

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Pedro Miguel Cruz Matias

**SÍNTESE DE POLÍMEROS ORGÂNICOS POROSOS
(POPs) PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE E
ADSORÇÃO DE POLUENTES**

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, na área de especialização em Química Avançada e Industrial, orientada pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murinho e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2022

Pedro Miguel Cruz Matias

**SÍNTESE DE POLÍMEROS ORGÂNICOS POROSOS
(POPs) PARA APLICAÇÃO EM CATÁLISE E
ADSORÇÃO DE POLUENTES**

Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química
Área de especialização em Química Avançada e Industrial,
variante em Química-Física Experimental e Teórica

Orientação

Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente

Julho de 2022



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

“The greatest enemy of knowledge is not ignorance, it is the illusion of knowledge.”

Daniel J. Boorstin and Stephen Hawking

“If you find a path with no obstacles, it probably doesn’t lead anywhere.”

Frank A. Clark

Agradecimentos

O trabalho apresentado na presente dissertação foi realizado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e representa o culminar de uma etapa muito importante da minha vida, a qual não teria tido certamente o mesmo desfecho sem o contributo das inúmeras pessoas que trilharam este caminho intenso, mas muito desafiante e de constante superação, lado a lado comigo. Pelo apoio incondicional, momentos de orientação e força transmitida, dirijo, a todas elas, um especial e sentido agradecimento:

À Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho, o meu enorme obrigado pela disponibilidade e dedicação sempre demonstradas para me acompanhar ao longo de todo o percurso, pela ajuda e orientação em contexto laboratorial e fora do mesmo, bem como por todos os ensinamentos, conselhos, confiança e autonomia dadas e, não menos importante, pela amizade e palavras de motivação e compreensão.

Ao Professor Doutor Artur José Monteiro Valente agradeço pela liberdade e oportunidades que me proporcionou, pela confiança que depositou em mim e pelos valiosos conselhos, sugestões e conhecimentos sábios que me transmitiu e que me ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente. Posto isto, não poderia estar mais grato aos meus orientadores, uma vez que se têm mostrado incansáveis na procura pelas melhores soluções e em percorrer comigo as várias etapas no mundo da investigação científica.

Aos Grupos de Química Orgânica e de Transporte em Polímeros da Universidade de Coimbra, onde tive o prazer de trabalhar, agradeço pela convivência e pelo ambiente de constante alegria e amizade, e pela colaboração no trabalho e espírito de entreajuda. Em especial à Mestre Carla Gomes e ao Mestre Gianluca Utzeri por se mostrarem sempre disponíveis para me ajudar e pelos vários esclarecimentos de dúvidas prestados ao longo do desenvolvimento deste trabalho. Endereço igualmente a minha gratidão ao Mestre Pedro Cruz pela colaboração nos estudos de RMN.

Aos meus familiares, em particular aos meus Pais, Irmão e Avós, agradeço o apoio imensurável, o carinho e a enorme compreensão sempre demonstrada. Obrigado por serem os meus pilares, por me transmitirem muitos dos valores que hoje são fundamentais para mim, por me ajudarem a transformar as adversidades em motivação para continuar e por me darem a possibilidade de prosseguir as minhas escolhas e de concretizar muitos dos meus objetivos.

A todos os meus amigos um obrigado especial por todo o companheirismo, cumplicidade, paciência e pela enorme contribuição que tiveram ao tornar, diariamente, esta caminhada mais fácil. Deixo um agradecimento mais profundo a um conjunto de pessoas que, apesar de não existir ligação por laços de sangue, fazem parte da família e foram essenciais para a superação deste desafio: Gonçalo Santos, Teresa Figueiredo, Lara Castro, Daniel Inácio, Mariana Costa, Josélia Sousa e Carolina Neto.

Com eterno carinho, dedico este meu projeto à *minha avó Mina*.

Índice

Índice de Figuras.....	iii
Índice de Esquemas.....	vii
Índice de Tabelas.....	ix
Nomenclatura e Abreviaturas.....	xi
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvii
1. Introdução.....	1
1.1. Materiais porosos.....	1
1.2. POFs – Estruturas orgânicas porosas.....	4
1.3. Síntese de POFs – Uma visão geral.....	5
1.4. POFs – Tipos de redes.....	8
1.4.1. COFs – Estruturas orgânicas covalentes.....	8
1.4.2. CTFs – Estruturas covalentes de triazina.....	12
1.4.3. POFs amorfos – HCPs, PIMs, CMPs e PAFs.....	13
1.5. Grupos reativos e modificações pós-sintéticas de POFs.....	17
1.6. Aplicações.....	21
1.6.1. Sorção de gases.....	21
1.6.2. Adsorção de poluentes inorgânicos e orgânicos.....	25
1.6.3. Catálise heterogénea.....	31
1.6.4. Outras aplicações dos POFs.....	36
1.7. Teoria dos processos de adsorção.....	37
1.8. Âmbito e perfil da tese.....	40
2. Síntese de POPs.....	41
2.1. Síntese de T-POP1.....	42
2.2. Síntese de T-POP2.....	44
2.3. Síntese de T-POP3.....	46
2.4. Metalção pós-sintética de POPs.....	51
3. Caracterização de POPs.....	53
3.1. Espectroscopia de infravermelho.....	53
3.2. Termogravimetria.....	58
3.3. Potenciometria.....	61
3.4. Área de superfície e porosimetria.....	63
3.5. Dispersão dinâmica de luz e potencial zeta.....	65
3.6. Microscopia eletrónica de varrimento.....	66

4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry	69
4.1. Otimização das condições de reação	71
4.2. Reação de Henry entre aldeídos aromáticos e nitrometano.....	80
4.3. Reutilização dos catalisadores heterogéneos	85
4.4. Efeito das reações de Henry na estrutura dos POPs	90
5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes.....	93
5.1. Adsorção de cobre(II)	94
5.1.1. Efeito da adsorção de cobre(II) na estrutura dos POPs.....	105
5.2. Adsorção de cério(III)	108
5.2.1. Método analítico para a quantificação de cério(III)	109
5.2.2. Estudos de adsorção e remoção de cério(III)	110
5.3. Adsorção de alaranjado de metilo.....	112
5.4. Adsorção de azul de metileno	119
5.5. Adsorção de alaranjado de metilo e azul de metileno	126
5.5.1. Efeito da adsorção de corantes na estrutura dos POPs.....	127
6. Conclusão.....	135
7. Perspetivas Futuras	139
8. Secção Experimental.....	141
8.1. Materiais.....	141
8.2. Instrumentação	142
8.3. Purificação e secagem de solventes	144
8.4. Síntese de POPs usando melamina	144
8.5. Metalção de T-POPs com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	149
8.6. Procedimento geral para as reações de Henry.....	150
8.7. Adsorção de metais pesados e corantes.....	152
Bibliografia.....	157

Índice de Figuras

Figura 1.1. A) Favos de mel como material poroso natural. B) Material nanoporoso sintético de interesse científico e sua ampliação em C) representando a geometria do poro, diâmetro do poro, superfície do poro e estrutura do composto.	1
Figura 1.2. Descobertas importantes na história dos materiais porosos funcionais. Adaptado. ⁶	2
Figura 1.3. Configurações regulares propostas para a maioria dos monómeros usados na construção de POFs: linear (C_2), triangular plana (C_3), quadrada (C_4) e tetraédrica (C_4). Cada uma é exemplificada com uma unidade de construção, cujos grupos reativos podem ser ajustados dependendo das reações de polimerização.	5
Figura 1.4. Síntese topológica de POFs através de uma abordagem <i>bottom-up</i> e <i>top-down</i> . Adaptado. ^{28,29}	6
Figura 1.5. Abordagens sintéticas: A) aquecimento convencional e distribuição de temperatura na mistura reacional; B) aquecimento dielétrico por micro-ondas e perfil térmico na mistura reacional e C) ação mecânica.	7
Figura 1.6. Combinação de blocos de construção com diferentes geometrias para a construção de COFs.	9
Figura 1.7. Abordagens pré-sintética e pós-sintética usadas para a construção de POFs funcionais.	17
Figura 1.8. Estrutura dos monómeros constituintes de A) COF-102 (I) e COF-103 (II); e B) PAF-18 (I) e PAF-26 (II).	24
Figura 1.9. A) Estrutura dos monómeros envolvidos na síntese do TPB-DMTP-COF e B) reação de modificação pós-sintética para a obtenção do TPB-DMTP-COF-SH.	28
Figura 1.10. Estrutura dos monómeros constituintes dos A) TS-COF-1, B) PAF-111 e C) POP-TFP-COOH.	30
Figura 1.11. Estrutura do centro quiral catalítico do polímero JH-CPP.	34
Figura 2.1. Oligômero resultante da reação de três monómeros de melamina e duas unidades tereftalaldeído.	43
Figura 3.1. Espectros de infravermelho de A) tereftalaldeído; B) melamina; C) T-POP1, obtido convencionalmente; e da mistura reacional de monómeros sujeita a ação mecânica por D) 1 hora e E) 4 horas.	54
Figura 3.2. Espectros de infravermelho de A) 4-etil-2,6-diformilfenol 2.2 ; B) T-POP2; C) ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico 2.6 ; e D) T-POP3.	55
Figura 3.3. Espectros de infravermelho de T-POP1, T-POP2 e T-POP3.	57
Figura 3.4. Espectros de infravermelho de T-POP1, T-POP3A e T-POP3B.	58

Índice de Figuras

Figura 3.5. Termogramas e dTGs de A) melamina, tereftalaldeído, 4-etil-2,6-diformilfenol 2.2 e ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico 2.6 ; B) T-POP1 e Cu@T-POP1; C) T-POP2 e Cu@T-POP2 e D) T-POP3.....	59
Figura 3.6. Titulação de uma suspensão de T-POP3 (15,2 mg) com uma solução de NaOH 0,584 mM.	62
Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção–dessorção de N ₂ dos T-POP1, T-POP2 e T-POP3.....	63
Figura 3.8. Imagens obtidas por SEM de A) e B) T-POP1; C) e D) T-POP2; E) e F) T-POP3. Ampliação 5000× (esquerda) e 20000× (direita).....	67
Figura 4.1. Estrutura do acetato de cobre(II) mono-hidratado dinuclear.....	77
Figura 4.2. Efeito dos ciclos de reutilização dos catalisadores na eficiência de conversão: A) Cu@T-POP1 e B) Cu@T-POP2.	87
Figura 4.3. Efeito dos ciclos de reutilização dos catalisadores na eficiência de conversão: A) T-POP1 e B) T-POP2.	88
Figura 4.4. Espectros de infravermelho de T-POP1; T-POP1 filtrado, após uso único como organocatalisador; e T-POP1 após reutilização em cinco ciclos catalíticos.	90
Figura 4.5. Termogramas e dTGs do T-POP1 e do T-POP1 após reutilização em cinco ciclos catalíticos.....	91
Figura 5.1. Curva de calibração de Cu(II) em água na presença de HNO ₃ 10% (v/v) (F-AAS a 325 nm).	95
Figura 5.2. Efeito da concentração inicial de Cu(II) na eficiência de remoção de cobre em água milli-Q por parte do T-POP1 (a 25 °C).	96
Figura 5.3. Efeito do pH na eficiência de remoção de cobre por parte dos vários T-POPs, partindo de soluções de cobre de 100 mg L ⁻¹ (a 25 °C).....	96
Figura 5.4. Especificação química do cobre em água, para uma concentração total do íon metálico de 0,001 M (a imagem da direita representa uma ampliação entre 0 – 5%).	97
Figura 5.5. Efeito da concentração de surfactante C ₁₂ E ₆ na eficiência de remoção de cobre por parte dos T-POP1 e T-POP2, para soluções de cobre com concentração inicial de 100 mg L ⁻¹ (a 25 °C).....	99
Figura 5.6. Curva de calibração de Cu(II) em etanol (espectroscopia de UV-vis a 702 nm).	100
Figura 5.7. Efeito da concentração inicial de Cu(II) na eficiência de adsorção de cobre em etanol por parte dos T-POP1 e T-POP2 (a 25 °C).....	101
Figura 5.8. Isotérmicas de adsorção de Cu(II) em etanol, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes da equação de Hill aos dados experimentais.	102
Figura 5.9. Imagens obtidas por SEM de T-POP1 mantido em água (A/E); em solução aquosa de Cu(II) (B/F); em etanol (C/G) e em solução de Cu(II) em etanol (D/H). Tempo de exposição nas diferentes soluções de 24 horas. Ampliação 5000× (linha superior) e 20000× (linha inferior).....	105

Figura 5.10. A) Imagem SEM de T-POP1 mantido em solução aquosa de Cu(II) durante 24 horas; e correspondentes distribuições de carbono, azoto, cobre, enxofre e oxigénio (B-F), respetivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). G) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do T-POP1 mantido em solução aquosa de Cu(II).....	106
Figura 5.11. A) Imagem SEM de T-POP1 mantido em solução de Cu(II) em etanol durante 24 horas; e correspondentes distribuições de carbono, azoto, cobre, enxofre e oxigénio (B-F), respetivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). G) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do T-POP1 mantido em solução de Cu(II) em etanol.....	107
Figura 5.12. Espectros de absorção, excitação de luminescência ($\lambda_{em} = 402$ nm) e emissão de luminescência ($\lambda_{exc} = 272$ nm) normalizados de Ce(III) em água, obtidos a 18 °C.....	109
Figura 5.13. Espectros de emissão de luminescência do Ce(III) ($1,5$ mg L ⁻¹) em água a diferentes comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{exc} = 252 - 282$ nm), obtidos a 18 °C.....	110
Figura 5.14. Curva de calibração de Ce(III) em água (espectrofluorimetria, $\lambda_{exc} = 272$ nm e $\lambda_{em} = 357$ nm).....	111
Figura 5.15. Efeito do pH na eficiência de remoção de Ce(III) por parte dos vários T-POPs, partindo de soluções de cério de 100 mg L ⁻¹ (a 25 °C).....	111
Figura 5.16. Estrutura molecular do alaranjado de metilo (MO).	112
Figura 5.17. Curva de calibração de MO em água (espectroscopia de UV-vis a 463 nm).	113
Figura 5.18. Efeito da razão sólido-líquido (R_{S-L}) na capacidade e eficiência de adsorção de MO, a 25 °C, por parte dos A) T-POP1 e B) T-POP2.	114
Figura 5.19. Efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de MO por parte dos T-POPs (a 25 °C).....	115
Figura 5.20. Isotérmicas de adsorção de MO, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes de diferentes modelos aos dados experimentais: equação de Hill (T-POP1 e T-POP3) e equação de Freundlich (T-POP2).	116
Figura 5.21. Cinéticas de adsorção de MO em diferentes polímeros, a 25 °C, partindo de uma solução de corante de 10 mg L ⁻¹ . As linhas a tracejado representam o ajuste da equação de pseudo-segunda ordem.....	117
Figura 5.22. Dependência das eficiências de remoção em função dos ciclos de reutilização dos T-POPs como materiais adsorventes de MO (a 25 °C).....	118
Figura 5.23. Estrutura molecular do azul de metileno (MB). A distribuição de carga encontra-se entre as duas formas de ressonância representadas (I e II).....	119
Figura 5.24. Curva de calibração de MB em água (espectroscopia de UV-vis a 663 nm).....	120
Figura 5.25. Efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de MB por parte dos T-POPs (a 25 °C).....	121

Índice de Figuras

Figura 5.26. Isotérmicas de adsorção de MB, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes de diferentes modelos aos dados experimentais: equação de Hill (T-POP1), equação de Freundlich (T-POP2) e equação de Langmuir (T-POP3).....	123
Figura 5.27. Cinéticas de adsorção de MB em diferentes polímeros, a 25 °C, partindo de uma solução de corante de 10 mg L ⁻¹ . As linhas a tracejado representam o ajuste da equação de pseudo-segunda ordem.....	124
Figura 5.28. Dependência das eficiências de remoção em função dos ciclos de reutilização dos T-POPs como materiais adsorventes de MB (a 25 °C).	125
Figura 5.29. Eficiências obtidas para a remoção simultânea dos corantes MO e MB por parte dos T-POPs, a 25 °C, partindo de uma solução contendo uma concentração nominal de 10 mg L ⁻¹ e real de 7 mg L ⁻¹ (os valores correspondem a cada corante).	127
Figura 5.30. Espetros de infravermelho dos corantes MO e MB, e dos T-POPs antes e depois da adsorção de MO (T-POP+MO), MB (T-POP+MB), e MO e MB em simultâneo (T-POP+MO+MB).	128
Figura 5.31. Termogramas (esquerda) e dTGs (direita) dos corantes MO e MB, e dos T-POPs antes e depois da adsorção de MO (T-POP+MO), MB (T-POP+MB), e MO e MB em simultâneo (T-POP+MO+MB).	130
Figura 5.32. Imagens obtidas por SEM de A) T-POP1 nativo; e após adsorção de B) MO (T-POP1+MO), C) MB (T-POP1+MB) e D) MO e MB (T-POP1+MO+MB). Ampliação 20000×.....	132
Figura 5.33. Imagens obtidas por SEM de A) T-POP2 nativo; e após adsorção de B) MO (T-POP2+MO), C) MB (T-POP2+MB) e D) MO e MB (T-POP2+MO+MB). Ampliação 20000×.....	133
Figura 5.34. Imagens obtidas por SEM de A) T-POP3 nativo; e após adsorção de B) MO (T-POP3+MO), C) MB (T-POP3+MB) e D) MO e MB (T-POP3+MO+MB). Ampliação 20000×.....	133
Figura 6.1. Eficiências de remoção dos diferentes adsorvatos por parte dos diferentes polímeros, a 25 °C, partindo de amostras com uma razão sólido-líquido de 2,0 mg mL ⁻¹ , com uma concentração de adsorvato de 10 mg L ⁻¹ e utilizando água milli-Q como solvente (pH = 6,0 – 7,0).....	137

Índice de Esquemas

Esquema 1.1. Síntese dos COF-1 e COF-5 através da auto-condensação de ácido benzeno-1,4-diborónico (BDBA) e da policondensação de BDBA com 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP), respetivamente.	10
Esquema 1.2. Síntese de CTF-1 através da ciclotrimerização de 1,4-dicianobenzeno: A) por aquecimento convencional a 400 °C e utilizando cloreto de zinco (ZnCl ₂) fundido como solvente e catalisador ou B) via irradiação de micro-ondas, catalisada por ácido trifluorometanossulfónico (CF ₃ SO ₃ H).....	12
Esquema 1.3. Reação <i>click</i> tiol-eno com 1,2-etanoditiol para a conversão do COF-V no COF-S-SH.	27
Esquema 1.4. Síntese do COF-LZU1 partindo dos monómeros 1,3,5-triformilbenzeno (TFB) e benzeno-1,4-diamina (BDA) e conseqüente metalação pós-sintética com Pd(OAc) ₂ para obter o Pd/COF-LZU1.	33
Esquema 1.5. Síntese de HATN-CTF a partir de hexacetociclo-hexano (HKCH) e 4-cianofenilenodiamina (CPD), seguido de metalação pós-sintética com Cu(OAc) ₂ para a preparação de Cu@HATN-CTF.....	35
Esquema 2.1. Reação de policondensação entre a melamina e o tereftalaldeído para formar o T-POP1.....	42
Esquema 2.2. Processo sintético para a obtenção do dialdeído 4-etil-2,6-diformilfenol (composto 2.2).....	45
Esquema 2.3. Mecanismo proposto para a reação de Duff.	45
Esquema 2.4. Reação de policondensação entre a melamina e o 4-etil-2,6-diformilfenol (monómero 2.2) para formar o T-POP2.....	46
Esquema 2.5. Reação de policondensação entre a melamina e uma mistura de tereftalaldeído e 4-carboxibenzaldeído para formar o T-POP3A.....	47
Esquema 2.6. Procedimento sintético para a preparação do 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio (composto 2.5).....	48
Esquema 2.7. Reação de policondensação entre a melamina e uma mistura de tereftalaldeído e 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio (composto 2.5) para formar o T-POP3B.....	49
Esquema 2.8. Reação de base de Schiff entre a melamina e o 4-carboxibenzaldeído numa estequiometria 1:1 para formar melamina monossustituída funcionalizada com um grupo carboxilo.....	50
Esquema 2.9. Processo sintético de preparação do dialdeído ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico (composto 2.6).....	51
Esquema 2.10. Reação de policondensação entre a melamina e o ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico (monómero 2.6) para formar o T-POP3.....	51

Índice de Esquemas

Esquema 4.1. Mecanismo da reação de Henry entre nitroalcanos e aldeídos aromáticos.	70
Esquema 4.2. Caminhos sintéticos possíveis partindo dos 2-nitroálcoois obtidos nas reações de Henry como intermediários relevantes em síntese química.....	70
Esquema 4.3. Reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano na presença de um catalisador:	72
Esquema 4.4. Mecanismo proposto para a reação de Henry usando complexos de Cu(OAc) ₂ . Adaptado. ¹⁷⁹	73
Esquema 4.5. Reação de Henry entre diferentes aldeídos aromáticos e nitrometano na presença de catalisador:	81

Índice de Tabelas

Tabela 1.1. Exemplos de reações químicas utilizadas para a construção de POPs.	14
Tabela 1.2. Exemplos de estratégias para a modificação pós-sintética de grupos funcionais presentes nos POFs.	19
Tabela 2.1. Resumo das condições de reação utilizadas para promover a síntese do T-POP1.....	42
Tabela 3.1. Informação obtida por TGA e dTG dos monómeros e dos T-POP1 sintetizados.....	60
Tabela 3.2. Parâmetros obtidos a partir das isotérmicas de sorção de N ₂ realizadas.....	64
Tabela 3.3. Parâmetros obtidos por medidas de DLS e potencial zeta.....	65
Tabela 4.1. Efeito de condições reacionais na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano utilizando T-POP1 como catalisador e comparação com os valores de controle na ausência de catalisador.	72
Tabela 4.2. Efeito de condições reacionais na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano utilizando T-POP1, Cu@T-POP1 e Cu(OAc) ₂ · H ₂ O como catalisadores.	75
Tabela 4.3. Influência do tipo de catalisador na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano.	78
Tabela 4.4. Efeito do substrato em reações de Henry com nitrometano catalisadas por T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2 ou Cu@T-POP2.....	81
Tabela 5.1. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Cu(II) em água.	95
Tabela 5.2. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Cu(II) em etanol.....	101
Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de Cu(II) em etanol.	102
Tabela 5.4. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Ce(III) em água.	111
Tabela 5.5. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MO em água.	114
Tabela 5.6. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de MO.	116
Tabela 5.7. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos cinéticos para a adsorção de MO.....	117
Tabela 5.8. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MB em água.	120
Tabela 5.9. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de MB... ..	123
Tabela 5.10. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos cinéticos para a adsorção de MB.....	125

Nomenclatura e Abreviaturas

Na presente monografia, a nomenclatura utilizada segue, por norma, as regras da IUPAC. No entanto, quando os compostos são conhecidos por designações triviais, estas foram adotadas com o intuito de facilitar a compreensão e simplificar o texto.

