diminuiu ligeiramente. Por caracterização por diferentes técnicas, verificou-se que esta diminuição deve-se à lixiviação do material compósito durante os ciclos consecutivos. No entanto, confirmou-se por espectroscopia vibracional e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que o polioxometalato permaneceu incorporado dentro do suporte sólido, ainda que em menor quantidade. A morfologia do material compósito manteve-se após a aplicação deste no sistema de ODS, exibindo o mesmo tipo de micro cristais cúbicos, estando o material distribuído uniformemente como antes da aplicação em ODS.

No caso do  $PW_{11}Zn@NH_2-MIL-101(Cr)$  o seu desempenho catalítico mostrou ser muito inferior ao do compósito  $PW_{11}Zn@MIL-101(Cr)$ . Neste caso, utilizou-se um

grande excesso de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (120  $\mu\text{L}$ ) e verificou-se que até as 6 horas de reação apenas 50% dos compostos de enxofre tinham sido extraídos do óleo para o  $\text{BMIPF}_6$ .

Com o  $\text{PW}_{11}\text{Zn@NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  não se verificou uma dessulfurização completa após as 6 horas de reação, estando contudo o DBT e o 4,6-DMDBT abaixo dos níveis exigidos por lei para os combustíveis (<10 ppm). No entanto, procedeu-se à reciclagem e reutilização deste material compósito em novos ciclos de ODS, e verificou-se um aumento da dessulfurização no segundo e terceiro ciclo. Este aumento pode dever-se à presença de espécies intermediárias cataliticamente ativas (peroxo e/ou hidropoxo), formadas durante o primeiro ciclo catalítico. Pela análise de ICP após os três ciclos de ODS, verificou-se que houve 38% de lixiviação do polioxometalato do suporte. Por SEM e difração de raios-X de pós verificou-se que o material compósito era robusto, uma vez que apresentava a mesma cristalinidade antes e após o uso no processo de ODS. Por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) identificaram-se os elementos do  $\text{PW}_{11}\text{Zn}$ .

Em suma, pode concluir-se que o objetivo do trabalho foi alcançado com sucesso, uma vez que se conseguiu preparar novos catalisadores heterogéneos eficientes e robustos, capazes de serem reutilizados sem perda significativa de atividade em sistemas de dessulfurização oxidativa, sob condições eco-sustentáveis. Seleccionamos neste trabalho como catalisador mais eficiente para se conseguir uma dessulfurização completa do óleo, o  $\text{PW}_{11}\text{Zn@MIL-101(Cr)}$ .

As perspetivas futuras deste trabalho incidem, essencialmente, na aplicação do sistema de ODS otimizado no âmbito deste trabalho, em combustíveis brutos após serem tratados pelo processo de hidrodessulfurização (HDS). Para além disso, pode-se alargar o tema presente na procura de novos catalisadores heterogéneos, formados a partir de polioxometalatos constituídos por outros metais substituintes como Mn, Fe, Mo, etc, que podem ser incorporados nestas ou em novas estruturas de polímeros de coordenação.



**Anexo**

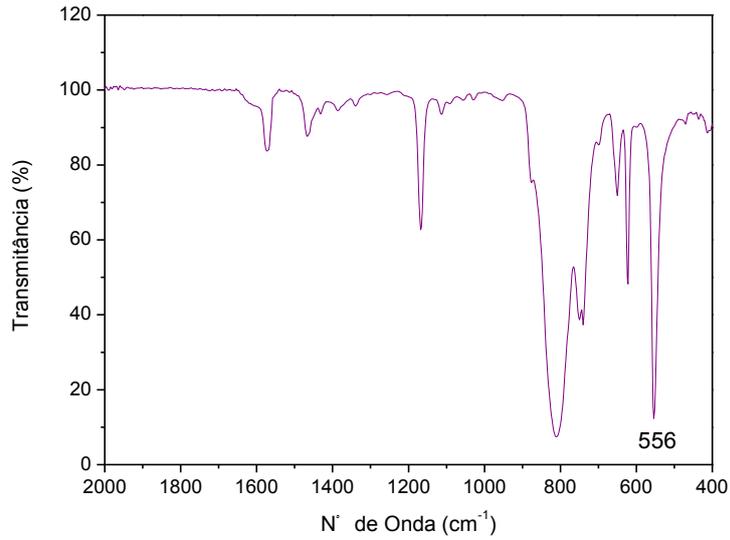


Figura A.1 – Espectro de infravermelho do líquido iónico BMIPF<sub>6</sub>.