De seguida apresenta-se o conjunto de abreviaturas utilizadas ao longo deste trabalho:

Ac₂O	Anidrido acético
AIC	Crítério de informação de Akaike (“Akaike's information criteria”)
BDA	Benzeno-1,4-diamina
BDBA	Ácido benzeno-1,4-diborónico
BDC	1,4-Benzenodicarboxilato
BPTA	2,5-Bis(2-propinilo)tereftalaldeído
BTC	1,3,5-Benzenotricarboxilato
CCUS	Captura, utilização e armazenamento de carbono (“Carbon capture, utilization, and storage”)
CMP	Polímero microporoso conjugado (“Conjugated microporous polymer”)
COF	Estrutura orgânica covalente (“Covalent organic framework”)
CPD	4-Cianofenilendiamina
CTF	Estrutura covalente de triazina (“Covalent triazine framework”)
DCC	Química covalente dinâmica (“Dynamic covalent chemistry”)
DHB	3,5-Di-hidroxibenzoato de metilo
dia	Topologia em diamante
DLS	Dispersão dinâmica de luz (“Dynamic light scattering”)
DMSO	Dimetilsulfóxido
DMTA	2,5-Dimetoxitereftalaldeído
EDS	Espetroscopia de raios X por energia dispersiva (“Energy-dispersive X-ray spectroscopy”)
FA	Acetato de formamidina (“Formamidine acetate”)
F-AAS	Espetroscopia de absorção atômica com atomização em chama (“Flame atomic absorption spectroscopy”)
FTIR-ATR	Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (“Fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance”)
GEE	Gases de efeito de estufa
HATN-3CN	Derivado do 5,6,11,12,17,18-hexaazatrinaftileno com três grupos nitrilo
hcb	Topologia hexagonal (“Honeycomb”)
HCP	Polímero hiper-reticulado (“Hyper-crosslinked polymer”)

Nomenclatura e Abreviaturas

HHTP	2,3,6,7,10,11-Hexahidroxitriifenileno
HKCH	Hexacetociclo-hexano
HMTA	Hexametenotetramina
i-PrOH	Isopropanol
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (“International Union of Pure and Applied Chemistry”)
IV	Infravermelho
JH-CPP	Polímero orgânico poroso com um central quirál catalítico derivado do organocatalisador de Jørgensen-Hayashi
LOD	Limite de detecção (“Limit of detection”)
LOQ	Limite de quantificação (“Limit of quantification”)
MB	Azul de metileno (“Methylene blue”)
MIPAF	Estrutura aromática porosa impressa molecularmente (“Molecularly imprinted porous aromatic framework”)
MO	Alaranjado de metilo (“Methyl orange”)
MOF	Estrutura metal-orgânica (“Metal-organic framework”)
MW	Micro-ondas (“Microwave”)
PAF	Estrutura aromática porosa (“Porous aromatic framework”)
PAH	Hydrocarboneto aromático policíclico (“Polycyclic aromatic hydrocarbon”)
PCP	Polímero de coordenação poroso (“Porous coordination polymer”)
PDI	Índice de polidispersão (“Polydispersity index”)
PFC	Composto perfluorado (“Perfluorinated compound”)
PIM	Polímero de microporosidade intrínseca (“Polymer of intrinsic microporosity”)
PMDA	Dianidrido piromelítico (“Pyromellitic dianhydride”)
POF	Estrutura orgânica porosa (“Porous organic framework”)
POP	Polímero orgânico poroso (“Porous organic polymer”)
rpm	Rotações por minuto
SDS	Dodecil sulfato de sódio (“Sodium dodecyl sulfate”)
SEM	Microscopia eletrônica de varrimento (“Scanning electron microscopy”)
SNW	Rede de base de Schiff (“Schiff base network”)
t.a.	Temperatura ambiente
TAPB	1,3,5-Tri-(4-aminofenil)benzeno
TAPT	1,3,5-Tris-(4-aminofenil)triazina
TBB	1,3,5-Tribromobenzeno
TBPM	Tetra(4-(di-hidroxi)borilfenil)metano
TBPS	Tetra(4-(di-hidroxi)borilfenil)silano
TFA	Ácido trifluoroacético
TFB	1,3,5-Triformilbenzeno

TFP	2,3,5,6-Tetrafluorotereftalonitrilo
TGA	Análise termogravimétrica (“Thermogravimetric analysis”)
TLC	Cromatografia em camada fina (“Thin-layer chromatography”)
TMS	Tetrametilsilano
UV	Ultravioleta
Vis	Visível
VOC	Composto orgânico volátil (“Volatile organic compound”)
¹H-RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica

Aos materiais poliméricos preparados neste trabalho são atribuídas as designações:

T-POP1	POP resultante da polimerização de melamina com tereftalaldeído
T-POP2	POP resultante da polimerização de melamina com 4-etil-2,6-diformilfenol
T-POP3	POP resultante da polimerização de melamina com ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico
T-POP3A	POP resultante da polimerização de melamina e uma mistura de tereftalaldeído e 4-carboxibenzaldeído
T-POP3B	POP resultante da polimerização de melamina e uma mistura de tereftalaldeído e 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio
Cu@T-POP1	Polímero resultante da metalização pós-sintética de T-POP1 com acetato de cobre(II) mono-hidratado
Cu@T-POP2	Polímero resultante da metalização pós-sintética de T-POP2 com acetato de cobre(II) mono-hidratado

A notação da simbologia utilizada ao longo deste trabalho é:

⊗	Mecanoquímica
Δ	Aquecimento convencional
ΔG⁰	Energia de Gibbs padrão de adsorção (kJ mol ⁻¹)
ε	Coefficiente de absorção molar (M ⁻¹ cm ⁻¹)
η	Rendimento (%)
λ	Comprimento de onda (nm)
σ	Estimativa de incerteza associada ao parâmetro (erro padrão)
1/n_F	Fator de heterogeneidade da superfície (modelo de Freundlich)
b₁	Parâmetro polinomial de primeira ordem (declive) (L mg ⁻¹)
C₀	Concentração de adsorvato inicial em fase líquida (mg L ⁻¹)
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio em fase líquida (mg L ⁻¹)
d_p	Diâmetro médio de poro (nm)
k₁	Constante cinética de primeira ordem (min ⁻¹)

Nomenclatura e Abreviaturas

k_2	Constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)
K	Número de parâmetros do modelo
K_D	Constante de Hill ($(\text{mg L}^{-1})^{n_H}$)
K_d	Constante de dissociação por local de adsorção (modelo de Hill) (mg L^{-1})
K_F	Constante de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{ g}^{-1} \text{ L}^{1/n_F}$)
K_L	Constante de equilíbrio de Langmuir (L mg^{-1} ou L mol^{-1})
m	Massa de adsorvente (g)
n	Número de pontos experimentais do modelo
n_H	Coefficiente de cooperatividade de Hill
$\text{p}K_a$	Logaritmo da constante de acidez em água
q_e	Quantidade de adsorvato sequestrada no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Langmuir (mg g^{-1})
q_{S_H}	Capacidade máxima de adsorção pelo modelo de Hill (mg g^{-1})
q_t	Quantidade de adsorvato sequestrada no adsorvente decorrido um tempo t (mg g^{-1})
Q	Eficiência de adsorção (%)
R	Constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R^2	Coefficiente de determinação
s^2	Soma de quadrados residual
S_{BET}	Área superficial calculada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
t	Tempo (segundo, minuto ou hora)
T	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$ ou K)
$T_{\text{máx}}$	Temperatura de degradação máxima, correspondente ao mínimo da primeira derivada da perda de massa em ordem à temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
V	Volume de solução (mL ou L)
V_p	Volume específico de poros ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

Na descrição dos espectros de ressonância magnética nuclear presente na secção experimental são utilizadas as seguintes abreviaturas:

d	Dubleto
dd	Duplo dubleto
J	Constante de acoplamento (Hz)
m	Multiplete
q	Quarteto
s	Singuleto
t	Triplete
td	Triplo dubleto

Resumo

O padrão de consumo da sociedade atual é insustentável, contribuindo para o crescimento da poluição, com consequências gravíssimas nos ecossistemas e na biodiversidade. Para contrariar essa tendência alarmante, a comunidade científica tem vindo a apostar no desenvolvimento de materiais promissores para processos de produção mais sustentáveis e para a remoção de poluentes de forma mais ecológica e eficiente. Entre eles, as estruturas orgânicas porosas (POFs) têm merecido especial interesse, por constituírem polímeros insolúveis construídos por um desenho racional a nível molecular. Assim, as suas baixas densidades e as elevadas estabilidades, áreas superficiais e porosidade tornam-nos ideais, em particular, para catálise heterogénea de diversas reações químicas e para a adsorção de poluentes acumulados em águas superficiais.

Neste trabalho foram sintetizados três POFs amorfos (POPs) através de uma reação de policondensação entre melamina e um dialdeído (funcionalizado ou não funcionalizado), promovida por um método solvotérmico convencional, com rendimentos mássicos entre 53 – 68%. Os POPs foram preparados partindo de tereftalaldeído (T-POP1) ou de dialdeídos derivados do isoftalaldeído, contendo um grupo hidroxilo (T-POP2) ou um grupo hidroxilo e carboxilo (T-POP3) como substituintes, com o intuito de avaliar a influência de diferentes propriedades (e.g., diâmetro de poro, área superficial, carga superficial e modificação da parede dos poros) no desempenho dos materiais como catalisadores heterogéneos em reações de Henry e adsorventes de espécies orgânicas e inorgânicas.

Por caracterização dos polímeros tornou-se possível observar estruturas do tipo poliamina reticuladas e mesoporosas, elevadas áreas superficiais ($139,2 - 287,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e estabilidades térmicas (até ca. $400 \text{ }^\circ\text{C}$), e que as suas partículas se apresentam esféricas, de tamanho coloidal monodisperso e com superfície positiva, devido à protonação de átomos de azoto. Por titulação do T-POP3 concluiu-se, ainda, acerca da presença dos grupos carboxilo maioritariamente na forma de sal devido à existência de grupos amina adjacentes.

Os polímeros com características mais básicas (T-POP1 e T-POP2) e os seus derivados metalados com cobre(II) foram usados como catalisadores heterogéneos em reações de Henry, com o objetivo de obter 2-nitroálcoois de forma mais sustentável. Os polímeros com um maior teor em cobre(II) apresentaram uma maior eficiência catalítica. No entanto, a presença de cobre(II) originou um ligeiro decréscimo nas seletividades. Apesar disso, as melhores condições para as reações de Henry foram o aquecimento convencional a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 dias usando um excesso de nitrometano como solvente e reagente e os catalisadores metálicos, tendo-se verificado boas conversões (até 97%) e seletividades para os nitroálcoois (até 100%), especialmente utilizando aldeídos aromáticos com grupos atratores de eletrões e substituídos em posição *para*. Na reutilização dos catalisadores ocorreu um decréscimo na atividade catalítica, devido a perdas de polímero e/ou à lixiviação de cobre(II), no caso dos POPs metalados. O uso de T-POP1 como substrato mostrou-se mais vantajoso na

Resumo

reutilização, por possuir maior área superficial, diâmetro e volume de poros face ao T-POP2, pelo que o T-POP1 metalado constituiu, em geral, o catalisador mais eficiente.

Os três POPs sintetizados foram também avaliados na adsorção de poluentes. Os polímeros apresentaram um baixo desempenho na remoção dos metais pesados cobre(II) e cério(III) de meios aquosos, devido às suas superfícies positivas, tendo-se observado apenas percentagens intermédias na adsorção de cobre(II) em água a $\text{pH} = 7,0$ e também usando um álcool como solvente (método de metalização dos polímeros). Por sua vez, os POPs mostraram-se excelentes adsorventes do corante aniónico alaranjado de metilo, removendo-o de soluções aquosas de 10 mg L^{-1} com uma eficiência $> 99\%$ em apenas 15 – 20 minutos. Foram também eficientes na remoção do corante catiónico azul de metileno em águas, tendo-se atingido eficiências até ca. $99,4\%$ partindo de soluções de 10 mg L^{-1} e na presença do T-POP3, possivelmente devido a interações favoráveis via desprotonação dos seus grupos carboxilo. Uma das três isotérmicas avaliadas (equação de Langmuir, de Freundlich ou de Hill) representou com elevado rigor cada conjunto de dados de equilíbrio de adsorção, enquanto a equação cinética de pseudo-segunda ordem foi a que melhor se ajustou aos dados da cinética de adsorção de corantes, confirmando a ocorrência de quimissorção. Tal facto limitou, possivelmente, a dessorção, exigiu condições mais drásticas para a sua ocorrência parcial e levou ao decréscimo da eficiência em passos de adsorção posteriores. A remoção simultânea dos dois corantes em água mostrou-se também promissora, especialmente com o T-POP3, que possui a maior área superficial e grupos carboxilo, os quais favoreceram a interação com o corante catiónico, sem afetar a remoção do corante aniónico.

Palavras-chave: Polímero orgânico poroso; Catálise heterogénea; Adsorção; Metais pesados; Corantes; Remediação ambiental.

Abstract

The today's society consumption pattern is unsustainable, contributing to the growth of pollution, which leads to very serious consequences for ecosystems and biodiversity. To obviate this alarming trend, the scientific community has been focusing on the development of promising materials for more sustainable production processes and for pollutant removal in a greener and more efficient way. Among them, porous organic frameworks (POFs) have received special attention, as they are insoluble polymers custom-built through a rational design at molecular level. Therefore, their low densities and high stability, surface areas and porosity make them ideal, especially, in heterogeneous catalysis of different chemical reactions and in adsorption of pollutants accumulated in surface waters.

In this work, three amorphous POFs (POPs) were synthesized through a polycondensation reaction between melamine and a dialdehyde (functionalized or non-functionalized), promoted by a conventional solvothermal method, with mass yields between 53 – 68%. The POPs were prepared starting from terephthalaldehyde (T-POP1) or dialdehydes derived from isophthalaldehyde, containing a hydroxyl group (T-POP2) or a hydroxyl and carboxyl group (T-POP3) as substituents, to evaluate how different properties (e.g., pore diameter, surface area, surface charge and pore wall modification) affect the materials' performance, both as heterogeneous catalysts in Henry reactions and as adsorbents of organic and inorganic species.

Through characterization of the polymers, crosslinked and mesoporous polyaminal structures were observed for the materials. The compounds also showed high surface areas ($139.2 - 287.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) and thermal stability (up to $400 \text{ }^\circ\text{C}$), being constituted by colloidal monodispersed particles, with a positive surface, due to the protonation of some nitrogen atoms. By titration of T-POP3, the carboxylic acid groups were verified to mostly appeared in a salt form due to the presence of amine groups in its vicinity.

Polymers with more basic characteristics (T-POP1 and T-POP2) and their copper(II)-modified derivatives were used as heterogeneous catalysts in Henry reactions, with the aim of obtaining 2-nitroalcohols in a more sustainable way. The polymers with a higher copper(II) content showed a greater catalytic efficiency. However, the presence of copper(II) in the catalysts caused a slight decrease in the selectivities. Nevertheless, the best conditions for the Henry reactions were conventional heating at $40 \text{ }^\circ\text{C}$ for 2 days using an excess of nitromethane as solvent and reactant, and the heterogeneous metal catalysts, which resulted in good conversions (up to 97%) and selectivities for the nitroalcohols (up to 100%), especially when using electron-withdrawing and *para* substituted aromatic aldehydes. A decrease in the catalytic activity was observed in the catalysts' reuse, due to polymer loss and/or copper(II) leaching, relevant when metallated polymers were used. The usage of T-POP1 as a starting material proved to be more advantageous in reuse, because of its

Abstract

greater surface area, pore diameter and pore volume, compared to T-POP2; therefore copper(II)-modified T-POP1 was the most efficient catalyst overall.

The three synthesized POPs were also evaluated in the adsorption of pollutants. The polymers presented a low performance in heavy metals copper(II) and cerium(III) removal from aqueous media, due to their positive surfaces, showing only intermediate percentages when copper(II) adsorption occurred in water at pH = 7,0 and also using an alcohol as a solvent (conditions employed for polymer metalation). On the other hand, POPs proved to be excellent methyl orange adsorbents, removing this anionic dye from 10 mg L⁻¹ aqueous solutions with an efficiency higher than 99% in just 15 – 20 minutes. The POPs were also effective in removing methylene blue cationic dye from water, reaching efficiencies up to ca. 99.4%, starting from 10 mg L⁻¹ solutions and using T-POP3, possibly due to favourable interactions via deprotonation of its carboxylic functional groups. In general, one of the three isotherms evaluated (Langmuir, Freundlich or Hill equations) fitted well each set of adsorption equilibrium data, whereas the dye adsorption kinetics were found to follow a pseudo-second order rate equation, confirming the occurrence of chemisorption. The formation of chemical interactions between the dyes and the polymers possibly limited the desorption processes, required more drastic conditions for its partial occurrence and led to an efficiency decrease in subsequent adsorption steps. The simultaneous removal of both dyes from water was also promising, especially with T-POP3, having the largest surface area and carboxyl groups, which favour the interaction with the cationic dye, without affecting the removal of the anionic one.

Keywords: Porous organic polymer; Heterogeneous catalysis; Adsorption; Heavy metals; Dyes; Environmental remediation.

Capítulo 1

1. Introdução

1.1. Materiais porosos

Por definição, um material poroso é um sólido que apresenta espaços vazios, vulgarmente conhecidos como poros. Estes constituem locais não ocupados pelo esqueleto atômico primário que integra a estrutura sólida, devido ao seu empilhamento pouco denso.¹ Por analogia com os favos de mel que ocorrem na Natureza, pode-se perceber mais facilmente o conceito de porosidade, dado este material “hospedeiro” para as abelhas (que atuam como “hóspedes”) ser constituído por inúmeras células hexagonais delimitadas por paredes, formando vazios no seu interior, que por terem um tamanho na ordem dos centímetros são visíveis a olho nu (figura 1.1A). Contudo, os poros dos materiais de maior interesse científico situam-se à escala nanoscópica, isto é, apresentam diâmetros inferiores a 100 nm (figuras 1.1B). Baseado no tamanho dos poros, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os materiais como microporosos, mesoporosos e macroporosos, por terem poros de diâmetros < 2 nm, entre $2 - 50$ nm e > 50 nm, respetivamente.² Para além do tamanho do poro, outras características devem também ser consideradas quando se estudam materiais porosos, nomeadamente a geometria do poro, os grupos funcionais existentes na sua superfície e as propriedades estruturais da rede (figura 1.1C).

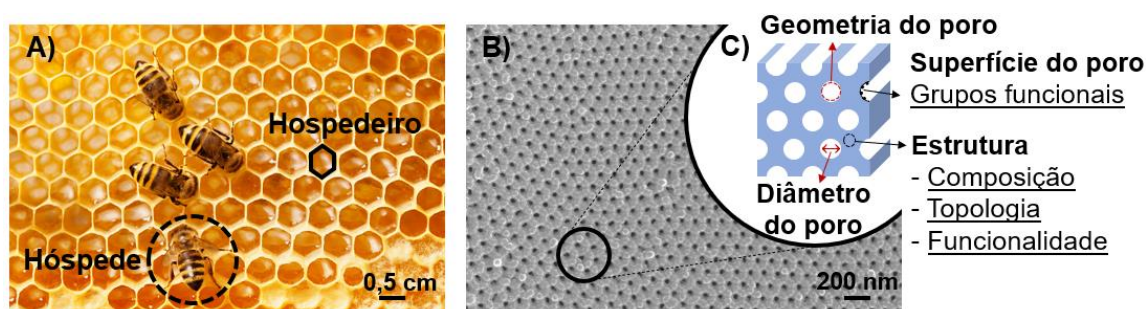


Figura 1.1. A) Favos de mel como material poroso natural. B) Material nanoporoso sintético de interesse científico e sua ampliação em C) representando a geometria do poro, diâmetro do poro, superfície do poro e estrutura do composto.

Nos últimos 50 anos, a área dos materiais nanoporosos tem experimentado um enorme desenvolvimento, como resultado da sua relevância científica e tecnológica em diversos domínios, onde se incluem a catálise heterogénea, adsorção, nanotecnologia e troca iónica. O seu excelente desempenho em diversas aplicações, como resultado da possível interação à superfície e no núcleo destes materiais de porosidade permanente, tem despoletado a descoberta de várias metodologias para a preparação de uma grande variedade de substâncias porosas, química e estruturalmente

Capítulo 1. Introdução

distintas.³⁻⁵ Como resultado, é possível encontrar objetos de essência porosa no cotidiano, salientando-se as esponjas, os purificadores de ar e os dispensadores de água.

Na classe dos materiais porosos incluem-se materiais inorgânicos, como os zeólitos naturais e sintéticos, os fosfatos de alumínio mesoporosos e os materiais mesoporosos de sílica; materiais de natureza híbrida (orgânico-inorgânico) designados de estruturas metal-orgânicas (MOFs) ou polímeros de coordenação porosos (PCPs); e polímeros puramente orgânicos, genericamente designados de estruturas orgânicas porosas (POFs).

Dado o progresso ser muitas das vezes fruto das necessidades inerentes à sociedade, é de realçar alguns marcos relevantes na investigação de materiais que apresentam porosidade (figura 1.2).⁶ O surgimento de compostos com esta propriedade remonta a 1756 quando foi encontrado o aluminossilicato mineral estilbita pelo mineralogista Axel Cronstedt, o qual também observou que havia libertação de vapor de água quando se promovia o aquecimento.⁷ Por esta razão, esse material viria a ser classificado como o primeiro zeólito, termo cujo significado provém de origem grega: *zeo* (fervor) + *lithos* (pedra). Seguiu-se a descoberta de outros zeólitos minerais e, mais tarde, começou-se a promover a síntese hidrotérmica e solvotérmica desta classe de compostos, destacando-se a leavenita (em 1862) e a mordenita (em 1948), que constituiu o primeiro zeólito sintético com características análogas à homóloga natural.⁸ Classificados como uma família de aluminossilicatos hidratados, cristalinos e microporosos contendo cátions de metais alcalinos e alcalinos terrosos, os zeólitos são, então, constituídos por unidades básicas estruturais tetraédricas, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$, ligadas por átomos de oxigénio compartilhados, resultando num arranjo periódico de cavidades ou canais de dimensões variadas entre zeólitos estruturalmente diferentes.⁹

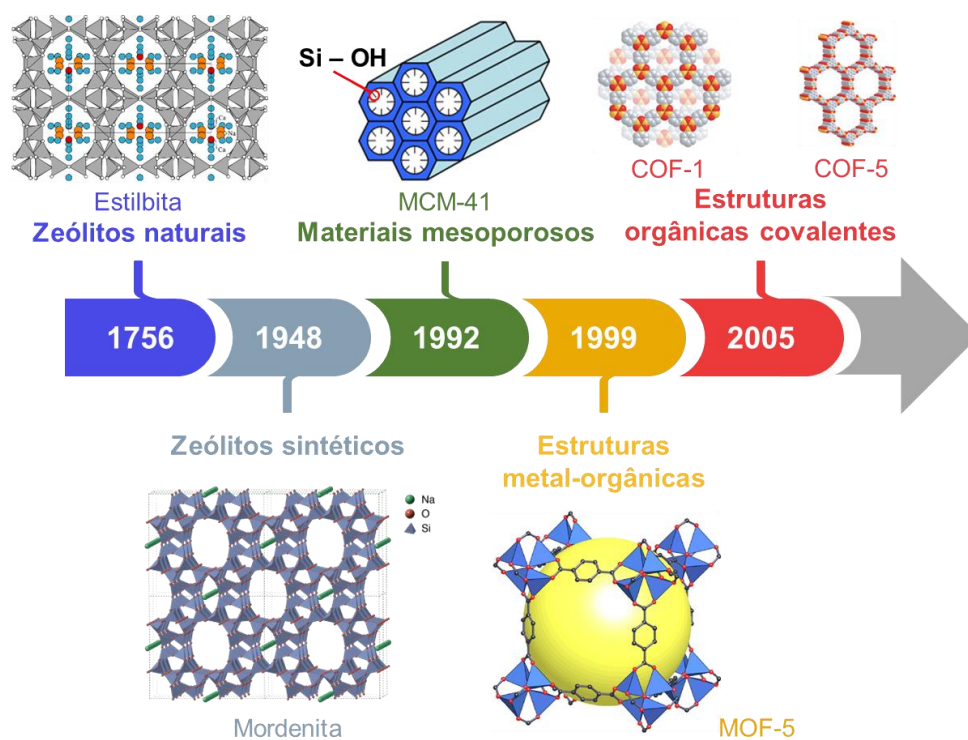


Figura 1.2. Descobertas importantes na história dos materiais porosos funcionais. Adaptado.⁶

A década de 90 trouxe um crescimento rápido no número de materiais porosos funcionais, nomeadamente a síntese da sílica mesoporosa MCM-41 em 1992, como o pioneiro material mesoporoso ordenado, de estrutura hexagonal bidimensional. Surgiram, ainda, outros materiais mesoporosos da família MCM (o MCM-48 com canais cúbicos e o MCM-50 com estrutura lamelar), bem como outros compostos com composições químicas diversas, englobando óxidos metálicos e não metálicos, metais puros ou carbono.^{6,10,11} Para além de materiais puramente inorgânicos, em 1999 foram descritos dois MOFs: o MOF-5 [$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$, BDC = 1,4-benzenodicarboxilato]¹² e o HKUST-1 [$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, BTC = 1,3,5-benzenotricarboxilato]¹³, que foram o ponto de partida na fértil pesquisa de MOFs com características intrínsecas promissoras para a transposição prática.

Os MOFs consistem em iões metálicos ou aglomerados inorgânicos coordenados com ligandos orgânicos, tendo estrutura unidimensional (1D), bidimensional (2D) ou tridimensional (3D). São uma família de materiais porosos híbridos cristalinos e rígidos bastante vasta, dada a diversidade funcional dos ligandos orgânicos, a abundância de unidades de construção inorgânicas e a sua elevada versatilidade de coordenação, bem como devido à existência de diferentes condições sintéticas, tipicamente suaves.¹⁴

Por sua vez, o início da investigação na área de materiais orgânicos porosos remonta aos anos 60 – 70, quando foi sintetizado o primeiro polímero amorfo hiper-reticulado (HCP) à base de poliestireno, por Davankov *et al.*¹⁵, tendo sido posteriormente reportados outros compostos da mesma família, que eram admitidos como sendo amorfos.¹⁶ No entanto, esta classe abrangente designada de estruturas orgânicas porosas (POFs) foi negligenciada até à emergência da subclasse de estruturas orgânicas covalentes (COFs), de natureza cristalina, em 2005, ano no qual Yaghi *et al.*¹⁷ relataram a síntese de dois COFs 2D robustos e nanoporosos: o COF-1 e o COF-5, que, por serem construídos através de um desenho topológico eficiente, despoletou uma revolução no conceito de síntese tradicional ao acaso, vigente até à data. Desde então, nos últimos 15 anos, tem sido observado um desenvolvimento acentuado na área dos POFs, com a síntese de diversas formas destes polímeros, como resultado das suas excelentes propriedades. Um marco que se destacou no percurso dos POFs ao longo deste período foi a preparação da estrutura aromática porosa PAF-1 pelo grupo de Qiu e Zhu em 2009.¹⁸ As particularidades desta rede polifenilénica microporosa de estrutura local são a sua elevada estabilidade e uma área superficial, calculada pelo método de Brunauer–Emmett–Teller (S_{BET}), excecionalmente alta e igual a $5640 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, que supera valores medidos para outros materiais cristalinos e amorfos, pelo que, em geral, os POFs não necessitam de possuir uma ordem de longo alcance para se obterem áreas superficiais elevadas.^{19,20}

A natureza puramente orgânica dos POFs torna-os também claramente distintos e vantajosos face aos materiais inorgânicos, por apresentarem maior área superficial e facilidade de desenho e modificação, o que não ocorre nos zeólitos, que tendem a apresentar uma estrutura estável e robusta com pobre capacidade de ajuste. Comparativamente aos MOFs, os POFs apresentam igualmente uma estrutura ajustável e áreas superficiais comparáveis; contudo, estes destacam-se por

Capítulo 1. Introdução

possuírem uma estabilidade superior sob condições severas, nomeadamente quando sujeitos a altas temperaturas, ambientes ácidos ou básicos, húmidos e oxidantes.^{4,21}

A propriedade mais importante em materiais porosos é, obviamente, a sua porosidade que, no caso de materiais porosos cristalinos tradicionais, como os zeólitos, será modelada pelos agentes diretores da estrutura. Por apresentarem um tamanho de poro à escala subnanométrica, os zeólitos e outros sólidos microporosos têm aplicação restrita em catálise e na adsorção e separação de gases, envolvendo apenas moléculas pequenas. Por sua vez, nas classes dos MOFs e POFs, a dimensão e forma dos poros pode ser ajustada pelo comprimento dos monómeros e pela introdução de grupos adicionais, pelo que, em geral, a escolha das unidades de construção e do meio reacional serão essenciais para gerar porosidade nestes materiais.^{4,22}

1.2. POFs – Estruturas orgânicas porosas

Recentemente, as estruturas orgânicas porosas, conhecidas como POFs, têm atraído considerável interesse graças aos seus resultados promissores em inúmeras aplicações, mostrando-se capazes de competir e até de superar os derivados inorgânicos porosos (como os zeólitos, sílicas mesoporosas ou MOFs). São constituídas por unidades de construção orgânicas de elementos não metálicos (como H, B, C, N, O e Si), unidas por fortes ligações covalentes, o que culmina na formação de macromoléculas (polímeros) de baixa densidade, elevada estabilidade físico-química e área superficial, que conjuntamente com outras características como a possibilidade de modificação funcional, o desenho e diversidade estrutural e porosidade ajustável, tornam os POFs candidatos ideais para catálise, adsorção, optoelectrónica, separação e armazenamento de gases, entrega de fármacos, armazenamento de energia e química de hóspede-hospedeiro.^{23,24}

O conciliar de propriedades de polímeros e de materiais porosos e o controlo previsível sobre a composição, topologia e porosidade conferem propriedades únicas aos POFs, sendo possível obter uma vasta gama de compostos diferentes, que podem ser classificados como amorfos ou cristalinos numa terminologia de regularidade estrutural, dependendo do tipo de reações químicas envolvidas no seu caminho sintético. Existem, então, dois grupos de POFs: os POFs amorfos, também apelidados de polímeros orgânicos porosos amorfos (POPs), e os POFs cristalinos ou COFs, que por aliarem a cristalinidade à porosidade possuem um desenho atómico e molecular melhorado. A maior classe de POFs são redes amorfas (POPs) onde se inserem outras subcategorias, como polímeros hiper-reticulados (HCPs), polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs), polímeros microporosos conjugados (CMPs) e estruturas aromáticas porosas (PAFs).^{23,25} Relacionado com o grupo dos COFs, salienta-se, ainda, uma subclasse distinta que recebe a designação de estruturas covalentes de triazina (CTFs), que engloba simultaneamente formas amorfas e cristalinas.²⁶

1.3. Síntese de POFs – Uma visão geral

Centenas de arquiteturas POFs distintas foram ativamente delineadas e sintetizadas desde o início da sua história. Este número foi possível de alcançar e será certamente superado devido à existência e descoberta de diferentes abordagens sintéticas para obter estes polímeros, que são dependentes da sua regularidade estrutural. No entanto, é necessário considerar dois parâmetros de extrema relevância no caminho sintético: os monómeros, que são as unidades básicas para a construção de polímeros, e as reações de polimerização que ocorrem entre eles.

Em geral, na síntese de POFs, a escolha dos monómeros orgânicos deve ser feita com base na sua configuração original C_n (figura 1.3), que pode ser linear ($n = 2$), triangular plana ($n = 3$), quadrada/tetraédrica ($n = 4$) e octaédrica ($n = 6$); e nos grupos reativos (n) que os constituem e que determinarão o seu modo de conexão e, conseqüentemente, a geometria das redes estruturais formadas (redes periódicas 1D, 2D e 3D). Estas unidades de construção podem encontrar-se comercialmente disponíveis, ou provir de um processo sintético capaz de preparar derivados com grupos reativos finamente ajustados a uma determinada meta, como o tipo de reação de associação ou as propriedades do produto final. Por sua vez, a escolha das reações de polimerização é feita com base nos blocos de construção multifuncionais, sendo um critério importante para a obtenção de POFs altamente porosos, abertos, robustos e com características físico-químicas resultantes do efeito sinérgico conjunto dos monómeros usados e da reação de polimerização.⁴

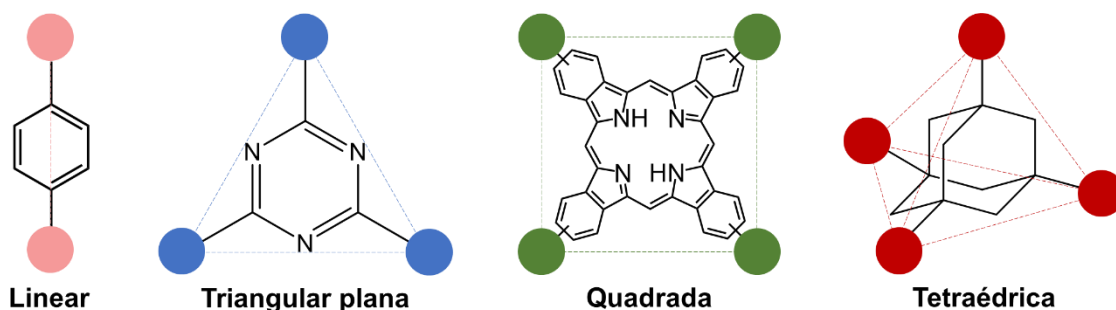


Figura 1.3. Configurações regulares propostas para a maioria dos monómeros usados na construção de POFs: linear (C_2), triangular plana (C_3), quadrada (C_4) e tetraédrica (C_4). Cada uma é exemplificada com uma unidade de construção, cujos grupos reativos podem ser ajustados dependendo das reações de polimerização.

Genericamente, pode-se definir uma topologia como uma rede periódica constituída por um conjunto de pares ordenados de vértices, os quais corresponderão a átomos, moléculas ou iões/agregados metálicos. Por sua vez, cada par determina uma aresta da estrutura, que em termos químicos, traduz uma ligação coordenada, interatômica ou molecular.^{27,28} Quando se aplica esta conceção à classe global dos POFs, é perceptível que através da projeção topológica dos monómeros orgânicos ocorre a formação de unidades de construção secundárias (redes 1D, 2D ou 3D), que se organizam e conectam para originar a estrutura final ou topologia subjacente desejada do POF, cuja completa compreensão permitirá prever a construção de arquiteturas bem definidas abertas, robustas

Capítulo 1. Introdução

e com poros sob medida.⁴ Assim, é possível sintetizar POFs predeterminados para funções únicas através de duas estratégias bidirecionais principais: *bottom-up* (ascendente) e *top-down* (descendente). Na primeira, procede-se à escolha inicial dos monómeros e, com base na ligação entre eles, determina-se a topologia mais viável e, seguidamente, consegue-se prever em termos computacionais a arquitetura do POF. No segundo procedimento, a estrutura do POF é desenhada teoricamente e recorrendo a cálculos computacionais ou a uma base de dados estabelecem-se as topologias subjacentes possíveis. Finalmente, são definidos os monómeros que satisfaçam tais requisitos. As duas estratégias encontram-se ilustradas na figura 1.4 para POFs 3D com topologia em diamante (*dia*), intitulados PAF-1 e PPN-4, preparados por auto-condensação de Yamamoto envolvendo, respetivamente, tetrakis(4-bromofenil)metano ou tetrakis(4-bromofenil)silano.^{28,29}

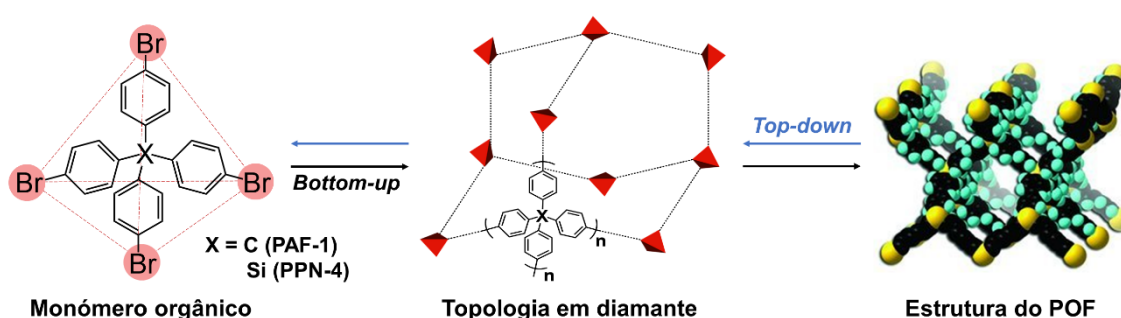


Figura 1.4. Síntese topológica de POFs através de uma abordagem *bottom-up* e *top-down*. Adaptado.^{28,29}

A noção de topologia é também essencial quando se visa a preparação de POFs de forma racional e direcionada, de modo a evitar que a sua construção seja feita por tentativa e erro, como ocorria nos primórdios da sua investigação. Esta ideologia de perceção topológica surgiu com o aparecimento do conceito de química reticular, isto é, de química da ligação de blocos de construção moleculares por ligações fortes para formar uma rede (“retículo”), o que se traduz mais precisamente em estruturas cristalinas abertas, pelo que esta área da química foi inicialmente aplicada no ramo da cristalografia: primeiro na preparação de MOFs, e posteriormente, de COFs.^{30,31} Assim, como os MOFs e COFs apresentam redes cristalinas periódicas, o conceito de topologia permite descrever de forma direta e clara as suas arquiteturas, levando à sua simplificação quando estas são mais complexas.

Em termos sintéticos, vários métodos podem ser implementados para a preparação de POFs, entre os quais síntese solvotérmica convencional, síntese assistida por micro-ondas e mecanoquímica, como sumariado nas figuras 1.5A-C, respetivamente.

A síntese solvotérmica convencional é um procedimento que requer condições desde suaves a severas, englobando-se nesta última situação as altas temperaturas, as altas pressões ou uma atmosfera inerte em recipiente fechado. No entanto, em algumas situações, a síntese é conseguida em solução à temperatura ambiente, através do uso de um catalisador apropriado. São exemplos os CMPs do tipo ThPOP que podem ser facilmente obtidos à temperatura ambiente utilizando monómeros totalmente baseados em tiofeno e cloreto férrico como catalisador, em solução de 1,2-dicloroetano.³²

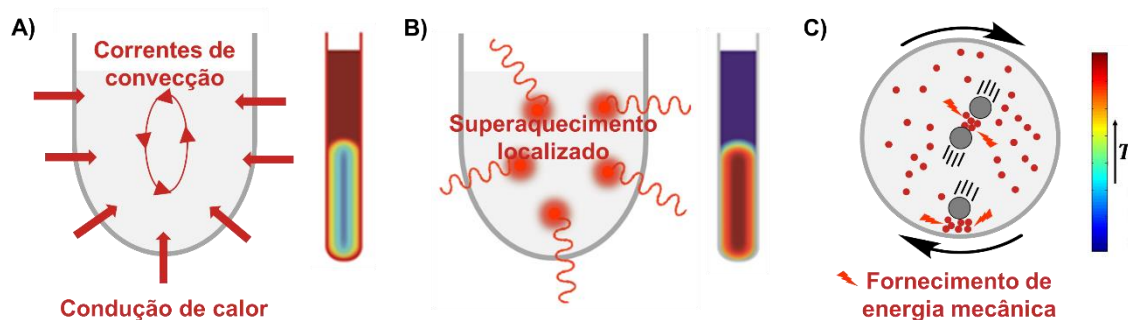


Figura 1.5. Abordagens sintéticas: **A)** aquecimento convencional e distribuição de temperatura na mistura reacional; **B)** aquecimento dielétrico por micro-ondas e perfil térmico na mistura reacional e **C)** ação mecânica.

Típicamente a síntese solvotérmica requer ainda longos tempos de reação, bem como a utilização de proporções de solvente(s) adequada(s) e, por vezes, é também essencial a adição de uma quantidade apropriada de catalisador para a obtenção de POFs com as particularidades pretendidas. A concentração de monómeros, ou a sua razão molar, pode também ser um fator relevante a analisar.

A síntese solvotérmica assistida por micro-ondas poderá permitir o aumento da velocidade da reação e a consequente diminuição do seu período temporal face ao aquecimento convencional. Tal situação é possível dado o aquecimento dielétrico por micro-ondas (de frequência 2,45 GHz) permitir a geração direta, rápida e uniforme de calor no local, por mecanismos de polarização dipolar e condução iónica. Adicionalmente, não é necessário contacto direto entre a fonte de energia de micro-ondas e a amostra, uma vez que as paredes do recipiente são transparentes a essa radiação eletromagnética. Como resultado, alguns COFs puderam ser obtidos em apenas 20 minutos via micro-ondas, superando as 72 horas de síntese solvotérmica convencional.^{17,22,33} Da mesma forma o material CTF-1 (esquema 1.2, secção 1.4.2) pôde ser preparado em menos de 1 hora por polimerização via micro-ondas ao invés de 40 horas, como ocorre convencionalmente.^{34,35}

Apesar de uma reação, de forma ideal, dever ser conduzida à pressão e temperatura ambiente, (sem requerer energia externa para ocorrer), a maioria das transformações, incluindo as reações de polimerização, são promovidas pela utilização de uma fonte de energia. Deste modo, a utilização de micro-ondas constitui um método alternativo mais sustentável, rápido, eficiente e económico (principalmente, do ponto de vista energético) face ao aquecimento convencional por correntes de condução e convecção, que leva a transformações não uniformes, pela existência de gradientes térmicos. Por sua vez, também a mecanoquímica constitui uma abordagem mais verde permitindo aumentar a velocidade de reações, que ocorrem no estado sólido sem utilização de solventes ou minimizando ao máximo a sua utilização. Este tipo de transformações são promovidas pela absorção direta de energia mecânica (por compressão, impacto, moagem, alongação, cisalhamento ou fricção), capaz de ativar as ligações químicas.³⁶ Até à data, vários POFs, incluindo PIMs, COFs e CTFs, já foram sintetizados com sucesso por esta via.³⁷

1.4. POFs – Tipos de redes

Nos últimos anos muitos desenvolvimentos têm ocorrido no seio da família de materiais orgânicos porosos funcionais avançados designados de POFs. Contudo, dado se tratar de uma área em fase embrionária existem ainda inúmeros desafios a superar ao nível do aperfeiçoamento e incrementação do valor destas plataformas úteis em diversas aplicações, como resultado da sua porosidade. Grande parte da otimização deverá ser feita ao nível dos processos sintéticos, de modo a combater o custo global avultado, as condições sintéticas drásticas e pouco sustentáveis frequentemente utilizadas, os processos de purificação complexos e demorados, os baixos rendimentos, a formação de misturas de produtos devido à ocorrência de reações competitivas, e alguma falta de estabilidade e de reprodutibilidade dos compostos finais.⁴ Assim, apesar das abordagens alternativas, a complexidade e o elevado custo dos métodos convencionais maioritariamente usados na síntese de POFs constituem o principal entrave atual à sua transposição para larga escala. Contudo, a incessante potencialização deste campo de materiais contribuirá para que tal seja possível num futuro próximo. O foco nesta área tem levado à construção de inúmeros POFs, sendo a regularidade estrutural uma das suas características mais importantes. Devido à regularidade estrutural dos POFs estar relacionada com o caminho sintético, é necessário analisar criteriosamente as características dos processos e espécies envolvidas, de modo a compreender o grau de cristalinidade dos polímeros obtidos. Genericamente, os COFs são POFs cristalinos e existem, por sua vez, várias classes típicas de esqueletos covalentes amorfos (POPs), onde se incluem HCPs, PIMs, CMPs e PAFs. Na subclasse de CTFs existem simultaneamente estruturas amorfas e cristalinas.

1.4.1. COFs – Estruturas orgânicas covalentes

A formação de COFs está assente na química covalente dinâmica (DCC) que, por ser controlada termodinamicamente, resultará em ligações covalentes reversíveis fortes, que permitem a ocorrência de um processo de “verificação de erros” e “revisão de provas” para a autocorreção dos defeitos estruturais, necessitando para tal de condições reacionais apropriadas, aliada a uma escala temporal que promova a nucleação e o crescimento de cristais. Assim, dada a condição de reversibilidade, os COFs apresentam-se como polímeros termodinamicamente mais estáveis e com arranjo preciso da sua estrutura atômica. No entanto, existem em menor diversidade face a POFs amorfos, como resultado da maior restrição no número de reações e na estrutura dos monómeros para que tal condição seja satisfeita e se torne possível a obtenção de polímeros cristalinos, dotados de uma conexão periódica por meio de ligações covalentes.²²

Para além das ligações químicas reversíveis, a estrutura dos blocos de construção revela-se também essencial para a preparação de COFs ordenados e cristalinos, dado a sua geometria dever ser bem preservada na estrutura do COF durante o seu processo sintético. Por um lado, para que a reação

seja reversível, os blocos de construção devem conter grupos reativos que desencadeiem a formação de ligações covalentes dinâmicas, de modo a não haver reações secundárias irreversíveis e o sistema de reação contenha apenas monómeros, oligómeros e polímeros interconvertíveis sob controle termodinâmico, salientando-se as funcionalidades $-B(OH)_2$, dióis, $-CHO$, $-NH_2$ e $-CN$ como preferenciais. Já para que a estrutura do COF seja bem preservada, os blocos de construção têm que ser estruturalmente rígidos e regulares e a direção de formação das ligações covalentes reversíveis ser discreta.³¹ Como tal, os COFs podem ser divididos em categorias tendo em conta as diferentes ligações covalentes que podem estar envolvidas na sua preparação, sendo atualmente conhecidas as ligações: $B - O$ (ligação boroxina, éster de boronato, borossilicato e espiroborato), $C = N$ (ligação imina, hidrazona, azina, esquaraína, triazina e fenazina), $C - N$ (ligação β -cetoenamida, imida e amida)^{22,38}, $B = N$ (ligação borazina)³⁹, $ON = NO$ (ligação *trans*-azodióxido)^{40,41}, $C = C$ ⁴² e $Si - O$ ^{43,44}.

Finalmente, o processo sintético, que inclui o meio de reação (solvente) e as condições de reação (temperatura, pressão, concentração de monómeros, tempo, tipo de catalisador, método sintético e atmosfera de reação), tem também um papel chave para que a reação decorra sob controle termodinâmico e seja obtida a alta cristalinidade e porosidade característica dos COFs.^{4,22,31,38}

Do ponto de vista da geometria estrutural, os monómeros podem ser classificados, pela notação de simetria simplificada, em estruturas 2D ou 3D que refletem a simetria direcional dos grupos reativos. Como tal, existem blocos de construção 2D - C_2 (lineares), 2D - C_3 (triangulares), 2D - C_4 (quadrados) e 3D - T_d (tetraédricos) e a estrutura do COF é determinada pela geometria dos blocos de construção. Por exemplo, a combinação de monómeros planares 2D levará à formação de redes 2D de topologia predefinida e estrutura pobre; enquanto, redes 3D requerem pelo menos um poliedro.²² A figura 1.6 ilustra diferentes tipos de unidades de construção secundárias formadas por combinação de monómeros com geometrias distintas, para a síntese de COFs 2D e 3D.

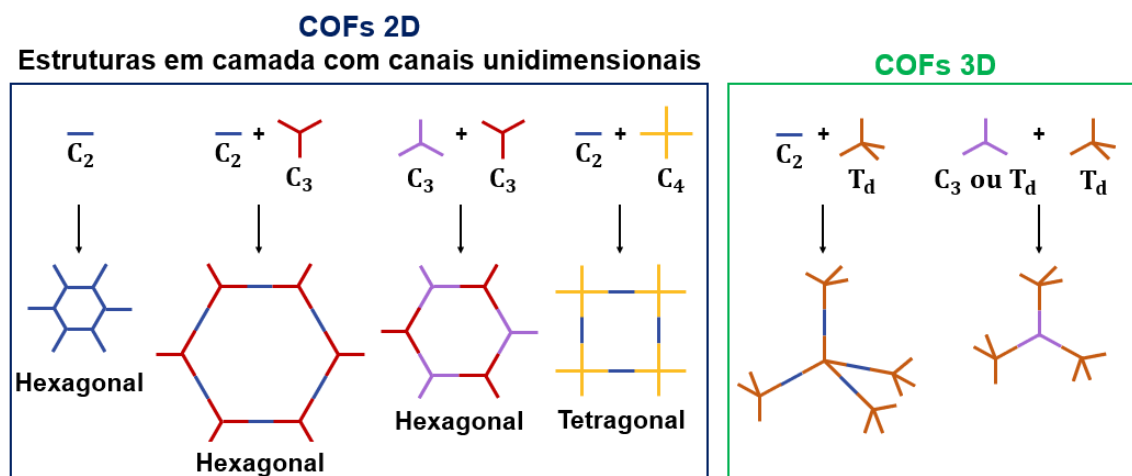
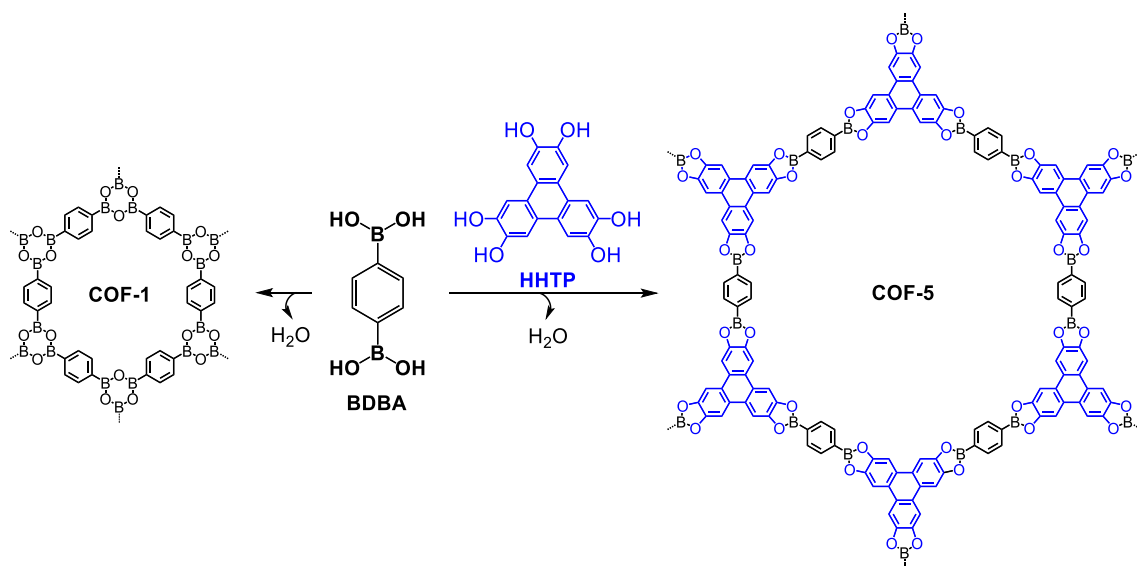


Figura 1.6. Combinação de blocos de construção com diferentes geometrias para a construção de COFs.