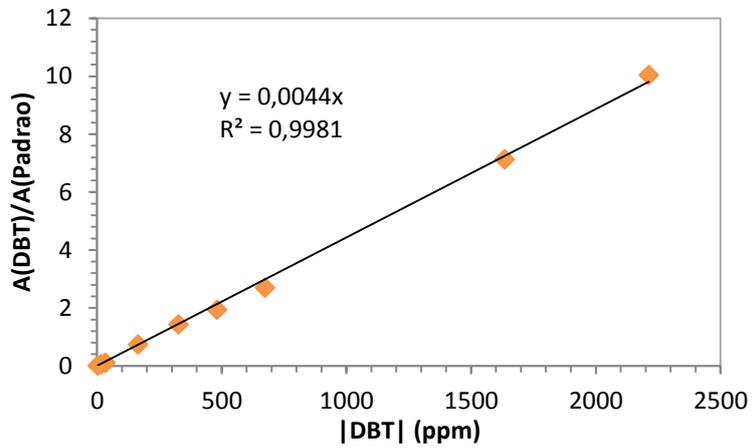


Figura A.2 – Curva de calibração do dibenzotiofeno (DBT).

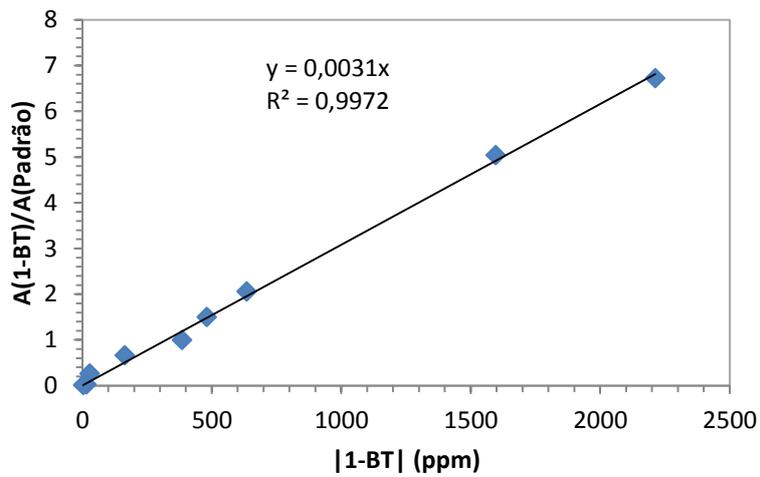


Figura A.3 – Curva de calibração do 1-benzotiofeno (1-BT).

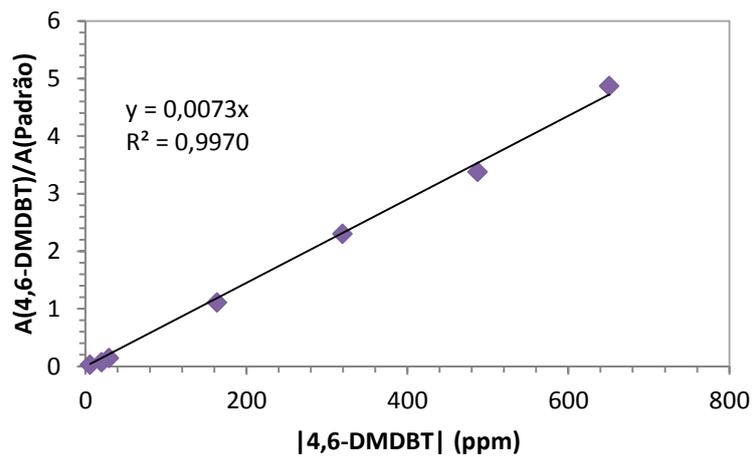


Figura A.4 – Curva de calibração do 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).