Capítulo 1. Introdução

Os motivos essenciais à formação de COFs podem ser percebidos tomando como exemplo os dois esqueletos pioneiros de sucesso desta subfamília: o COF-1 e o COF-5, que foram obtidos através de reações moleculares de desidratação dotadas de um carácter reversível. No caso do COF-1 (esquema 1.1), formam-se anéis de boroxina (B_3O_3) planares de 6 membros por reação de auto-condensação de ácido benzeno-1,4-diborónico (BDDBA), sendo necessária a condensação de três moléculas de BDDBA, com a consequente libertação de três moléculas de água, para a formação de cada anel. Já a síntese do COF-5 (esquema 1.1) é promovida pelo mesmo tipo de reação, ocorrendo nesta situação um acoplamento cruzado entre o mesmo ácido borónico (BDDBA) e o tri-diol 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP), culminando na formação da funcionalidade éster de boronato, na forma de um anel de 5 membros (BO_2C_2). Ambos os polímeros apresentam uma estrutura cristalina bidimensional, que se estende para formar uma arquitetura em camadas, possuindo uma topologia do tipo *honeycomb* (hcb), dado serem constituídos por poros hexagonais com cerca de 1,5 e 2,7 nm de diâmetro, respetivamente. Para além de porosidade permanente, estes materiais possuem reduzidas densidades, elevada estabilidade térmica (até 600 °C) e grandes áreas superficiais ($S_{BET} = 711 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $1590 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respetivamente), que são características transversais à família dos POFs.¹⁷ Relativamente aos monómeros, o BDDBA e o HHTP integram, respetivamente, os grupos pontuais de simetria simplificada $2D - C_2$ e $2D - C_3$.



Esquema 1.1. Síntese dos COF-1 e COF-5 através da auto-condensação de ácido benzeno-1,4-diborónico (BDDBA) e da policondensação de BDDBA com 2,3,6,7,10,11-hexahidroxitriifenileno (HHTP), respetivamente.

Apesar dos COFs designarem todos os derivados que apresentam estrutura cristalina e que são obtidos por controlo termodinâmico das reações através da criação de condições para que haja reversibilidade, as típicas ligações covalentes reversíveis apresentam-se vulneráveis a determinadas condições severas como meios aquosos, ácidos ou básicos, o que limita as aplicações dos COFs. Retomando os exemplos dos COF-1 e COF-5, verifica-se que o controlo da velocidade de difusão dos monómeros e a manutenção de água no sistema garante a reversibilidade do processo (no sentido

da reação de hidrólise), afetando positivamente o crescimento de materiais cristalinos. Contudo, o facto de possuírem boro na sua constituição faz com que as ligações boroxina e éster de boronato, respetivamente, sejam instáveis em condições húmidas, uma vez que os centros de boro funcionam como ácidos de Lewis e são facilmente atacados por nucleófilos como as moléculas de água. As ligações C = N são outro exemplo de conexão bastante usada como base de construção de COFs por se apresentarem altamente reversíveis. No entanto, estas sofrem hidrólise em meios ácidos e básicos fortes e, devido ao facto de serem ligações polarizadas, geram repulsão eletrostática e a consequente diminuição do empilhamento π - π , o que promove a degradação da estrutura sob condições severas.⁴⁵ Dichtel *et al.* demonstram ainda que na formação de COFs imina, os polímeros precipitam primeiro na forma de uma rede aminal amorfa de baixa área superficial, cristalizando lentamente a COFs sob condições que permitam a conversão dinâmica para a ligação imina.⁴⁶

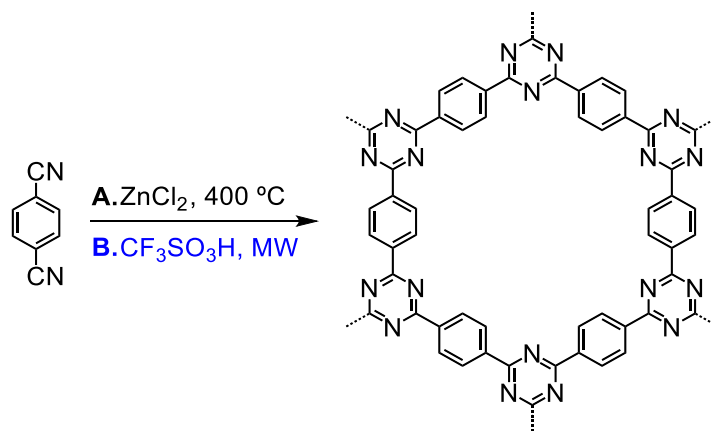
Uma vez que a elevada reversibilidade das reações suprarreferidas promovem COFs com estabilidade limitada, recentemente têm sido usadas abordagens apenas com reações intermediárias dinâmicas, levando, conseqüentemente, à formação de COFs com estruturas finais à base de ligações irreversíveis, dotadas de maior robustez. São exemplos COFs com ligações triazina, fenazina, amida, azole e 1,4-dioxina, que apesar de provenientes de reações irreversíveis podem passar por um intermediário reativo dinâmico, que permitirá simultaneamente o crescimento de arquiteturas termodinamicamente ordenadas únicas e excepcionalmente estáveis. Como tal, o conceito de química reticular pode ser alargado a processos que adquiram algum carácter dinâmico sob certas condições mais rigorosas, como altas temperaturas e pressões ou a presença de certos solventes e catalisadores, de modo a impedir a formação de produtos cinéticos amorfos.^{45,47}

Para além de uma abordagem sintética direta, o aumento da estabilidade das ligações pode também provir de modificações pós-sintéticas como ciclizações, oxidações ou ciclizações oxidativas ou, ainda, da presença de grupos protetores volumosos ou de grupos funcionais que previnam a hidrólise, bem como de ligações de hidrogénio intramoleculares ou da ocorrência de tautomerismo irreversível (como o exemplo da conversão da forma enol-imina na forma β -cetoenamina).⁴⁷

Globalmente, os COFs podem ser categorizados em 2D ou 3D dependendo das dimensões dos blocos de construção. Nos COFs 2D a estrutura ligada covalentemente é restrita a folhas 2D que se acumulam para formar uma estrutura eclipsada em camadas, com colunas alinhadas periodicamente na vertical, através de ligações fracas (como empilhamento π - π , pontes de hidrogénio ou ligações de Van der Waals). Podem, então, formar-se sistemas π ordenados únicos, difíceis de conseguir por ligações covalentes e/ou não covalentes convencionais e que facilitam o transporte de carga na direção de empilhamento, conferindo aos COFs 2D potencial para o desenvolvimento de novos materiais π -eletrónicos e fotofuncionais para as áreas da optoelectrónica e fotovoltaica. Já nos COFs 3D, a estrutura estende-se tridimensionalmente através de um monómero com um átomo de carbono ou silício sp^3 , dotando estes de elevadas áreas de superfície específicas, de um grande número de locais abertos e de baixas densidades, tornando-os ideais no armazenamento de gases.^{31,45}

1.4.2. CTFs – Estruturas covalentes de triazina

Os polímeros designados CTFs são estruturas aromáticas porosas à base de anéis de triazina maioritariamente provenientes da ciclotrimerização de nitrilos aromáticos. A natureza menos reversível dessa reação origina polímeros com cristalinidade limitada capazes de suportar condições drásticas devido às robustas ligações covalentes de triazina. O primeiro CTF surgiu em 2008 através de um trabalho desenvolvido por Thomas *et al.*³⁴, no qual utilizaram 1,4-dicianobenzeno como monómero para a síntese do CTF-1, de natureza cristalina restrita, sob condições ionotérmicas. Tal foi possível, pois a reação de trimerização tornou-se suficientemente dinâmica a 400 °C e utilizando cloreto de zinco ($ZnCl_2$) fundido como solvente e catalisador, numa reação que ocorreu durante um longo período de tempo. Alternativamente, foi também possível preparar este polímero por irradiação de micro-ondas (MW) e à temperatura ambiente utilizando ácido trifluorometanossulfónico (CF_3SO_3H) como um forte catalisador ácido de Brønsted, que juntamente com o aumento de pressão (< 4 bar) promoveu o controlo termodinâmico da reação, com a formação de alguns domínios ordenados numa rede amorfa.²⁶ Desta forma, comparando o CTF-1 com o seu análogo isoeletrónico COF-1 verifica-se que ambos possuem topologia hexagonal 2D, contudo o CTF-1 (esquema 1.2) apresenta estabilidade química melhorada.



Esquema 1.2. Síntese de CTF-1 através da ciclotrimerização de 1,4-dicianobenzeno: **A)** por aquecimento convencional a 400 °C e utilizando cloreto de zinco ($ZnCl_2$) fundido como solvente e catalisador ou **B)** via irradiação de micro-ondas, catalisada por ácido trifluorometanossulfónico (CF_3SO_3H).

Polímeros contendo unidades de triazina podem também ser obtidos por outros tipos de reações como 1) substituições utilizando cloreto cianúrico e monómeros aromáticos, que apresentam vantagens dado requererem condições de reação mais suaves, compostos de partida de baixo custo e permitirem a obtenção de polímeros com elevados rendimentos^{48,49}; 2) através da formação de base de Schiff entre aldeídos e amidinas seguida de adição de Michael, utilizando condições de reação também suaves sem uso de temperaturas exageradamente elevadas nem ácidos fortes⁵⁰; ou 3) usando também uma estratégia de base de Schiff entre melamina e diferentes dialdeídos ou trialdeídos aromáticos.⁵¹


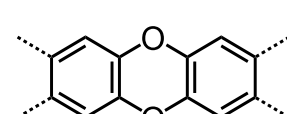
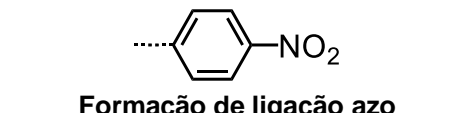
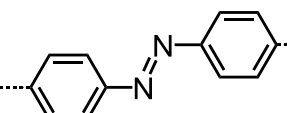

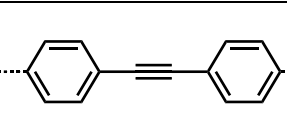
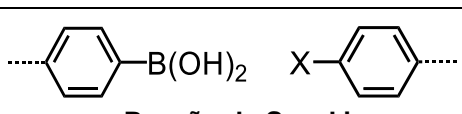
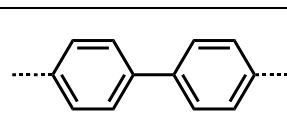
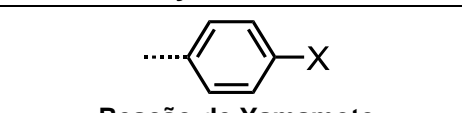
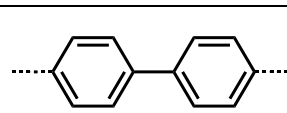
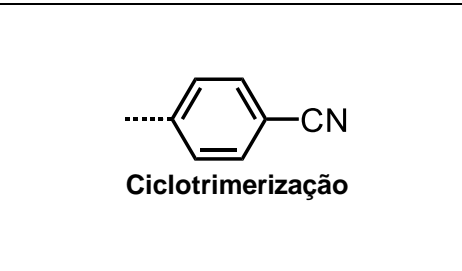
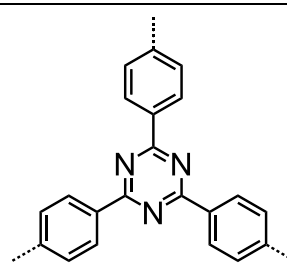
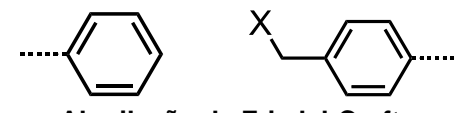
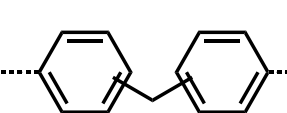
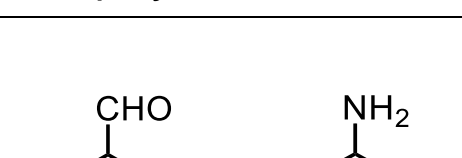
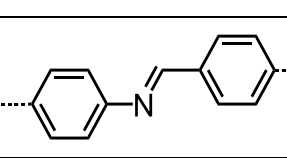
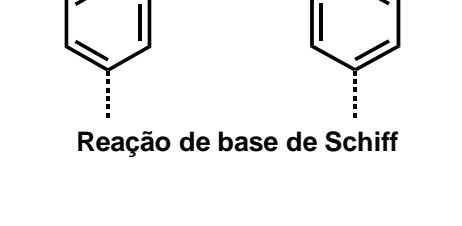
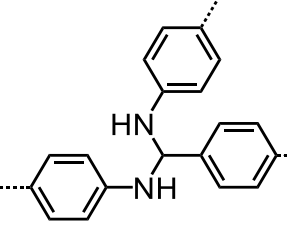
1.4.3. POFs amorfos – HCPs, PIMs, CMPs e PAFs

A preparação de COFs e CTFs cristalinos envolve um projeto muito mais direcionado e meticuloso comparativamente a POFs amorfos (POPs), dado a existência de um número relativamente limitado de transformações químicas passíveis de gerar estruturas regulares. Assim, apesar dos monómeros e das reações serem também importantes na construção de POPs, estas arquiteturas serão mais abundantes, como resultado de uma maior liberdade no tipo de reações que podem ser utilizadas e na estrutura dos monómeros, que poderá apresentar uma maior variabilidade em termos geométricos e funcionais. Surgem, então, estruturas irregulares, embora haja a possibilidade de controlo da arquitetura local em termos nanoscópicos através da escolha configuracional do(s) composto(s) de partida.²⁰

Para uma estrutura ser um POP, os monómeros devem ser idealmente rígidos e podem apresentar uma estrutura irregular, sendo, no entanto, necessário que possuam diferentes geometrias para se conseguir alcançar uma estrutura porosa. Estas geometrias podem ser classificadas como C_n consoante o número n (igual a 2, 3, 4 e 6) de grupos reativos existentes nas unidades de construção, onde se incluem as funções: $-B(OH)_2$, halogenetos ($X = -F, -Cl, -Br$ e $-I$), $-CHO$, $-NH_2$, $-CN$, $-C \equiv C$ e $-C = C$. Por sua vez, as reações de acoplamento envolvidas na preparação destes materiais amorfos são controladas cineticamente, formando-se ligações covalentes irreversíveis que aliadas à distorção dos monómeros levam a estruturas sem ordem de longo alcance.⁴

Atualmente, existem mais de 20 tipos de reações distintas e eficientes para a síntese de POPs, muitas delas derivadas do sucesso que tiveram na construção de polímeros lineares convencionais. Destacam-se como exemplos representativos as reações de substituição nucleofílica⁵², a formação de ligação azo⁵³, as reações de acoplamento cruzado de Sonogashira-Hagihara⁵⁴⁻⁵⁷ e de Suzuki⁵⁸⁻⁶¹, a reação de acoplamento de Ullmann do tipo Yamamoto^{18,62-66}, a reação de ciclotrimerização de nitrilos aromáticos⁶⁷⁻⁶⁹, a reação de Friedel-Crafts⁷⁰ e a reação de base de Schiff⁷¹, que se encontram ilustradas na tabela 1.1. Este último tipo de transformação consiste na formação de uma imina por reação de um grupo amina primário ($-NH_2$) com um grupo carbonilo ($-CHO$) de um aldeído aromático e através dela é possível obter POFs amorfos (POPs) ou cristalinos (COFs) por controlo das condições de reação. Contudo, as bases de Schiff ($RR'C = NR''$) resultantes podem funcionar apenas como intermediários reativos durante o processo de síntese de polímeros, podendo sofrer um novo ataque nucleófilo de uma unidade amina para originar estruturas poliméricas baseadas em grupos amina substituídos ($-NH - C(R) - NH -$), de natureza amorfa. Isto ocorre, por exemplo, aquando da condensação entre melamina e aldeídos multifuncionais, sendo as redes aminais obtidas classificadas de redes de base de Schiff (SNW) ou mais genericamente como POPs baseados em anéis de triazina, e, como tal, serão designados de T-POPs no decorrer da monografia.^{51,72-74}

Tabela 1.1. Exemplos de reações químicas utilizadas para a construção de POPs.

Monómeros	Subunidade	Exemplos
 <p>Substituição nucleofílica aromática</p>		PIMs 1-6 ^[52]
 <p>Formação de ligação azo</p>		Azo-POPs 1-3 ^[53]
 <p>Reação de Sonogashira-Hagihara</p>		CMPs 1-4 ^[54] NCMPs 0-4 ^[55] PAFs 19-20 ^[56] Ni-Por 1-2 ^[57]
 <p>Reação de Suzuki</p>		PP- e TPE-CMP ^[58] PPSs ^[59] PONs 1-3 ^[60] EOFs 6-9 ^[61]
 <p>Reação de Yamamoto</p>		PAF-1 ^[18] COPs 2 e 4 ^[63] NPOFs 1-3 ^[63-65] CMPs YSN e YBN ^[66]
 <p>Ciclotrimerização</p>		<i>Bipy</i> -CTF ^[68] PAF-16 ^[69]
 <p>Alquilação de Friedel-Crafts</p>		PSN-5 ^[70]
 <p>Reação de base de Schiff</p>		PPFs 1,3 e 4 ^[71]
 <p>Reação de base de Schiff</p>		SNWs/M-POPs ^[51,72,73] MA- <i>i</i> -Ph(CHO) ₂ / -Py/-Th ^[74]

No seio dos POPs, torna-se ainda importante realizar uma breve descrição das suas subclasses típicas: HCPs, PIMs, CMPs e PAFs.

HCPs – Polímeros amorfos hiper-reticulados

Os HCPs compreendem uma grande diversidade de polímeros com anéis arilo ou heterociclos aromáticos, tendo tido origem na década de 60 através do trabalho promovido pelo grupo de Davankov.¹⁵ São estruturas facilmente obtidas através de estratégias económicas, versáteis e suaves, onde se incluem a reticulação à *posteriori* de polímeros⁷⁵, a formação de uma estrutura em malha através de monómeros aromáticos usando um agente reticulante^{76,77} ou a policondensação direta de anéis aromáticos pequenos contendo substituintes clorometilo ou hidroximetilo sem a necessidade de um reticulante externo^{78,79}. Muita da química envolvida na formação de HCPs passa por reações de Friedel-Crafts para promover a ocorrência de ligações robustas entre anéis aromáticos vizinhos. Por serem transformações cineticamente rápidas, conduzem a POFs amorfos que se apresentarão predominantemente microporosos, com estruturas porosas distintas dependente dos blocos de construção, e dotados de porosidade permanente, dado ocorrer a formação de cadeias poliméricas reticuladas rígidas. Por sua vez, estes materiais possuem também elevadas áreas superficiais e estabilidade físico-química, o que os torna promissores em separação e armazenamento de gases, catálise e no tratamento de águas residuais. No entanto, apresentam algumas limitações devido às suas propriedades de inchaço.^{16,23}

PIMs – Polímeros de microporosidade intrínseca

Os primeiros relatos de materiais PIMs com uma área superficial até cerca de 1000 m² g⁻¹ surgiram em 2002 por Budd e McKeown^{80,81}, marcando o início de uma distinta subclasse de materiais microporosos amorfos. Estes assemelham-se a polímeros tradicionais, por serem formados por uma cadeia polimérica contínua 1D, contudo a sua constituição à base de unidades aromáticas contorcidas impede o empacotamento denso da estrutura, conferindo-lhe flexibilidade, que será responsável pelo entrelaçamento da cadeia para gerar a microporosidade, devido à existência de grandes frações de volume livre. Como tal, essa natureza porosa não será fruto de ligações covalentes interconectadas como ocorre nos restantes POFs. Duas características dos PIMs são as elevadas áreas superficiais e a solubilidade, que os tornam úteis para o desenvolvimento de sistemas porosos, membranas e filmes aplicáveis em diversas áreas, como na separação de gases.⁸² A tabela 1.1 retrata a formação da ligação 1,4-dioxina como bastante comum para a síntese de PIMs, nomeadamente os PIMs 1-6.⁵²

CMPs – Polímeros microporosos conjugados

Genericamente, CMPs apresentam-se como arquiteturas permanentemente microporosas e com conjugação π , possuindo um carácter amorfo como resultado da liberdade de rotação das ligações do tipo σ que se estabelecem entre os monómeros.²³ São uma subclasse de materiais originalmente introduzida por Cooper *et al.*⁵⁴ em 2007, apresentando-se como bastante versátil devido

Capítulo 1. Introdução

ao grande número de reações químicas e de monómeros π envolvidos na sua preparação. Relativamente aos procedimentos sintéticos usados na construção de CMPs, destacam-se transformações como as reações de acoplamento de Suzuki, de Yamamoto e de Sonogashira–Hagihara, e as reações de base de Schiff, de ciclotrimerização ou de arilação de Friedel-Crafts, que são exemplos descritos na tabela 1.1 compatíveis com inúmeros blocos de construção contendo grupos fenólicos simples, arenos estendidos ou heterociclos aromáticos, bem como diferentes grupos funcionais ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ ou $-\text{CH}_3$). Torna-se, assim, possível a obtenção de diferentes esqueletos com propriedades otimizadas para a aplicação em adsorção de gases, catálise heterogénea e na captação, armazenamento e emissão de luz.^{4,83}

PAFs – Estruturas aromáticas porosas

Os PAFs são um género inovador de POFs amorfos formados a partir da ligação covalente de monómeros aromáticos por meio de reações de acoplamento carbono-carbono irreversíveis, nomeadamente, através da reação de Yamamoto, representada na tabela 1.1.⁸⁴ Este método foi aplicado em 2009 na preparação pioneira do PAF-1 (figura 1.4, secção 1.3), que apresenta para além de topologia em diamante (*dia*), uma boa estabilidade físico-química aliada a uma enorme área superficial, o que conduz a um excelente desempenho para a captação e armazenamento de dióxido de carbono e hidrogénio. É, ainda, dotado de pequenos domínios cristalinos locais, no entanto, possui predominantemente natureza amorfa.¹⁸ Apesar de terem sido testados outros modos de acoplamento, como a reação de Suzuki (usada na síntese do PAF-11 também de topologia *dia*)³⁹, verifica-se que o tipo Yamamoto é mais eficiente e específico dado conduzir a maiores rendimentos e áreas superficiais, bem como a estruturas microporosas com tamanho de poro mais regular, como resultado da maior capacidade de eliminação do átomo de halogéneo terminal.⁸⁴

Em geral, os PAFs são arquiteturas abertas homogéneas, rígidas e tridimensionais, com porosidade intrínseca e elevadas áreas superficiais, dotados de enorme capacidade para a adsorção de gases de efeito de estufa. Possuem alta estabilidade físico-química como resultado da sua natureza covalente e fenólica rígida reticulada, podendo ser aplicados sob condições mais severas, tornando-os também úteis para o reconhecimento molecular entre a água e moléculas orgânicas. As suas propriedades de hospedeiro podem ainda ser melhoradas pela inserção de outros grupos funcionais.⁸⁴

Atualmente, o recorde de maior área superficial é atribuído ao PAF designado PPN-4 (figura 1.4, secção 1.3), de essência amorfa, que apresenta um valor de $S_{\text{BET}} = 6461 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pelo que também possui enorme capacidade para a adsorção de gases. Trata-se, portanto, de uma nova constatação da eficiência da reação de Yamamoto para a síntese de redes microporosas com elevada área superficial, como resultado da estrutura aromática rígida, da topologia *dia* 3D e da eliminação dos átomos pesados terminais.²⁹ É também possível a síntese de PAFs impressos molecularmente (MIPAFs) que apresentam igualmente grandes áreas superficiais e seletividades aumentadas para uma determinada molécula hóspede, dado os seus poros terem forma e tamanho a ela adaptados.⁸⁵

1.5. Grupos reativos e modificações pós-sintéticas de POFs

Os POFs podem ser construídos através da combinação de unidades básicas orgânicas por meio de reações de polimerização, pelo que o tamanho, a composição e a geometria dos monómeros e a natureza das transformações químicas que promoverão a sua associação serão parâmetros fulcrais que irão determinar a condição porosa do material sólido final. Como resultado, a estrutura polimérica formada e as características físico-químicas dos poros resultantes ditarão as propriedades do polímero orgânico poroso e, conseqüentemente, o seu potencial para ser usado no âmbito de uma aplicação específica, entre muitas possíveis, o que está relacionado com a arquitetura porosa única destes materiais, capaz de oferecer canais ou nanoporos acessíveis para as moléculas.²²

Com vista a satisfazer os requisitos pretendidos, os POFs podem ser preparados através de inúmeras abordagens sintéticas assentes na química orgânica, onde se salienta uma ampla gama de reações químicas e de blocos de construção sintetizados ou de origem comercial. O objetivo será modelar a reatividade dos materiais porosos na presença de espécies hóspede, dado a eficiência do POF para uma determinada aplicação depender inevitavelmente das interações que se estabelecem entre os compostos externos e o núcleo polimérico. Para tal, é essencial o conhecimento e controlo da estrutura e composição química do material, dado as propriedades inerentes aos átomos que o constituem serem determinantes para o estabelecimento de interações com analitos que penetrem nos seus poros, podendo estas ocorrer ao nível das paredes e superfícies internas dos poros bem como nas regiões entre eles. Esse ajuste químico e estrutural para alcançar as propriedades desejadas consiste na introdução de determinados grupos funcionais específicos como substituintes na estrutura, o que pode ser facilmente conseguido através de uma abordagem pré-sintética ou pós-sintética (figura 1.7), dada à natureza puramente orgânica desta família de materiais.

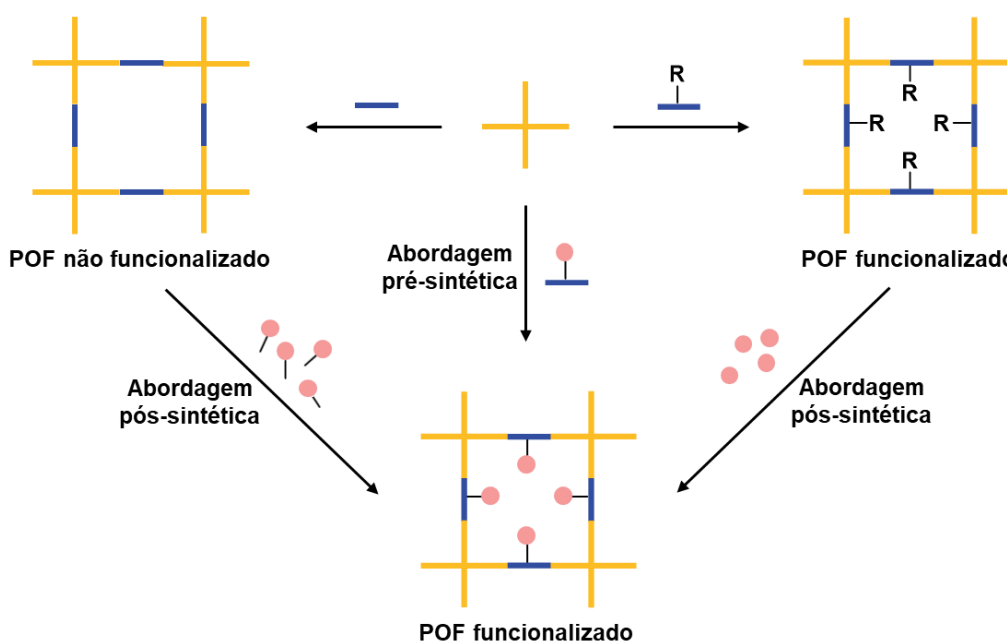


Figura 1.7. Abordagens pré-sintética e pós-sintética usadas para a construção de POFs funcionais.

Capítulo 1. Introdução

A estratégia pré-sintética consiste na modificação dos monómeros antes de realizar a síntese do POF, através da introdução de grupos funcionais ou de íons metálicos nesses compostos de partida, com o objetivo de otimizar a sua estrutura para a obtenção de um POF funcional. Por um lado, é necessário o desenho racional da arquitetura monomérica e a sua construção por meio de vias sintéticas comuns. Por outro lado, tem que existir um compromisso na projeção do POF, de modo a assegurar que a porosidade é compatível com a presença dos grupos substituintes, sem gerar alteração da estrutura geral do polímero. Adicionalmente, é essencial garantir que os grupos adicionais são estáveis nas condições de síntese do POF, e que não inviabilizam ou interferem na ocorrência do processo de polimerização e, eventualmente, de cristalização, nem originam reações paralelas, para que não haja formação de misturas contendo diferentes produtos sólidos.⁴

Por sua vez, usando POFs como materiais de partida é possível proceder à sua modificação pós-sintética, dado estes possuírem redes porosas amplas e elevadas áreas superficiais internas, que viabilizam a passagem e o contacto de solventes e reagentes, com o objetivo de alterar a sua porosidade através da introdução nas paredes dos poros de funcionalidades orgânicas diversificadas. Esta propriedade de pós-funcionalização é intrínseca à família dos POFs, dado polímeros não porosos serem desprovidos de canais, o que limita os fenómenos de transporte de massa e o acesso das espécies ao seio da sua estrutura, inviabilizando essas transformações.⁸⁶

Uma estratégia simples e eficaz para a modificação pós-sintética consiste na preparação de POFs com grupos funcionais que possam ser convertidos em locais reativos após a síntese do polímero. Como tal, o primeiro passo consistirá na construção de monómeros orgânicos contendo pontos funcionais comuns, onde se incluem $-\text{CHO}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{N}_3$ e $-\text{C} \equiv \text{CH}$, que servirão de base para a preparação pré-sintética de um produto sólido – um POF. Seguidamente, esse POF pode ser usado como material de partida e através de pós-transformações heterogêneas envolvendo os grupos funcionais existentes nesse polímero é possível efetuar as alterações desejadas na estrutura do material original.⁴

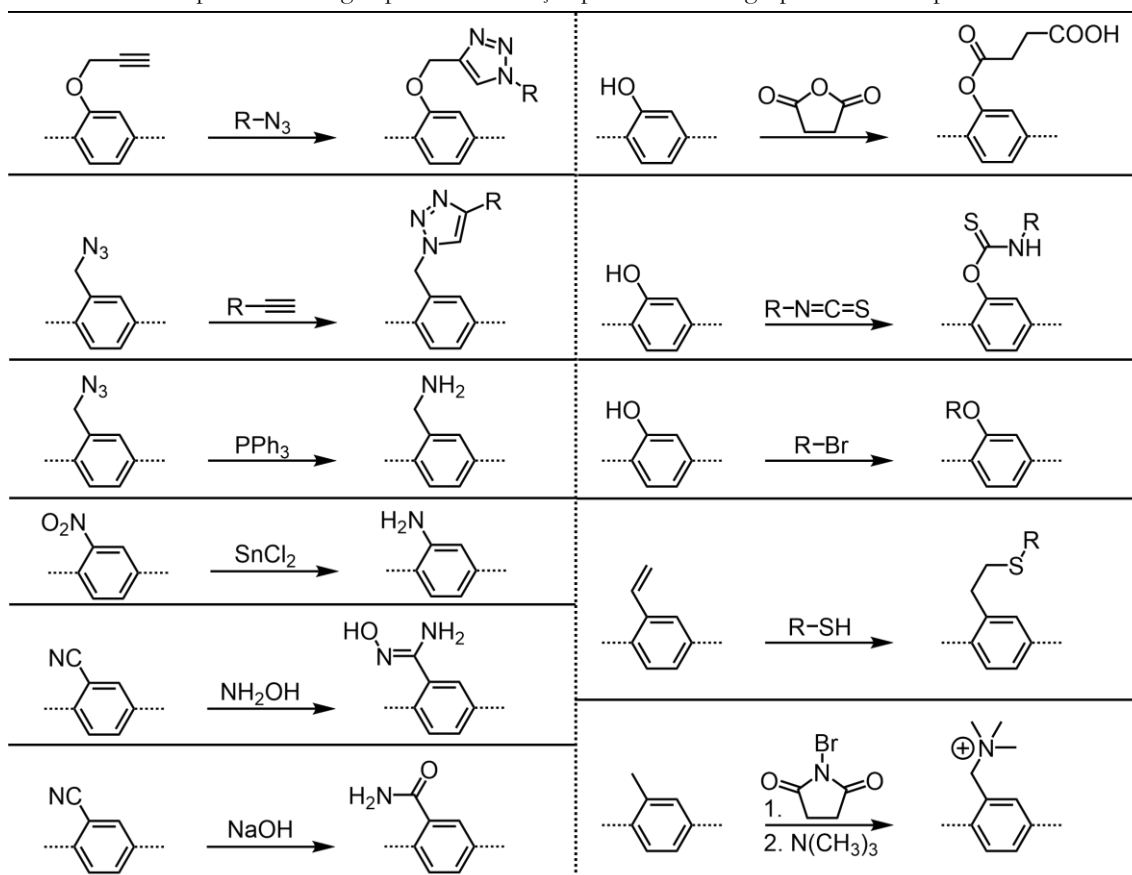
Duas premissas devem ser cumpridas aquando dessa funcionalização covalente pós-sintética. A primeira passa por garantir que a ligação formada é estável durante todo o processo pós-síntese, para que a estrutura do POF não sofra degradação e permaneça inalterada. A segunda baseia-se na projeção de reações pós-sintéticas com altos rendimentos, minimizando a geração de outros compostos sólidos insolúveis residuais juntamente com a estrutura sólida pretendida, que não serão possíveis de separar, como ocorre em fase líquida.⁸⁶

Um exemplo de um caminho covalente pós-sintético baseia-se na química de *click*, ou seja, na síntese química capaz de gerar eficientemente substâncias de forma rápida por conexão de pequenas unidades.⁴ Salienta-se a cicloadição *click* entre compostos azida ($-\text{N}_3$) e alcinos, promovida por um catalisador de cobre(I) à temperatura ambiente, para ajustar simultaneamente a funcionalidade e o tamanho dos poros. Em termos sintéticos, começa por se preparar um POF utilizando um monómero com grupos azida ou grupos alquinilo, não envolvidos na reação de polimerização, e que

acabam por ficar disponíveis no interior dos poros para reagir posteriormente com uma unidade complementar substituída, formando unidades heterocíclicas triazole, como descrito na tabela 1.2. Como os grupos substituintes dos alcinos/azidas utilizados como reagentes na modificação podem ser variados, diferentes locais reativos poderão ser introduzidos nos POFs, o que faz deste processo uma ótima solução pós-sintética. Utilizando diferentes percentagens de compostos de partida substituídos e não substituídos para a pré-síntese dos POFs é possível controlar a densidade dos sítios ativos nas paredes dos poros, o que terá influência, por exemplo, na atividade catalítica do POF quando usado como catalisador.^{87,88} A porosidade permanente da estrutura original e, quando aplicável, a sua cristalinidade são também mantidas no POF pós-sintético final.

Podem ainda criar-se condições para outras abordagens de funcionalização covalente pós-sintética, como por exemplo o acoplamento tiol-eno entre POFs com grupos alquênico terminais e reagentes pós-sintéticos contendo grupos tiol⁸⁹, entre outras conversões *à posteriori* (ver tabela 1.2).⁸⁶

Tabela 1.2. Exemplos de estratégias para a modificação pós-sintética de grupos funcionais presentes nos POFs.



Não obstante à introdução das funcionalidades desejadas através de ligações químicas covalentes, a modificação pós-sintética de POFs pode também envolver a conversão de ligações químicas sem alteração das propriedades de conexão, cristalinidade e porosidade do material de partida. Torna-se, assim, possível a obtenção de POFs com ligações que seriam bastante difíceis de obter por uma abordagem pré-sintética. São exemplos a oxidação de COFs com ligações imina

Capítulo 1. Introdução

usando clorito de sódio e ácido acético como catalisador para obter COFs do tipo amida⁹⁰; a redução das ligações imina de COFs a grupos amina com boro-hidreto de sódio⁹¹; ou a conversão de ligações imina em anéis tiazole com enxofre molecular⁹². Estas reações irreversíveis podem contribuir para o aumento da estabilidade do polímero face à existente na presença de ligações imina reversíveis.

A modificação pós-sintética de POFs contendo pontos reativos pode ainda ser feita por troca iónica ou por metalação. O processo de troca iónica é aplicável para POFs com esqueletos carregados, permitindo ajustar a sua estrutura à semelhança do que ocorre nos zeólitos, que também apresentam carga. Um exemplo, é o PAF-50 de natureza catiónica, no qual a utilização de combinações diferentes de contra-íons aniónicos (F^- , Cl^- , Br^- e I^-) permite alterar o tamanho do poro, para melhorar as propriedades do material para uma determinada aplicação.⁹³ Por outro lado, a introdução de locais metálicos abertos nas redes porosas por metalação pós-sintética permite também o controlo do tamanho dos poros e, conseqüentemente, das interações entre o material poroso e moléculas hóspede. Assente nesta abordagem, PAFs com porosidade permanente e funcionalizados com grupos hidroxilo ou carboxilo foram sintetizados e, posteriormente, estas funções permitiram a ancoragem de metais na estrutura, como lítio, sódio, potássio ou magnésio.^{94,95}

Todas as estratégias descritas anteriormente baseiam-se em modificações envolvendo grupos funcionais pré-existentes no polímero. No entanto, na estrutura orgânica dos POFs predominam anéis aromáticos, que podem também funcionar diretamente como precursores de inúmeras funcionalidades. Apesar de promissora, esta modificação apresenta como desvantagem a utilização de condições de reação rigorosas, como altas temperaturas, ácidos fortes ou determinados reagentes (e.g., halogenetos), o que implica que o POF tem de ser suficientemente estável para as conseguir suportar. Adicionalmente, a funcionalização ocorrerá na superfície interna dos poros do polímero, pelo que é necessário um tamanho de poro adequado e uma elevada área superficial no POF original para que esta abordagem seja possível.⁴ Como o PAF-1 apresenta enorme área superficial, estabilidade (térmica, em solventes e ácidos fortes) e tamanho de poro apropriado (1,4 nm), foi possível efetuar com êxito a introdução de grupos ácidos⁹⁶, básicos⁹⁷ ou de ambas as funções⁹⁸ nos seus anéis fenílicos. Genericamente, grupos ativos como $-NO_2$, $-SO_3H$ e $-CH_2Cl$ já foram possíveis de incorporar no esqueleto aromático, bem como outras funcionalidades como $-NH_2$ ou $-SO_3R$, que provêm, respetivamente, da conversão dos dois primeiros grupos mencionados.²¹

Em suma, a modificação pós-sintética de POFs constitui uma oportunidade ímpar para a produção e triagem de polímeros funcionais, visto que, a partir do mesmo material de partida, diferentes derivados podem ser obtidos, apresentando ambientes porosos e químicos únicos. Trata-se, então, de um procedimento chave para a otimização estrutural dos POFs com vista a melhorar o desempenho em determinadas aplicações, como em catálise ou na captação e armazenamento de gases ou de outras moléculas. Este conjunto de estratégias de modificação envolvem não só um controlo dos grupos funcionais que constituirão os POFs, mas também uma gestão da densidade desses grupos no polímero, através das razões utilizadas de ligandos com as

funcionalidades necessárias e de ligandos desprovidos delas. Este segundo critério é também importante no sentido de limitar a densidade dos pontos funcionais, uma vez que a sua presença em excesso poderá provocar o bloqueio dos poros, inabilitando o uso dos materiais nas suas aplicações.

1.6. Aplicações

A família dos POFs é bastante vasta como resultado da versatilidade inerente ao desenho de monómeros orgânicos e à enorme diversidade de reações químicas, permitindo em princípio a construção fácil e controlável de esqueletos englobando qualquer tipo de funcionalidade. Juntamente com o ajuste da estrutura e composição dos POFs, a porosidade é também otimizada, o que culminará em materiais poliméricos orgânicos porosos com um conjunto de propriedades únicas, entre as quais enorme capacidade de modificação ao nível da estrutura, tamanho e ambiente químico dos poros e das interações interatómicas específicas, bem como elevada área superficial e excelente estabilidade térmica, física e química. Assim, dando uso à criatividade é possível modelar o esqueleto orgânico e as suas características para o tornar aplicável numa gama muito alargada de aplicações. Adicionalmente será possível conduzir o desenho e prever a aplicabilidade de POFs através de simulações teóricas. De acordo com a literatura, nos últimos anos, muitos POFs têm sido desenhados de novo ou modificados para satisfazer um dado requisito de aplicação em áreas como captura, separação e armazenamento de gases; complexação coordenativa; troca iónica; interações hóspede-hospedeiro; catálise heterogénea; semicondução, fotocondução e condução de protões; armazenamento de energia; optoelectrónica; sensores; separação cromatográfica; entrega de fármacos; remoção por adsorção de contaminantes e outros materiais perigosos existentes em alimentos, bebidas e no meio ambiente; e extração e pré-concentração de analitos alvo para estudos assentes em química analítica.^{4,99-101} Nas subsecções seguintes apresenta-se uma breve descrição de algumas aplicações que têm merecido especial destaque na área de investigação de POFs.

1.6.1. Sorção de gases

A utilização de POFs para o armazenamento de gases tem evidenciado aplicação prática mais específica nas áreas de ambiente e energia, respetivamente, na adsorção de gases de efeito de estufa (GEE), benéfico para a mitigação da poluição atmosférica, e na retenção de gases que atuam como combustíveis limpos. Neste sentido, a maioria dos polímeros orgânicos porosos desenvolvidos até então apresentam capacidade de adsorção de gases como hidrogénio (H₂), dióxido de carbono (CO₂), e hidrocarbonetos pequenos (como o metano – CH₄), salientando-se as suas elevadas áreas superficiais, baixas densidades, tamanho dos canais e a polaridade da superfície dos seus poros como características essenciais para a eficiência dos POFs no seio desta aplicação.⁴

Capítulo 1. Introdução

A estimativa de crescimento populacional combinada com uma sociedade cada vez mais industrializada tem provocado e continuará a exigir um aumento frenético da necessidade energética, atualmente garantida a 80% por combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural). Como estes constituem fontes de energia não renováveis, a sua queima promove emissões de carbono para a atmosfera, na forma de gases de efeito de estufa, sendo o CO₂ o principal potenciador desse efeito por corresponder a 76% dos GEE libertados. Este fator adverso primário leva, por sua vez, ao agravamento de problemas como a poluição do ar, as alterações climáticas e o aquecimento global, e concomitantemente a prejuízos como patologias e perdas de vidas.^{102,103} Para além disso, os combustíveis fósseis sofrem de escassez o que leva ao aumento inevitável dos seus preços. Neste sentido, os objetivos mundiais passam, por um lado, pelo desenvolvimento de dispositivos de captura, utilização e armazenamento de carbono (CCUS) para remover seletiva e eficientemente o CO₂ de fontes de emissão ou da atmosfera^{104–106}; e, por outro lado, pelo acentuar da procura e aposta em alternativas energéticas renováveis, limpas e com pegada carbónica mínima para o ambiente, como o caso do H₂, que tem vindo a ganhar popularidade nos últimos anos, pelo facto do principal produto libertado aquando da sua combustão ser a água, por possuir menor densidade do que o ar e cerca de sete vezes maior densidade gravimétrica de energia do que os combustíveis fósseis.¹⁰⁷

No entanto, algumas propriedades físico-químicas do H₂ como a capacidade de fragilizar outros materiais, a sua elevada inflamabilidade, e a facilidade de escape e dificuldade de compressão derivadas da sua baixa densidade funcionam como entraves para o seu transporte e distribuição de forma compacta e segura, mesmo sob condições controladas.¹⁰⁸ Como resultado, um dos desafios atuais baseia-se na procura de materiais porosos com elevada área superficial para o armazenamento de H₂ por fisissorção. Assim, através do estabelecimento de interações intermoleculares fracas entre o H₂ e um material adsorvente, é possível alcançar a condição de reversibilidade necessária para a sua captura e consequente libertação, ambas de forma rápida e eficiente. De igual forma, os materiais porosos têm-se tornado bastante atraentes e apresentado desempenhos promissores também na sorção física de CO₂, podendo ser aplicáveis em tecnologias de CCUS, como alternativa aos processos atuais de captura de CO₂ que tiram partido das interações químicas favoráveis entre esse gás perigoso e átomos de azoto, mas que dependem da sua quimissorção usando soluções aquosas de aminas, o que constitui uma abordagem bastante tóxica, dispendiosa (por requerer grande quantidade de energia para regenerar as aminas), e na qual ocorre degradação rápida de equipamentos.¹⁰⁹

Neste sentido, a família emergente de materiais porosos classificados como POFs tem sido amplamente estudada para o uso promissor na sorção de CO₂ e H₂, dado a sua natureza orgânica modelar permitir a construção de materiais que aliam uma desejável estabilidade geral à elevada área superficial. A possibilidade de fácil regeneração e reutilização destes esqueletos são características igualmente importantes e que colocam estes polímeros na lista de candidatos de adsorventes ideais. De forma análoga, os esqueletos não metálicos, estáveis em água e pouco densos dos POFs permitem também o armazenamento gravimétrico de CH₄, que se comporta como um gás altamente inflamável, que tal como o H₂, é também classificado como uma fonte de energia limpa.

Em geral, a capacidade de armazenamento de gases por parte de alguns POFs foi avaliada, tendo-se registado determinadas tendências úteis. Em primeiro lugar, as quantidades adsorvidas são maiores a temperaturas mais baixas e a pressões mais elevadas; apenas para valores de pressão mais altos a adsorção é dependente da área superficial dos POFs e tende a aumentar com o aumento das áreas superficiais dos polímeros; e por fim, apesar da interação entre as moléculas gasosas e materiais porosos puder ser fraca, a modificação da arquitetura dos POFs permitirá essa otimização.⁴

Para favorecer a interação CO₂ – POF, a construção de POFs com determinados substituintes como grupos hidroxilo ou preferencialmente grupos carboxilo ou grupos contendo átomos de azoto dotados de maior carácter nucleofílico, nomeadamente grupos amina, poliimida, amida, ou anéis *N*-heterocíclicos (e.g., função tiadiazole), será uma abordagem relevante para obter materiais com elevado desempenho para esta aplicação.^{110–112} Por sua vez, é também importante controlar o tamanho do poro através dos monómeros de partida ou por modificação pós-sintética, a qual poderá também permitir a introdução de iões metálicos, como Li, Na, K e Mg, que devido à sua maior polaridade e ao facto de conduzirem a um efeito de poro mais pequeno, favorecerão as interações com o CO₂, apesar das menores áreas superficiais resultantes.^{4,94,95}

Analogamente, tem-se observado que a existência de microporos pequenos, elevadas áreas superficiais e a presença de grupos substituintes (–NH₂ e –OH) ou metais alcalinos (Li e Na) no polímero são parâmetros pertinentes para a obtenção de elevados desempenhos na sorção de H₂. Como materiais micro/mesoporosos, com excelente estabilidade físico-química e notáveis áreas superficiais, o PAF-1 e o PPN-4 (figura 1.4, secção 1.3) são exemplos vantajosos para o armazenamento de gases, apresentando capacidades de captação de H₂ de 70,0 mg g⁻¹ (48 bar) e 91,0 mg g⁻¹ (55 bar) a 77 K, respetivamente.^{18,29} O PPN-4 apresenta igualmente uma excelente capacidade de adsorção de CH₄, num valor de 389,0 mg g⁻¹, a 55 bar e 295 K.²⁹

Por possuírem uma estrutura puramente aromática, os polímeros acima descritos constituem também excelentes esqueletos de partida para a modificação pós-sintética, sendo possível modelar as características de superfície da sua parede, por exemplo, através da introdução de grupos sulfonato ou de grupos amina *à posteriori*. Estes tipos de funcionalização foram testados no PAF-1 e, apesar de diminuírem a sua área superficial, melhoraram a adsorção de gases, nomeadamente de CO₂, aumentando a quantidade adsorvida deste gás de 51,0 mg g⁻¹ (no PAF-1 não funcionalizado) para valores entre 75,0 – 158,0 mg g⁻¹ a 295 K e 1 bar, nos derivados pós-síntese do PAF-1.^{96,97,113}

Por sua vez, a pressões mais elevadas destacam-se alguns POFs de maior área superficial com maior capacidade de adsorção de CO₂, nomeadamente, os COF-102 ($S_{\text{BET}} = 3620 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e COF-103 ($S_{\text{BET}} = 3530 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), preparados, respetivamente, por reações de auto-condensação de tetra(4-(di-hidroxi)borilfenil)metano (TBPM) e tetra(4-(di-hidroxi)borilfenil)silano (TBPS), figura 1.8A, e que apresentam, por ordem, valores de CO₂ adsorvido de 1200 e 1190 mg g⁻¹ a 55 bar e 298 K.¹¹⁴ Por sua vez, o PAF-1 e o PPN-4 dotados de maiores áreas superficiais foram capazes de ultrapassar os valores obtidos para os COFs anteriores, atingindo quantidades de CO₂ sequestrado, respetivamente, de 1585 mg g⁻¹ (40 bar e 298 K) e 2121 mg g⁻¹ (50 bar e 295 K).^{18,29}

Capítulo 1. Introdução

Na subclasse dos COFs, os valores máximos de adsorção de H₂ foram também obtidos utilizando os COF-102 e COF-103 como adsorventes com poros de 0,12 nm, mostrando-se capazes de sequestrar 72,4 e 70,5 mg de H₂ por grama de polímero a 35 bar e 77 K, respetivamente.¹¹⁴ Estes COFs boroxina 3D apresentam também sorção de CH₄ promissoras numa extensão de 187,0 mg g⁻¹ para o COF-102 e 175,0 mg g⁻¹ para o COF-103, ambas a 35 bar e 298 K.¹¹⁴

Para além da pressão, temperatura e área superficial, a capacidade de adsorção de CH₄ é também possível de otimizar pelo ajuste da porosidade do material e da afinidade para esse gás, de forma semelhante à aplicada para o CO₂ e H₂, através da introdução de grupos funcionais (como -COOH) ou por metalação pós-sintética, com o objetivo de obter adsorventes mais eficazes.⁹⁵

Para o caso da sorção de CO₂, os PAF-18-OLi e PAF-26-COOM (M = Li, Na, K e Mg), obtidos pós-sinteticamente, mostraram-se adsorventes mais eficientes, devido à maior afinidade dos locais metálicos para esse gás perigoso, apesar das áreas superficiais e do tamanho dos poros terem diminuído face aos respetivos PAFs originalmente construídos pelos monómeros representados na figura 1.8B.^{94,95} Iguamente o Li-CMP ($S_{\text{BET}} = 795 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) obtido por metalação (nos locais $\text{C} \equiv \text{C}$) num valor de 5 mg de ião lítio por grama do CMP, previamente preparado a partir da polimerização de 1,3,5-trietinilbenzeno, apresentou adsorção máxima de H₂ de 61,0 mg g⁻¹ a 77 K, superior aos 16,0 mg g⁻¹ obtidos para o CMP não metalado ($S_{\text{BET}} = 955 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), sendo um valor obtido à pressão atmosférica que compete com os resultados alcançados usando POFs de área superficial superior.¹¹⁵

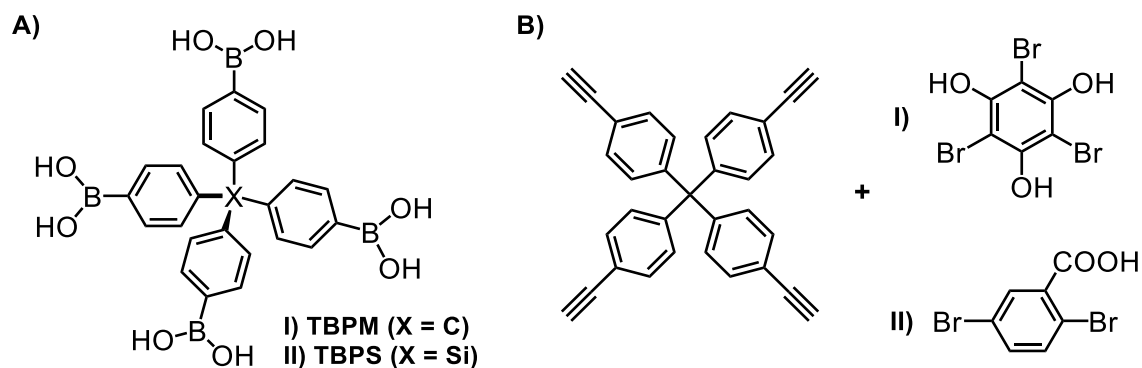


Figura 1.8. Estrutura dos monómeros constituintes de **A)** COF-102 (I) e COF-103 (II); e **B)** PAF-18 (I) e PAF-26 (II).

Atualmente, a principal dificuldade no armazenamento de H₂ é a temperatura criogénica requerida (77 K), contudo muitos dos valores registados até então competem com a meta para 2025 de adsorção gravimétrica de H₂, no contexto de veículos leves com células de combustível de hidrogénio, fixada em 55,0 mg g⁻¹, a uma temperatura entre 233 – 333 K e a pressão máxima de 100 bar. Por sua vez, eventuais metas associadas ao armazenamento de CH₄ serão mais facilmente atingíveis dado a adsorção de CH₄ ser realizada à temperatura ambiente.

Sumariamente, como resultado das suas propriedades promissoras, os POFs demonstram boas eficiências de adsorção para uma grande diversidade de gases, podendo mesmo superar os melhores resultados obtidos para MOFs de elevada área superficial, os quais apresentam estabilidade

limitada. Para além dos gases descritos, encontram-se ainda na literatura POFs com resultados promissores na captação de outros gases, nomeadamente para o armazenamento de hidrocarbonetos de cadeia carbonada mais longa que o CH₄ (como C₂H₆, C₂H₄ e C₃H₈)¹¹⁶⁻¹¹⁹; ou para a remoção de outros gases poluentes perigosos como dióxido de enxofre (SO₂)^{120,121} ou amoníaco (NH₃)^{122,123}.

1.6.2. Adsorção de poluentes inorgânicos e orgânicos

De forma análoga à sorção de moléculas gasosas, os POFs têm também sido investigados para a remoção por adsorção de contaminantes e materiais perigosos, maioritariamente de sistemas aquosos, devido à urgência climática deste problema e às interessantes propriedades de superfície associadas a esta classe de polímeros. Para contextualizar, a atividade humana, a prática agrícola e o setor industrial, apesar de terem sido impulsionados pelos desenvolvimentos tecnológicos, económicos e sociais decorridos da revolução industrial, constituem as principais causas de aumento da acumulação de contaminantes no meio ambiente, que provocam a poluição direta ou indireta das águas, com prejuízo para os ecossistemas, para a biodiversidade e para a saúde humana, podendo levar ao aparecimento de doenças e em caso de exposição extrema, conduzir à morte. Por sua vez, o abastecimento de água potável de forma segura é colocado em risco, afetando já nos dias de hoje mais de 3 mil milhões de pessoas.⁹⁹ Destacam-se, então, um conjunto de poluentes, tanto emergentes como bem estabelecidos, que na sua maioria se apresentam tóxicos, carcinogénicos e teratogénicos, mesmo quando presentes em concentrações baixas, e que acarretam uma preocupação acrescida na purificação das águas, nomeadamente, substâncias orgânicas, como corantes, pesticidas, fármacos, biotoxinas, aditivos alimentares, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), compostos orgânicos voláteis (VOCs), compostos perfluorados (PFCs) ou produtos de cuidado pessoal; e materiais inorgânicos, como metais pesados (antimónio, crómio, cádmio, cobre, chumbo, mercúrio, cério, entre outros), não metais (halogenetos, cianetos e nitratos) e radionuclídeos.^{99,124}

Assim, dado a contaminação das águas ser um enorme problema ambiental global urgente são, atualmente, utilizados vários métodos para o tratamento de águas residuais de modo a remover e degradar contaminantes do meio ambiente, para evitar que estes atinjam os cursos de água. De entre os diversos métodos usados podem citar-se a adsorção, biossorção, biodegradação, troca iónica, sistemas membranares, tratamento electro- e foto-químico, precipitação química, extração por solvente, osmose reversa, filtração e incineração. No entanto, a maioria das abordagens atuais apresentam desvantagens tais como custos avultados, a produção de grandes quantidades de resíduos e baixas eficiências e capacidades de exclusão.^{100,125,126} Apesar de tudo, os processos de adsorção mostram-se como uma das tecnologias mais vantajosa e mais usada na purificação das águas, por ser durável, altamente eficiente, ambientalmente benéfica, aplicável a vários poluentes, e por apresentar um desenho operacional fácil e económico, e com seletividade e/ou capacidade de remoção promissoras.¹²⁷

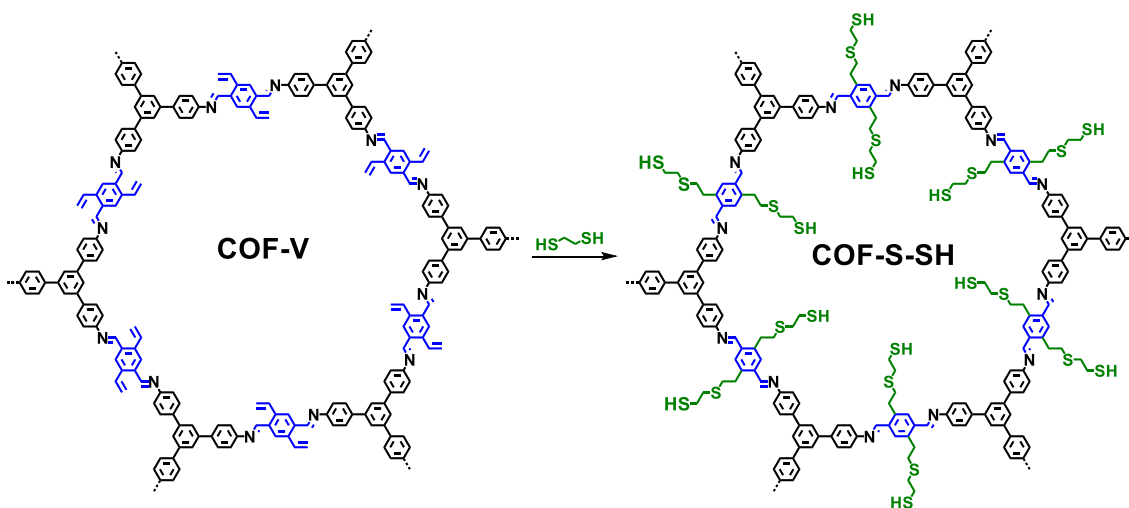
Capítulo 1. Introdução

Devido à extensão de adsorção dos materiais ser determinada pela sua área superficial, é essencial optar pelo uso de partículas de pequenas dimensões altamente porosas¹²⁷, tendo nos últimos anos sido testados vários adsorventes como zeólitos, carvão ativado, MOFs e nanocompósitos.¹⁰⁰ Mais recentemente, começou-se a destacar a família dos POFs como materiais adsorventes porosos, promissores para a adsorção e remoção de contaminantes das águas. A existência de estratégias sintéticas facilmente escaláveis e económicas e a elevada robustez dos POFs é facilmente combinada com a sua versatilidade estrutural, o que permite um ajuste da superfície do material no que diz respeito i) ao tamanho do poro, ii) à introdução de grupos funcionais e iii) à área superficial, tipicamente elevada. Quanto a i), o poro será fundamental para a penetração e alojamento de um poluente específico e para facilitar a sua rápida remoção; relativamente a ii), a funcionalização permitirá o aumento da densidade de locais de adsorção fortes e a sua cooperação, que será tanto maior quanto maior o alinhamento e proximidade dos grupos funcionais, mantendo simultaneamente a robustez do esqueleto estrutural ao fornecer interações específicas com um dado poluente.⁹⁹

A natureza covalente das ligações entre os grupos funcionais e o esqueleto poroso confere aos POFs excelente estabilidade química e mecânica, essencial para o potencial do material adsorvente e para tornar possível a sua recuperação e reutilização eficiente, dado serem materiais insolúveis e que não se decompõem em água. Como resultado, os POFs mostram-se superiores dado combinarem as vantagens de materiais adsorventes tradicionais e de materiais avançados como os MOFs e, deste modo, a porosidade, natureza modelar e facilidade de funcionalização poderão ampliar a seletividade e a capacidade (eficiência) de adsorção de uma espécie alvo, cuja discriminação é limitada usando materiais tradicionais, que levantam igualmente algumas preocupações ao nível do custo e segurança.⁹⁹ Neste sentido, inúmeras experiências têm sido realizadas utilizando POFs como materiais adsorventes de poluentes, tanto em amostras de água residuais como laboratoriais.

A remoção por adsorção de iões metálicos pesados utilizando POFs tem sido avaliada, dado contrariamente a muitos poluentes orgânicos, os metais pesados tóxicos não serem biodegradados, o que dificulta o seu tratamento. Entre muitos estudos reportados, destaca-se a adsorção de iões mercúrio (Hg(II)) de meios aquosos, que é favorecida por POFs contendo grupos quelantes à base de átomos de enxofre, entre os quais, grupos tiol ou tioéter. Um desses POFs é o PAF-1-SH que foi obtido por modificação pós-sintética do PAF-1 em dois passos: clorometilação seguido de conversão à função tiol. Este apresenta uma capacidade máxima de adsorção (q_m) de 1014 mg de Hg(II) por grama de polímero e uma eficiência de remoção > 99,9%, sendo capaz de reduzir de forma seletiva a concentração de Hg(II) de 10 mg L⁻¹ para 1,0 µg L⁻¹ em poucos minutos e para valores inferiores a 0,4 µg L⁻¹ ao fim de 6 horas, os quais se encontram abaixo do limite paramétrico de 1,0 µg L⁻¹ estabelecido para a água potável em Portugal.¹²⁸ Por sua vez, para assegurar a funcionalização de cada monómero e aumentar a densidade de pontos de captação de Hg(II) preparou-se o POP-SH, um análogo do PAF-1-SH, mas utilizando um monómero com grupos clorometilo, que foram posteriormente convertidos a grupos tiol, o que permitiu superar a capacidade e cinética de adsorção do PAF-1-SH ($q_m = 1216 \text{ mg g}^{-1}$ e concentração de Hg(II) inferior a 0,1 µg L⁻¹ após 3 horas).¹²⁹

Apesar do POP-SH possuir grupos benzil-tiol flexíveis, o seu esqueleto aromático rígido em conjugação com a natureza amorfa do polímero, impede a cooperação dos locais quelantes.¹²⁹ Por esta razão, a preparação de um COF 2D mostra-se preferencial, pois a sua estrutura π ordenada em coluna permite o alinhamento na mesma direção dos grupos funcionais, aumentando a sua cooperatividade e, conseqüentemente, a afinidade para o íon metálico. Destaca-se, então, o COF-V funcionalizado com grupos vinilo que foram posteriormente convertidos a grupos tiol através da reação *click* tiol-eno utilizando 1,2-etanoditiol, com o intuito de formar o COF-S-SH (esquema 1.3). O efeito sinérgico da maior flexibilidade dos grupos quelantes, da sua elevada densidade e cooperatividade intramolecular permitiram ao íon Hg(II) coordenar mais favoravelmente no COF face ao POP, levando a um adsorvente com uma maior afinidade para este íon, como denotado pelo valor superior de $q_m = 1350 \text{ mg g}^{-1}$, sendo capaz de diminuir seletivamente a concentração de Hg(II) de 5 mg L^{-1} para níveis inferiores a $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, de forma rápida (180 minutos).¹³⁰



Esquema 1.3. Reação *click* tiol-eno com 1,2-etanoditiol para a conversão do COF-V no COF-S-SH.

Assente na química de bases de Schiff, destaca-se um POF com estrutura reticulada amina, conhecido como SNW-1, sintetizado por policondensação entre melamina e tereftaldeído, e que apresenta um teor de azoto até 50% (em massa), sendo dopado *in situ* com enxofre, devido à utilização de dimetilsulfóxido (DMSO) como solvente. A presença em simultâneo de grupos -SH contendo átomos de azoto (anéis de triazina e grupos amina) e átomos de enxofre no esqueleto polimérico proporciona uma adsorção de Hg(II), através de um mecanismo de complexação à superfície, extremamente rápida e seletiva, atingindo-se uma eficiência de 90% em 5 minutos para uma solução de Hg(II) de 400 mg L^{-1} , pelo que este POF possui uma cinética de adsorção mais célere do que muitos outros sorventes de Hg(II) reportados. Por sua vez, a eficiência máxima de remoção é de 98,5%, o que se traduz num $q_m = 1172 \text{ mg g}^{-1}$, que é comparável a outros polímeros amplamente descritos na literatura.¹³¹ A maior capacidade de adsorção de íons Hg(II) descrita até então era de 4395 mg g^{-1} , sendo atribuída ao TPB-DMTP-COF-SH. A preparação deste COF (figura 1.9) envolveu a síntese de TPB-DMTP-COF com ligações imina, a partir da condensação entre uma mistura equimolar de

Capítulo 1. Introdução

2,5-dimetoxitereftalaldeído (DMTA) e 2,5-bis(2-propiniloxi)tereftalaldeído (BPTA) e a triamina 1,3,5-tri-(4-aminofenil)benzeno (TAPB) (figura 1.9A), seguida de modificação pós-sintética dos grupos etinilo no monômero BPTA com dissulfureto de bis-2-azidoetilo, de modo a introduzir grupos triazol e tiol (figura 1.9B). O polímero final interage eficiente e seletivamente com os íons Hg(II), removendo 99,98% em apenas 2 minutos, apresentando também capacidade de captura seletiva de outros metais perigosos, como Sn(II) e Pb(II), em detrimento de Cd(II) ou As(III).^{132,133}

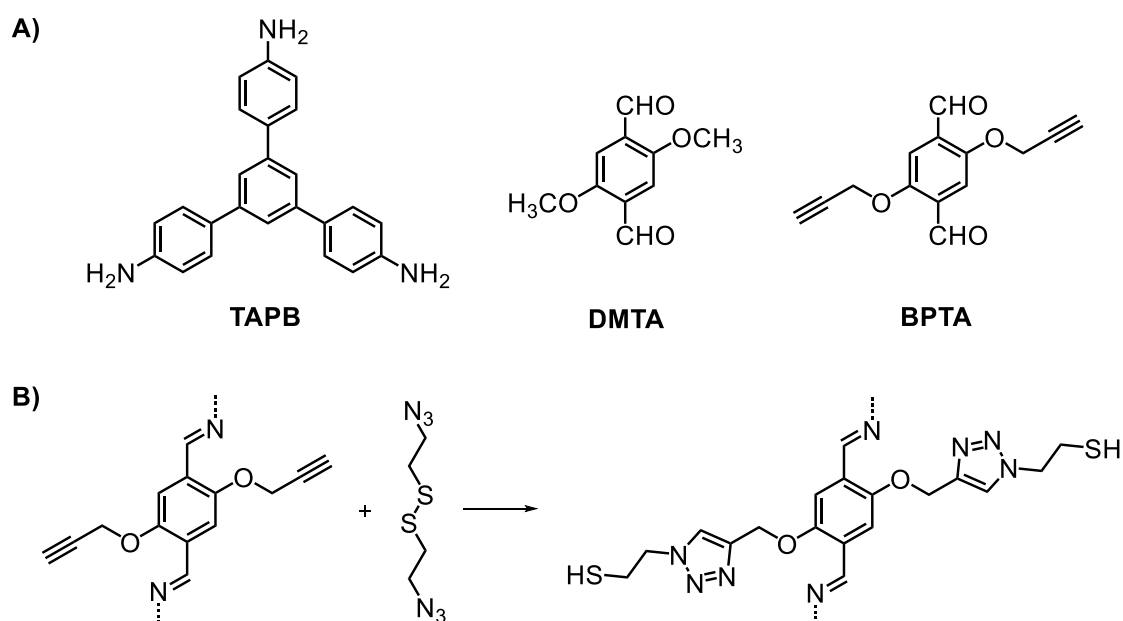


Figura 1.9. A) Estrutura dos monômeros envolvidos na síntese do TPB-DMTP-COF e **B)** reação de modificação pós-sintética para a obtenção do TPB-DMTP-COF-SH.

Para além de grupos contendo átomos de enxofre importantes para a adsorção de Hg(II), a funcionalização meticulosa de POFs com outros grupos quelantes específicos baseados em diferentes heteroátomos, nos monômeros de partida ou no polímero por modificação da sua superfície, permitirá favorecer a afinidade de um POF para diferentes poluentes metálicos, por ligações coordenadas ou interações eletrostáticas. São exemplos unidades ricas em átomos de azoto (como grupos amina, base de Mannich, base de Schiff ou melamina)^{134–138}, grupos ácido sulfônico¹³⁹, carboxilo^{140,141}, hidroxilo¹³⁶ ou anéis aromáticos capazes de estabelecer interações π com os cátions.¹⁴⁰ Usando estas estratégias, muitos POFs são construídos para a retenção eficiente de íons metálicos como Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Hg(II), Cd(II), Sr(II), Fe(III), Cr(III), Cr(VI) e íons lantanídeos e actinídeos, sobretudo Nd(III) e Am(III), dado ser importante a remoção destes últimos tipos de metais de transição ao manipular resíduos radioativos de reatores nucleares.¹⁴² Adicionalmente, a maioria dos polímeros apresentam capacidade de regeneração e reutilização promissoras.

Existem muitos outros compostos inorgânicos, de natureza não metálica, que também constituem poluentes, cuja remoção é essencial. Contudo, a idealização de POFs com locais de adsorção direcionados para esses poluentes é mais árdua, comparativamente a POFs para a captura de metais, e a sua construção tem que ser pensada mais especificamente para cada contaminante

inorgânico não metálico. Por questões ambientais e energéticas, alguns exemplos de POFs surgiram para a captura de ácido bórico ou de iodo. No primeiro caso, a remoção de boro das águas do mar por adsorção é uma alternativa vantajosa aos processos membranares de osmose reversa tradicionalmente usados, podendo ser conseguido com POFs dotados de grupos hidroxilo, como o caso do PAF-1-NMDG.¹⁴³ Por outro lado, os isótopos de iodo (¹²⁹I e ¹³¹I) são os principais resíduos radiativos gerados na produção de energia nuclear e que se não forem removidos reagirão rapidamente com compostos orgânicos presentes no ar (dado serem altamente voláteis) ou entrarão facilmente no corpo humano através dos alimentos ou da água, afetando os processos metabólicos.^{144,145} Entre os materiais adsorventes porosos para a captura e armazenamento de iodo, destacam-se POFs (e.g., HCPs, CMPs, PAFs e COFs) possuindo átomos de azoto^{146–151}, espécies metálicas^{152,153}, anéis aromáticos^{147,150,151,153} e ligações $C \equiv C$ ¹⁵³ como locais ativos na estrutura porosa, com o objetivo de aumentar a afinidade para as moléculas de iodo, ao mesmo tempo que otimizam as características do poro para facilitar a sua interação.

Na classe de contaminantes orgânicos, destacam-se os corantes que podem interagir com grupos funcionais existentes na superfície de POFs, tornando, então, possível a remoção destas moléculas complexas, de elevada massa molar e biodegradação dificultada, comumente presentes em efluentes provenientes das indústrias alimentar, farmacêutica, têxtil, de tintas, plástico e papel. Genericamente, estas substâncias subdividem-se em corantes catiónicos (como o azul de metileno e a rodamina B), aniônicos (alaranjado de metilo) e neutros, destacando-se, na escala temporal de investigação dos POFs, inúmeros esqueletos poliméricos promissores para a sequestração de uma vasta gama de corantes, nomeadamente POFs carregados negativamente ou com grupos doadores de elétrons como promissores para a captação de corantes catiónicos; e POFs de carga positiva ou dotados de grupos atratores de elétrons como plataformas para a adsorção de corantes aniônicos. A presença de íons metálicos pode também aumentar a afinidade do POF para um corante por meio de interações coordenadas metal – corante.

Em 2008 e 2014, diferentes CTFs, incluindo o CTF-1 presente no esquema 1.2 (secção 1.4.2), foram preparados e, seguidamente, avaliados na captação de diferentes corantes de amostras de água, nomeadamente, azul de metileno (MB), alaranjado de metilo (MO), azul reativo 2, amarelo 3G-P, rodamina B, vermelho brilhante reativo X-3B e vermelho direto 4BS.^{154,155} Foram atingidas capacidades de adsorção até 1300 mg g⁻¹ nestes polímeros somente com funções triazina, nitidamente superiores às obtidas com carvão ativado (entre 30 – 300 mg g⁻¹) ou com outros materiais de carbono com desenho funcional otimizado para a ligação de corantes (entre 600 – 1100 mg g⁻¹), investigados até à data. Os materiais poliméricos puderam ainda ser reciclados e reutilizados.

Em 2017, Zhu *et al.* descreveram a síntese de um COF poliimida funcionalizado com anéis de triazina (TS-COF-1), a partir de 1,3,5-tris-(4-aminofenil)triazina (TAPT) e dianidrido piromelítico (PMDA) – figura 1.10A, para a tarefa específica de remoção de corantes orgânicos de águas, especificamente azul de metileno, rodamina B e vermelho congo. O TS-COF-1 apresenta mesoporos

Capítulo 1. Introdução

intrínsecos de diâmetro 3,3 nm com elevada complementaridade para moléculas de azul de metileno de tamanho ($1,34 \times 0,50 \times 0,42$) nm, o que explica o valor de $q_m = 1691 \text{ mg g}^{-1}$ obtido, superando muitos adsorventes porosos já existentes. Um outro COF de características semelhantes, mas dotado de canais mais apertados apresentou um q_m de apenas 377 mg g^{-1} , dado os poros (de diâmetro igual a 1,1 nm) não serem suficientemente grandes para acomodar o corante em grande extensão, permitindo concluir que as propriedades porosas intrínsecas aos POFs são um fator determinante da eficiência de adsorção.¹⁵⁶

Em 2019, Zhang *et al.* utilizaram os monómeros TBPM e 1,3,5-tribromobenzeno (TBB), presentes na figura 1.10B, para a obtenção do PAF-111 por reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura. Este polímero foi capaz de adsorver, por grama, um máximo de 1666 mg do corante rodamina B, um valor bastante promissor e que está em linha com o facto do PAF-111 possuir a maior área superficial ($S_{\text{BET}} = 857 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) de entre os vários PAFs sintetizados neste trabalho, demonstrando que a área superficial também afeta a extensão de adsorção de poluentes.¹⁵⁷

Mais recentemente, em 2020, Yan *et al.* prepararam um POP por reação de substituição nucleofílica aromática envolvendo os grupos hidroxilo do monómero 3,5-di-hidroxibenzoato de metilo (DHB) e os átomos de flúor do 2,3,5,6-tetrafluorotereftalonitrilo (TFP) – figura 1.10C, seguido de reação de hidrólise para converter os grupos nitrilo em grupos carboxilo. Foi obtido o polímero POP-TFP-COOH carregado negativamente que mostrou excelente capacidade de adsorção para o corante catiónico MB, de valor máximo igual a 2740 mg g^{-1} . Paralelamente, o material poroso foi reutilizado pelo menos durante quatro ciclos sem perda significativa da capacidade de adsorção. Assim, apesar deste polímero apresentar uma menor área superficial ($S_{\text{BET}} = 266 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), a presença de grupos carboxilo e de grupos benzilo melhorou a adsorção do MB, por interações de hidrogénio e empilhamento π - π , conjuntamente com a porosidade inerente ao polímero.¹⁵⁸

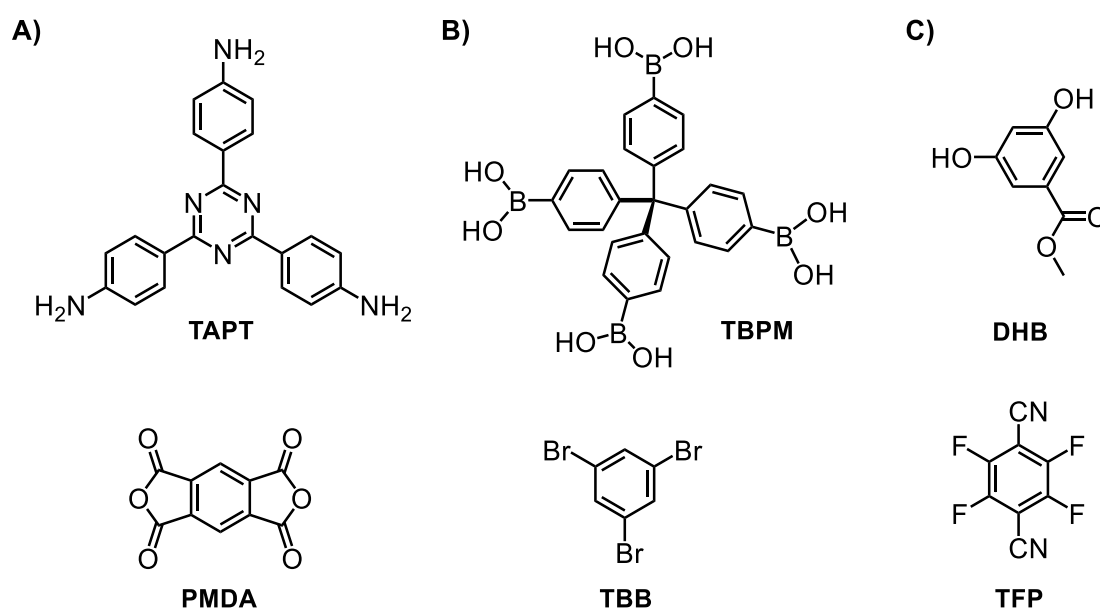


Figura 1.10. Estrutura dos monómeros constituintes dos A) TS-COF-1, B) PAF-111 e C) POP-TFP-COOH.

A aplicação e projeção de POFs para a adsorção de poluentes mostra-se bastante abrangente, tendo sido, até à data, reportados inúmeros estudos que retratam a remoção de uma vasta gama de outros compostos, como antibióticos (e.g., tetraciclina¹⁵⁹⁻¹⁶¹, nitroimidazóis¹⁶², nitrofurantoína¹⁶³, diclofenac¹⁶⁴); fenóis e derivados fenólicos (i.e., 4-nitrofenol e bisfenóis)^{163,165,166} presentes em efluentes industriais; clorofenóis¹⁶⁷, dotados de propriedades antimicrobianas que os tornam úteis como desinfetantes agrícolas e industriais; pesticidas¹⁶⁸ e bactericidas¹⁶⁹; partículas em suspensão na atmosfera¹⁷⁰; oxo-aníões à base de metais pesados (como CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ provenientes da indústria de curtumes ou TcO_4^{2-} presente nos resíduos radioativos gerados por centrais nucleares)^{171,172}; subprodutos de desinfecção (halonitrometanos e tri-halometanos)¹⁷³; retardadores de chama organofosforados¹⁷⁴; biotoxinas marinhas¹⁷⁵; surfactantes¹⁷⁶; e hidrocarbonetos saturados, para a limpeza de derrames de petróleo¹⁷⁷. Estudos mecanísticos mostram que a adsorção físico-analito – POF ocorre através do estabelecimento de ligações de coordenação, ligações de hidrogénio, interações eletrostáticas, interações π - π , interações ácido-base ou por meio de efeitos de preenchimento dos nanoporos. Assim, a modificação do polímero de acordo com um adsorvato específico permitirá um aumento das forças de interação e, como resultado, da eficiência de adsorção. Por sua vez, para além das características dos POFs, o comportamento de adsorção pode depender ainda do valor de pH ou da presença de outras espécies na água (como, por exemplo, iões).

1.6.3. Catálise heterogénea

A designação de catálise é atribuída a um processo que ocorre na presença de um catalisador, uma substância que, quando usada em pequena quantidade, é capaz de aumentar a velocidade de uma reação química, por diminuição da sua energia de ativação. Apesar de participar no caminho da reação, sem alterar a posição de equilíbrio, o catalisador não se consome no seu decorrer, dado, por definição, ser continuamente regenerado.¹⁷⁸

Devido a características como elevada área superficial, estabilidade físico-química, densidade de sítios ativos, versatilidade estrutural e de vias sintéticas, robustez, e diversidade de estruturas porosas abertas com diferentes tamanhos de poros, os POFs constituem esqueletos promissores para aplicações em catálise heterogénea, sendo eficientes na adsorção e ativação dos reagentes.^{25,179}

Em geral, são os tipos de locais ativos que determinam as propriedades catalíticas de catalisadores. Como tal, podem construir-se diretamente POFs para catálise através de uma abordagem *bottom-up* ou pré-sintética, utilizando diretamente monómeros com locais catalíticos ativos, o que permitirá uma maior densidade desses sítios interfaciais e a sua distribuição mais uniforme pela estrutura; ou dado os POFs serem compostos de natureza orgânica e mostrarem facilidade de introdução de outros catalisadores moleculares na sua estrutura, podem ser modelados por uma estratégia pós-sintética, de modo a otimizar o seu desempenho na catálise, obtendo-se materiais com atividades e seletividades (de forma ou por interações específicas) que se podem

Capítulo 1. Introdução

mostrar similares a análogos homogêneos. Por sua vez, o elevado grau de polimerização e a natureza rígida das ligações químicas dos POFs proporciona elevada estabilidade aos catalisadores em diferentes meios e torna-os insolúveis, o que facilita a sua manipulação, recuperação (sem desativação apreciável) e reutilização, que são características de sistemas heterogêneos transversais à classe dos POFs e que podem aumentar o seu desempenho catalítico. Desta forma, a utilização de POFs como catalisadores sólidos combina vantagens de catálise homogênea (na qual o catalisador está na mesma fase que os reagentes) e heterogênea (onde o catalisador está numa fase distinta à dos reagentes e a reação catalítica se processa na sua interface).²⁵

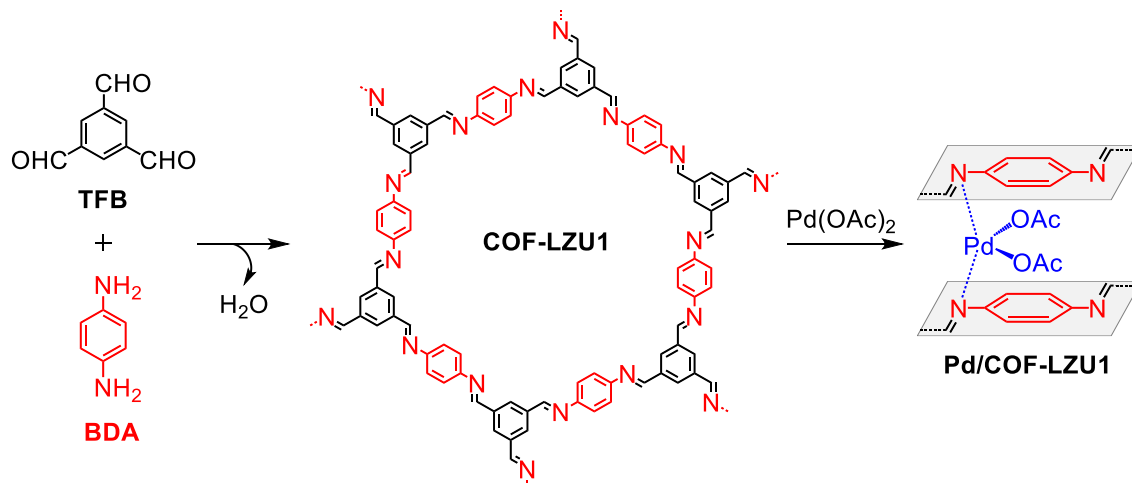
Nesta subsecção serão abordados dois tipos de catalisadores: POFs com metais na estrutura e POFs apenas dotados de grupos funcionais orgânicos, tanto obtidos pré- como pós-sinteticamente.

Para a obtenção de POFs com locais metálicos cataliticamente ativos, existem várias estratégias, nomeadamente: 1) a utilização de monómeros como porfirinas^{180–183}, ftalocianinas¹⁸⁰ ou o uso/formação de ligandos do tipo *salen*^{184,185}, apresentando-se todos como locais de coordenação de metais com geometria planar quadrada, permitindo a introdução do ião metálico por um processo pré- ou pós-sintético, ao mesmo tempo que se consegue a heterogeneização de compostos organometálicos homogêneos na forma de um POF^{4,186}; e 2) a metalação pós-sintética de POFs contendo grupos funcionais nas suas paredes capazes de adsorver iões metálicos ou de imobilizar nanopartículas metálicas, funcionando, comumente, os polímeros como substratos para a construção de catalisadores metálicos heterogêneos, devido à sua elevada área superficial, estabilidade e multiplicidade estrutural.¹⁸⁶ Entre as funcionalidades capazes de aumentar a afinidade para a ligação de espécies metálicas destacam-se grupos ricos em eletrões à base de azoto (como grupos amina, imina¹⁸⁷, piridina/bipiridina^{188–190}, anéis de triazina^{191–193} e porções poliisocianurato¹⁹⁴), bem como grupos hidroxilo, sulfureto¹⁹⁵ ou trifenilfosfina¹⁹⁶.

Ao longo dos últimos anos, muita investigação tem sido realizada no âmbito da síntese de POFs para catálise metálica, englobando diferentes iões metálicos, como Re(I), Rh(I), Cu(I), Cu(II), Pd(II), Ru(II), Mn(II), Co(II), Fe(II), Fe(III), Co(III) e Ir(III). Os polímeros metalados resultantes apresentam atividades catalíticas promissoras para uma vasta gama de reações, entre as quais, reações de oxidação^{189,191}, reações de aminação redutiva e de hidrogenação^{188,192,197}, reações de ciclopropanação¹⁹⁷, reações de produção de hidrogénio¹⁹³, reações de acoplamento cruzado de Chan-Lam¹⁹⁸, reações de síntese de organoselenetos a partir de ácidos aril borónicos e difenildiseleneto¹⁹⁹ e reações de Suzuki-Miyaura^{187,195,196}.

Num estudo pioneiro, Ding *et al.* recorreram à utilização da diamina benzeno-1,4-diamina (BDA) e do trialdeído 1,3,5-triformilbenzeno (TFB) para a síntese do polímero cristalino 2D COF-LZU1 com ligações imina. Neste, a distância entre os átomos de azoto eclipsados em camadas adjacentes é de ~0,37 nm, ideal para incorporar vários iões metálicos como o Pd(II) através da coordenação com átomos de azoto, originando o Pd/COF-LZU1 (esquema 1.4) que apresenta atividade catalítica para a reação de acoplamento de Suzuki-Miyaura, com conversões entre 96 – 98%. A estrutura única de Pd/COF-LZU1 com microporos de 1,8 nm fornece acesso eficiente

aos locais catalíticos e rápido transporte de massa de reagentes e produtos aumentando a sua atividade catalítica. Apresenta, ainda, elevada estabilidade e é facilmente reciclável, sem perda apreciável de atividade nem seletividade, constituindo vantagens para o uso deste como catalisador.¹⁸⁷



Esquema 1.4. Síntese do COF-LZU1 partindo dos monómeros 1,3,5-triformilbenzeno (TFB) e benzeno-1,4-diamina (BDA) e consequente metalação pós-sintética com Pd(OAc)₂ para obter o Pd/COF-LZU1.

A construção de POFs para aplicação como organocatalisadores sólidos mostra-se uma abordagem também importante, mas mais desafiante, sendo muitas vezes pensada a partir do sucesso de análogos monoméricos em diversas reações. Para tal, é essencial a introdução de locais ativos adequados na estrutura polimérica que sejam promissores em catálise, salientando-se POFs com funções base de Tröger e a sua aplicação na reação de adição de dietilzinco a aldeídos aromáticos²⁰⁰; POFs com a porção sal de imidazólio²⁰¹ ou de amónio quaternário²⁰² e o seu uso na conversão de CO₂ com epóxidos em carbonatos cíclicos; POFs contendo grupos amida básicos com atividade catalítica para reações de condensação de Knoevenagel¹¹¹; POFs sulfonados como catalisadores ácidos, por exemplo, para reações de desidratação²⁰³ ou de esterificação²⁰⁴; e um POF (designado JH-CPP) construído usando como monómero um derivado do organocatalisador homogéneo quiral de Jørgensen-Hayashi (figura 1.11), e que apresentou excelente atividade catalítica para a reação de adição de Michael assimétrica entre aldeídos e nitroalcenos, com boas conversões (67 – 99%), excelentes enantiosseletividades (93 – 99%) e diastereosseletividades (74:26 – 97:3), como resultado da elevada área superficial do polímero e dos seus poros amplos e interconectados, que facilitaram o acesso e o transporte de massa até aos sítios catalíticos.²⁰⁵

Assim, a catálise assimétrica é também uma abordagem onde a utilização de POFs se apresenta como promissora para a síntese de compostos quirais. Baseia-se na utilização de uma pequena quantidade de um catalisador quiral para promover a formação preferencial de um dos possíveis estereoisómeros do produto, gerando grandes quantidades de um produto enantiomericamente puro ou enriquecido. A quiralidade é uma característica importante e que afeta algumas propriedades como a atividade biológica ou o cheiro de alguns compostos, o que será

Capítulo 1. Introdução

essencial ter em conta em processos industriais a nível farmacêutico, de cosmética e de perfumaria. Desta forma, a incorporação de unidades quirais nos polímeros permitirá a obtenção de POFs para catálise heterogénea assimétrica, permitindo realizar a discriminação quiral dos produtos obtidos. Para além do catalisador quiral de Jørgensen-Hayashi, a utilização de blocos de construção à base de grupos 1,1'-binaftilo assimétricos (como o binol ou seus derivados) mostra-se também promissora para a obtenção de polímeros quirais como catalisadores, envolvendo ou não metais.^{186,206}

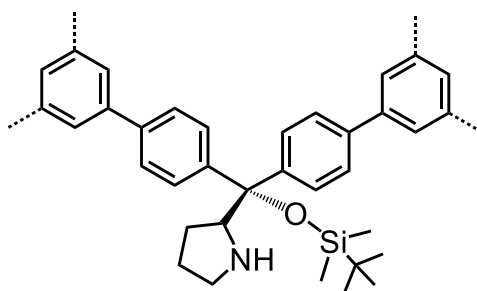
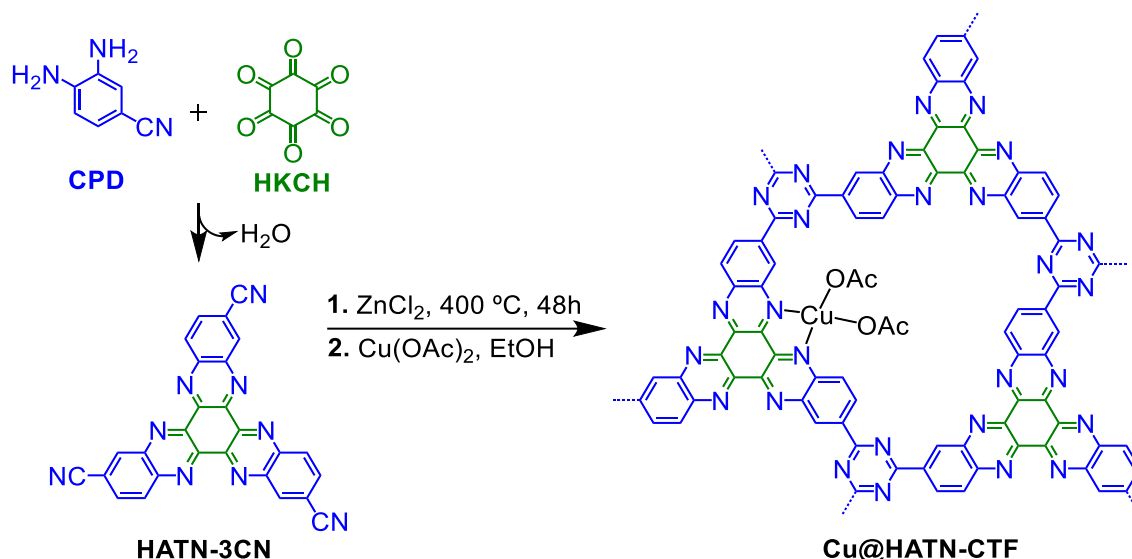


Figura 1.11. Estrutura do centro quiral catalítico do polímero JH-CPP.

Como exemplificado anteriormente, a utilização de catalisadores é também essencial em muitas reações de acoplamento C – C, que apresentam um enorme grau de importância em síntese química. Para promover este tipo de transformações, a ação de catalisadores heterogéneos mostra-se vantajosa devido à sua capacidade de recuperação e consequente reutilização em ciclos sucessivos, bem como pelo potencial que apresentam para igualar ou superar as atividades de análogos monoméricos homogéneos. Neste domínio, diferentes POFs têm sido reportados para reações de acoplamento, incluindo as reações de Suzuki-Miyaura, de Knoevenagel, de Michael ou de Henry.

Em 2019, Tahir *et al.* descreveram a síntese de um CTF utilizando como bloco de construção um composto tridentado à base de 5,6,11,12,17,18-hexaazatrinaftileno constituído por 6 átomos de azoto na estrutura aromática e três grupos nitrilo (HATN-3CN), formado por condensação de hexacetociclo-hexano (HKCH) com 4-cianofenilendiamina (CPD). A plataforma HATN-CTF resultante apresenta-se como um material altamente estável e poroso para a ancoragem por metalização pós-sintética de complexos metálicos, tomando promissora a sua aplicação em catálise heterogénea de reações de Henry. O elevado teor em átomos de azoto no POF, capazes de imobilizar o complexo de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, permitiu obter o catalisador metálico heterogéneo (Cu@HATN-CTF) que foi eficientemente usado para a reação de Henry entre aldeídos aromáticos e o nitrometano, sob condições suaves, obtendo-se conversões ao nitroálcool correspondente que ascenderam até aos 94%. O material polimérico mostrou igualmente elevada reciclabilidade. No esquema 1.5 encontra-se sumariado o caminho sintético para a obtenção de Cu@HATN-CTF .¹⁷⁹



Esquema 1.5. Síntese de HATN-CTF a partir de hexacetociclo-hexano (HKCH) e 4-cianofenilenodiamina (CPD), seguido de metalação pós-sintética com $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ para a preparação de Cu@HATN-CTF.

Os POFs podem ainda ser utilizados em reações eletrocatalíticas e fotocatalíticas. As reações eletrocatalíticas, onde se incluem as reações de evolução de hidrogénio e de oxigénio, aquando da eletro-oxidação da água, bem como as reações de redução de oxigénio e de dióxido de carbono, são importantes no armazenamento de energia e em tecnologias de conversão de energia química em energia eléctrica baseadas em células de combustível, com o objetivo de obter energia limpa renovável e, conseqüentemente, contribuir para à atenuação da crise energética e poluição ambiental. Neste sentido, POFs com grupos orgânicos funcionais (dadores/attractores de eletrões ou hidrofílicos/hidrofóbicos), iões metálicos (como Pt, Ru, Re, Fe, Co, Ni, Cu, Mn) ou dotados de heteroátomos (B, N, O, S, F) serão importantes em eletrocatalise. O aumento da condutividade dos materiais é também fulcral para a rápida transferência eletrónica, pelo que dever-se-ão construir POFs totalmente conjugados ou sistemas híbridos contendo polímeros em substratos condutores.^{25,207,208}

A introdução de unidades cataliticamente ativas por meio de ligações covalentes ou da coordenação de metais permite também o desenho de POFs com atividade fotocatalítica finamente ajustada e com propriedades ópticas e eletrónicas otimizadas, de modo a promover transformações químicas sob condições suaves, sem consumo energético avultado nem geração de resíduos. Idealmente devem-se construir POFs com capacidade de absorver radiação na região do visível, dado a energia solar ser quase infinita e puder ser convertida diretamente, por fotocatalise, em energia química, maximizando a eficiência energética e mitigando a poluição ambiental. Avanços recentes destacam POFs para catalisar várias transformações fotoquímicas, como a fotoeletrolise da água, a redução fotoeletrocatalítica de dióxido de carbono, a degradação de poluentes orgânicos ou reações de síntese orgânica.^{190,208}

Pelo princípio de fotocatalise, os POFs têm que apresentar propriedades semicondutoras, ou seja, possuir um hiato energético proibido intermédio entre a banda de valência e a banda de condução, sendo necessário fornecer energia igual ou superior a essa barreira para promover a

Capítulo 1. Introdução

transição de elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando portadores de carga fotoexcitados, isto é, elétrons na banda de condução e lacunas na banda de valência, capazes de despoletar reações de oxidação-redução entre diferentes substratos e a superfície de POFs. Assim, a estrutura polimérica aromática e a extensa conjugação π dos POFs asseguram a capacidade de absorção de luz, idealmente na gama do visível, e possibilitam a separação e migração de cargas por deslocalização de elétrons, promovendo a formação de pares elétron-lacuna.^{25,208}

Por sua vez, a atividade fotocatalítica de POFs muitas vezes é derivada de sensibilizadores como complexos metálicos e corantes orgânicos, ou da associação de POFs com outros fotocatalisadores. Entre todas as abordagens, é sempre mais promissor a construção de POFs semicondutores desprovidos de metal, sendo a introdução de heteroátomos ou a variação das propriedades eletrônicas dos grupos substituintes promissoras para a modelação das posições da banda de valência e de condução, do tamanho da barreira energética e da capacidade de absorção de luz, útil para conferir fotossensibilidade aos polímeros, abrindo portas para um futuro promissor na área de semicondutores orgânicos, aplicáveis também em materiais eletrônicos e optoeletrônicos.^{4,208}

Em suma, os POFs apresentam inúmeras vantagens que os tornam promissores numa vertente catalítica. A grande diversidade e ajustabilidade das estruturas orgânicas porosas, as elevadas áreas superficiais e estabilidade físico-química são algumas características promissoras para dotar os POFs de excelente desempenho catalítico em diversos tipos de reações, onde se incluem reações electrocatalíticas e fotocatalíticas. Tipicamente, a percentagem de utilização dos sítios catalíticos será maior quanto maior for a área de superfície específica dos POFs, traduzindo-se numa eficiência catalítica superior. Por sua vez, os poros permitirão uma catálise seletiva.

1.6.4. Outras aplicações dos POFs

A abundância de monómeros orgânicos e de estratégias sintéticas permitem a construção facilitada de uma enorme quantidade de POFs distintos, sendo possível, dando asas à imaginação humana, a projeção e adaptação do esqueleto orgânico poroso para tornar o polímero resultante promissor numa determinada aplicação. Assim, para além do enorme potencial de utilização de POFs para a sorção de gases e de poluentes e em catálise heterogénea, a polivalência destes materiais tem despoletado a sua aplicação noutras áreas, nomeadamente na colheita de luz, funcionando como antenas²⁰⁹; em células solares, constituindo materiais semicondutores e dadores de elétrons para a geração de corrente elétrica^{210,211}; na condução de prótons, devido à possibilidade de nanocanais unidimensionais ordenados puderem conduzir prótons²¹²; em revestimento antibacteriano de superfícies de dispositivos médicos²¹³; e em baterias de lítio-enxofre, nas quais materiais compósitos formados a partir do carregamento de enxofre em POFs eletroativos são usados como cátodo²¹⁴.

Os POFs podem também ser usados em separação cromatográfica (dada a sua eficiência discriminatória por meio de interações de Van der Waals, pontes de hidrogénio, interações hidrofóbicas ou peneiração molecular); na deteção seletiva e específica de diversos analitos (derivado da ampla conjugação π e deslocalização eletrónica do esqueleto aromático puder originar POFs fluorescentes, que sofrerão supressão ou aumento da fluorescência intrínseca por interação com analitos); em métodos de pré-concentração de amostras (permitindo extrair eficazmente espécies minoritárias de amostras complexas e a sua deteção seletiva após dessorção); e em domínio biológico, com o objetivo de diagnosticar e tratar doenças, como cancro e tumores.^{23,215}

Contudo, muitas das vezes os polímeros são obtidos na forma de pó, o que limita a sua implementação direta em termos práticos. Com o objetivo de ultrapassar estas propriedades de não processamento e insolubilidade dos POFs, podem-se promover processos em fluxo contínuo em colunas de enchimento ou encapsular as suas nanopartículas em matrizes poliméricas formando membranas de matriz mista, autossuficientes, contínuas e que combinam a porosidade e funcionalidade dos POFs com a força mecânica dessas matrizes.^{102,216} Adicionalmente, a associação de POFs com materiais magnéticos facilitará a sua separação do meio reacional, usando um íman.¹⁰¹

1.7. Teoria dos processos de adsorção

Por definição, a adsorção é um fenómeno natural de superfície no qual pelo menos um componente dissolvido numa mistura fluída (adsorvato) é transferido para a superfície de um material sólido (adsorvente), por meio de interação física ou de interação química entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. O primeiro caso é designado fisissorção e envolve o estabelecimento de forças intermoleculares atrativas fracas de dispersão e de Van der Waals. Já na segunda situação, designada quimissorção, ocorrem formação de verdadeiras ligações químicas com os átomos da superfície.¹²⁷ É essencial, ainda, englobar a adsorção no fenómeno de sorção, um conceito global que inclui também a absorção, a formação de aglomerados e a incorporação em microvazios, e que permite descrever a integração e distribuição de uma substância num material sólido, com conseqüente redução da concentração da espécie dissolvida em solução.²¹⁷

Tipicamente, os fenómenos de adsorção são reversíveis, sendo possível definir equações de equilíbrio que permitam estabelecer uma relação entre a quantidade de adsorvente e as quantidades de adsorvato sequestrado (q_e) em fase sólida e presente em solução (C_e). A compreensão do mecanismo de adsorção, de propriedades de superfície e da afinidade entre adsorvato/adsorvente é possível a partir dessas informações de equilíbrio, conhecidas como isotérmicas de sorção, e que traduzem um processo dinâmico atingido quando a relação entre q_e e C_e se mantém constante. Para ajustar os dados obtidos experimentalmente de q_e em função de C_e existem vários modelos matemáticos, entre os quais os modelos de isotérmicas de sorção de Langmuir e de Freundlich (de dois parâmetros), e de Hill (constituído por três parâmetros de ajuste).²¹⁷

Capítulo 1. Introdução

A equação de Langmuir **(1)** descreve a distribuição de equilíbrio do adsorvato na interface entre a fase sólida e a fase líquida, sendo q_e (mg g^{-1}) a quantidade de adsorvato sequestrada por unidade de massa de adsorvente (m) no equilíbrio, que pode ser estimada sabendo que V é o volume de solução e que C_0 e C_e (mg L^{-1}) são as concentrações de adsorvato inicial e no equilíbrio em fase líquida, respetivamente. Por sua vez, o parâmetro K_L (L mg^{-1}) diz respeito à constante de equilíbrio envolvendo processos de sorção e dessorção e o valor de q_m (mg g^{-1}) traduz a quantidade de adsorvato requerida para formar uma monocamada, termo atribuído ao facto de cada local no sólido só poder ser ocupado por uma espécie, não sendo possível ocorrer nele nenhuma adsorção adicional. Este modelo é, então, geralmente aplicado para processos de adsorção em monocamada, indicando a presença de locais específicos homogêneos (idênticos e energeticamente degenerados) na superfície do adsorvente. Desta forma, a quantidade adsorvida aumentará com o aumento da concentração até se atingir o patamar de equilíbrio, resultante da saturação dos locais ativos no adsorvente devido à formação da monocamada, atingindo-se a capacidade máxima de adsorção (q_m).¹²⁵

O modelo de Langmuir mostra-se capaz na interpretação teórica de inúmeros comportamentos experimentais, principalmente para casos de quimissorção, contudo torna-se redutor por assumir a ausência de interações entre moléculas de adsorvato, o que é verdade apenas para valores de C_e reduzidos.²¹⁷

A energia de Gibbs padrão de adsorção (ΔG^0) poderá ser estimada a partir do coeficiente de distribuição, K_L (L mol^{-1}) pela equação **(2)**, sendo R a constante dos gases ideais e T (K) a temperatura. Valores negativos de ΔG^0 indicam um processo adsorvativo espontâneo.²¹⁸

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln(K_L) \quad (2)$$

A isotérmica de Freundlich é descrita pela equação empírica **(3)**, onde K_F ($\text{mg}^{1-1/n_F} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_F}$) é a constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente e $(1/n_F)$ é o fator de heterogeneidade da superfície, que será mais heterogênea com a aproximação do fator a 0. Por sua vez, quando $(1/n_F) > 1$ ter-se-á um mecanismo de adsorção cooperativo, ou seja, em multicamadas de adsorvato. Já para $(1/n_F) < 1$, a sorção é afetada predominantemente por quimissorção.²¹⁷

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (3)$$

O modelo de Hill, equação **(4)**, permite descrever a interação de diferentes analitos com substratos homogêneos, assumindo a ocorrência de um processo cooperativo, no qual a adsorção de uma entidade num local ativo irá influenciar a interação de outras moléculas de adsorvato noutros locais ativos da mesma macromolécula.²¹⁹ Na equação **(4)**, $K_D = K_d^{n_H}$ é a constante de Hill

(em $(\text{mg L}^{-1})^{n_H}$), sendo K_d (mg L^{-1}) a constante de dissociação por local de adsorção, coincidente com o valor de C_e quando q_e for metade da capacidade máxima de adsorção q_{S_H} (mg g^{-1}). O parâmetro n_H designa-se coeficiente de cooperatividade de Hill, podendo ser > 1 para um processo cooperativo positivo, igual a 1 na ausência de cooperatividade, e < 1 para uma cooperatividade desfavorável na ligação.²²⁰

$$q_e = \frac{q_{S_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}} \quad (4)$$

Por comparação das concentrações de adsorvato inicial (C_0) e no equilíbrio (C_e) é possível obter igualmente os valores das eficiências percentuais de adsorção Q (%), utilizando a equação (5), que é um outro parâmetro que permite avaliar a extensão do fenómeno de adsorção.

$$Q (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

Adicionalmente à análise das isotérmicas de adsorção, a caracterização dos processos de sorção pode ser complementada recorrendo a estudos da cinética de adsorção, os quais permitem uma compreensão detalhada do mecanismo, da constante cinética de adsorção e, conseqüentemente da velocidade de adsorção, através da evolução temporal (t) da quantidade de adsorvato retida (q_t) no material adsorvente. Os modelos cinéticos mais usados para descrever a sorção de diferentes analitos são as equações de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem.²¹⁷

A equação diferencial de Lagergren ou de pseudo-primeira ordem (6) permite o ajuste de dados cinéticos relativos à adsorção em sistemas heterogéneos, sendo k_1 (em min^{-1}) a constante de velocidade de primeira ordem. Por sua vez, a equação (7) é obtida por integração da expressão (6), assumindo que inicialmente a capacidade de adsorção é proporcional à quantidade de locais ativos e que $q_t = 0$ para $t = 0$. Nesta situação, como o processo de sorção é apenas dependente da concentração de adsorvato, trata-se de um processo controlado por difusão.²¹⁷

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

A equação diferencial de pseudo-segunda ordem ou de Ho e McKay (8) mostra que o processo de adsorção é movido pela diferença ($q_e - q_t$), havendo uma relação de proporcionalidade entre esta parcela e a fração de pontos de interação acessíveis no material adsorvente, em que k_2 (em $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) é a constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem. Assumindo novamente que $q_t = 0$ para $t = 0$, obtém-se a equação (9) por integração da equação (8), e ambas permitem o ajuste de dados cinéticos onde a quimissorção é o passo limitante, devido à ocorrência de adsorção em monocamada, multicamada ou por meio de ciclos irreversíveis de sorção/dessorção.²²¹

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (8)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (9)$$

Apesar dos dois modelos descritos serem limitados, por apenas considerarem o efeito de fator macroscópico na velocidade de adsorção, são enormemente utilizados na descrição de uma grande variedade de sistemas, dado a sua simplicidade e não serem dependentes das condições iniciais e fronteira. No entanto, existem outras variáveis que podem afetar o processo de adsorção, nomeadamente o pH, a natureza e tamanho do adsorvente e a relaxação macromolecular.²¹⁷

As equações anteriormente descritas podem ser utilizadas para ajustar os dados experimentais obtidos de equilíbrio e cinética de adsorção. No entanto, é necessário avaliar qual dos modelos é o mais representativo, ou seja, o que melhor relaciona os resultados obtidos experimentalmente. Assim, a escolha do melhor ajuste poderá ser feita através do coeficiente de determinação (R^2) e do critério de informação de Akaike (AIC). O primeiro informa que quanto mais próximo da unidade for, maior a qualidade de ajuste do modelo aos dados. Por sua vez, o AIC, calculado pela equação (10), permite estimar o erro da previsão, pelo que quanto menor o seu valor, maior será a qualidade relativa do modelo estatístico para um determinado conjunto de dados.

$$AIC = n \log\left(\frac{s^2}{n}\right) + 2K \quad (10)$$

Na equação (10), s^2 é a soma de quadrados residual, n é o número de pontos experimentais e K corresponde ao número de parâmetros do modelo.²²²

1.8. Âmbito e perfil da tese

Neste projeto científico procedeu-se ao desenvolvimento de várias metodologias sintéticas para a síntese de polímeros orgânicos porosos amorfos (POPs), constituídos por unidades heteroaromáticas de triazina, utilizando melamina e diferentes aldeídos como monómeros, com o objetivo de introduzir grupos reativos diversificados capazes de interagir com diferentes substratos, para aplicação em catálise heterogénea, ou de sequestrar múltiplos adsorvatos numa perspetiva de descontaminação de águas. A escolha dos blocos de construção em conjunto com abordagens de modificação pós-sintética permitiram igualmente uma otimização das propriedades físicas e químicas das estruturas poliméricas finais, particularmente para o uso em catálise.

Nos capítulos seguintes encontram-se descritos os métodos de síntese e a caracterização dos diferentes POPs preparados, assim como os estudos de avaliação da atividade catalítica dos polímeros em reações de Henry. Simultaneamente, o desempenho geral dos polímeros na adsorção de substâncias inorgânicas e orgânicas de soluções aquosas e de outros meios foi também testada.

Capítulo 2

2. Síntese de POPs

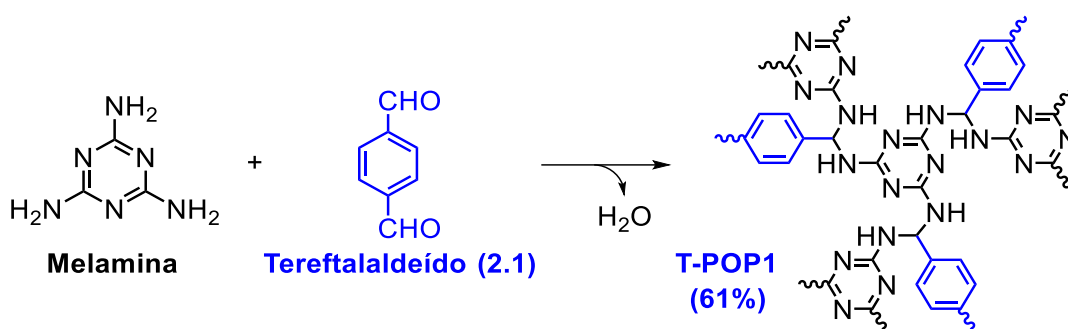
Os procedimentos sintéticos implementados para a preparação dos vários POFs amorfos (POPs) ao longo deste projeto foram adaptados das metodologias publicadas por Schwab *et al.*⁵¹, Wei *et al.*²²³ e Mu *et al.*²²⁴. Nesses trabalhos encontram-se descritas diferentes estratégias para a síntese de POFs, assente na química de bases de Schiff, que foram usadas como ponto de partida no estudo do efeito de diferentes métodos e condições sintéticas, com o objetivo de estabelecer a metodologia mais adequada para a preparação de polímeros da mesma tipologia, a partir da reação de condensação entre melamina e dialdeídos não funcionalizados e funcionalizados. Os polímeros reportados apresentam estruturas poliporosas tridimensionais com características e propriedades promissoras, entre as quais excelente estabilidade térmica, em condições húmidas e em meios ácidos e básicos, que se esperam reproduzíveis nos POPs que se pretendem sintetizar, de modo a torná-los promissores para aplicação em catálise e adsorção. Para construir POPs inovadores foram igualmente preparados dialdeídos funcionalizados apenas com um grupo hidroxilo ou com um grupo hidroxilo e carboxilo, cuja síntese foi avaliada por duas abordagens sintéticas distintas de diformilação de derivados do fenol: 1) através da reação de Duff^{225,226} com hexametilenotetramina (HMTA) e ácido trifluoroacético (TFA); e 2) usando acetato de formamidina (FA) e anidrido acético (Ac₂O)²²⁷.

Usada como base de construção de POPs neste projeto, a melamina é um composto heteroaromático de 1,3,5-triazina substituído com grupos amina primários nas posições 2, 4 e 6. Trata-se de uma molécula barata e facilmente disponível, possuindo um elevado teor em azoto (66% em massa), o que a torna vantajosa para a síntese de materiais porosos ricos em átomos de azoto, inclusive POFs poliamina à base de anéis de triazina, que podem ser sintetizados por reação de melamina com dialdeídos ou trialdeídos (serão genericamente designados T-POPs ao longo da monografia, por tenderem a possuir uma estrutura amorfa). Nos polímeros descritos, os átomos de azoto encontram-se envolvidos em ligações azometino ($C = N$) no anel de triazina ou na forma de grupos amina secundários livres ($-NH - C(R) - NH -$).⁷³ O teor em azoto excecionalmente elevado mostra-se, então, particularmente benéfico para a interação com gases e moléculas polares²²⁸ e para a estabilização de catiões metálicos^{74,229}, o que torna os polímeros baseados em melamina aplicáveis no armazenamento e separação de gases, bem como na adsorção de outros analitos e espécies metálicas. Adicionalmente, dado os átomos de azoto possuírem um par de eletrões não ligante, constituem bases de Lewis, sendo sítios catalíticos úteis para aplicação em catálise básica de diversas reações em fase heterogénea.⁷² Como resultado, a síntese deste tipo de materiais N-enriquecidos com grupos amina e imina tem recebido enorme atenção nos últimos anos.

2.1. Síntese de T-POP1

A designação de T-POP1 é atribuída à rede polimérica aminal construída a partir de melamina e tereftaldeído (2.1), ambos monómeros comercialmente disponíveis. A melamina por ser uma triamina apresenta geometria triangular plana, pertencendo ao grupo pontual de simetria C_3 , enquanto o tereftaldeído é um dialdeído linear classificado como um bloco de construção C_2 .

Para proceder à síntese do polímero T-POP1 (esquema 2.1), diferentes métodos sintéticos foram avaliados utilizando os monómeros suprarreferidos na proporção triamina:dialdeído 2:3 (mol/mol). A tabela 2.1 apresenta as condições reacionais usadas e os respetivos rendimentos obtidos pelo método convencional (Δ), por irradiação de micro-ondas (MW) e mecanoquímica (\otimes).



Esquema 2.1. Reação de policondensação entre a melamina e o tereftaldeído para formar o T-POP1.

Tabela 2.1. Resumo das condições de reação utilizadas para promover a síntese do T-POP1.

Entrada	Meio reacional	<i>t</i> / h	<i>T</i> / °C	Método	η / % ^d
1 ^a	Mesitileno:dioxano:CH ₃ COOH 3 M (3:3:1)	1	100	MW	-
2 ^a	DMSO	2	100	MW	-
3 ^{a,c}	DMSO	1	180	MW	37
4 ^b	DMSO + CH ₃ COOH 3 M (8:3)	48	140	Δ	61
5 ^{a,c}	DMSO + CH ₃ COOH 3 M (8:3)	2	140	MW	34
6 ^b	-	2	-	\otimes	-
7 ^b	DMSO + CH ₃ COOH 3 M (8:3)	4	-	\otimes	-
8 ^b	CH ₃ COOH 3 M	4	-	\otimes	-

Melamina e tereftaldeído: ^a0,61 mmol e 0,92 mmol; ^b3,05 mmol e 4,58 mmol, respetivamente.

^cPrecipitação do produto com acetona.

^dDeterminado a partir das massas dos reagentes e do produto.

Tendo por base o procedimento experimental usado na síntese do polímero TpPa-COF que utiliza como monómeros 2,4,6-tri-hidroxibenzeno-1,3,5-tricarbaldeído e benzeno-1,4-diamina na proporção molar 2:3, testaram-se diferentes condições para a síntese de T-POP1 através de aquecimento por micro-ondas: i) a 100 °C sob agitação durante 1 hora, utilizando uma mistura de solventes mesitileno:dioxano:ácido acético 3 M, transpondo diretamente as condições sintéticas reportadas para a preparação do TpPa-COF²²³ (tabela 2.1, entrada 1); ii) a 100 °C durante 1 e 2 horas e sob agitação, utilizando DMSO como solvente⁵¹ (tabela 2.1, entrada 2); e iii) aumentando a temperatura para 180 °C utilizando também DMSO (tabela 2.1, entrada 3). Em nenhum dos ensaios

houve formação de precipitado, pelo que a reação de policondensação não ocorreu na extensão esperada. Apesar disso, a mistura reacional em iii) apresentava turbidez, indicando algum grau de polimerização, promovido pelo aumento de temperatura, com formação, não de POP, mas de oligómeros ou polímeros de baixo peso molecular. Em geral, essas espécies permanecem solúveis na mistura de solventes, podendo alguns dos oligómeros conter três monómeros melamina e duas unidades tereftalaldeído (figura 2.1), dado a baixa reatividade da melamina monossubstituída comprometer a formação de estruturas de maiores dimensões.²³⁰ Assim, apesar de se promover a síntese do polímero T-POP1 via micro-ondas, muitas das metodologias necessitam de uma precipitação posterior (por exemplo, com acetona)⁷⁴ para obter o polímero, o que pode evidenciar um grau de reticulação insuficiente, pelo que as condições de irradiação por micro-ondas, em geral, não constituíram as estratégias mais vantajosas.

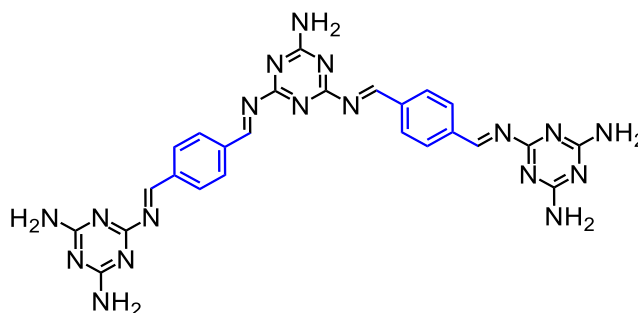


Figura 2.1. Oligómero resultante da reação de três monómeros de melamina e duas unidades tereftalaldeído.

Como as condições experimentais de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas não originaram polímero em grande extensão, testou-se a síntese solvotérmica convencional, dissolvendo os monómeros em DMSO e ácido acético 3 M, funcionando este último como catalisador. A reação ocorreu com controlo de temperatura, a 140 °C, e sob agitação magnética durante 48 horas, tendo-se observado a formação de um precipitado. Findo o tempo de reação e após arrefecimento, o produto precipitado foi filtrado e lavado.²²⁴ Obteve-se um composto na forma de pó branco, correspondente ao T-POP1, cuja estrutura está representada no esquema 2.1, com um rendimento (η) de 61%, calculado a partir das massas dos reagentes e do produto (tabela 2.1, entrada 4).

Tentou-se ainda a redução do tempo de reação para 2 horas transpondo as condições de sucesso utilizadas na síntese solvotérmica convencional para aquecimento por micro-ondas (tabela 2.1, entrada 5), contudo, mais uma vez não ocorreu precipitação do produto de reação.

Para avaliar a possibilidade de otimizar a síntese do T-POP1 recorreu-se à mecanoquímica (tabela 2.1, entradas 6 – 8), por se tratar de uma abordagem realizada maioritariamente com os componentes em fase sólida, permitindo minimizar a utilização de solventes. No entanto, a evolução da reação foi seguida pelo teste de solubilidade em DMSO, no qual os monómeros (melamina e tereftalaldeído) são solúveis, mas o polímero não. Desta forma, começou por se realizar a moagem de melamina e tereftalaldeído por 2 horas, na ausência de solventes, ao fim das quais se verificou total solubilidade da mistura reacional em DMSO, pelo que não ocorreu reticulação.

Capítulo 2. Síntese de POPs

Seguidamente, utilizando as mesmas quantidades de monómeros, procedeu-se à moagem assistida por líquido, utilizando pequenas quantidades de DMSO e ácido acético 3 M, num procedimento com a duração total de 4 horas, mas que não teve o desfecho pretendido, dado a mistura sujeita a moagem se apresentar sempre solúvel em DMSO. Finalmente, numa última tentativa de síntese de polímero por ação mecânica, usaram-se simultaneamente melamina e tereftalaldeído como monómeros e adicionaram-se quantidades crescentes de ácido acético 3 M, no início e após cada hora de moagem até um tempo total de 4 horas. Sujeitou-se uma pequena quantidade da mistura reacional ao teste de solubilidade em DMSO, antes de cada nova adição de ácido acético e no final da moagem, observando-se que a mistura permaneceu solúvel, pelo que não se verificou ocorrência de reação. A mesma conclusão foi retirada pela comparação entre os espetros de infravermelho da mistura reacional ao longo do tempo e dos monómeros e do T-POP1 obtido convencionalmente (figura 3.1).

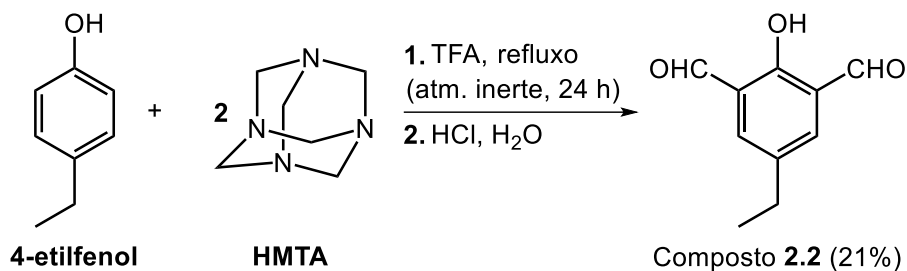
Uma vez que apenas na síntese solvotérmica convencional ocorreu formação do T-POP1, este mostra ser o método mais vantajoso. Por sua vez, nas sínteses solvotérmicas assistidas por micro-ondas procedeu-se à precipitação do produto com acetona, tendo-se obtido quantidades diminutas do mesmo, enquanto por mecanoquímica não se observou a formação de qualquer produto de reação.

No esquema 2.1 está representada a estrutura do T-POP1, um polímero rico em azoto e baseado na química de bases de Schiff, formado por policondensação de melamina com tereftalaldeído. O mecanismo que leva à formação de uma base de Schiff, subclasse de iminas nas quais existe um grupo orgânico ligado ao átomo de azoto envolvido na ligação imina, envolve passos bem conhecidos e reversíveis (adição nucleofílica do grupo amina ao grupo carbonilo com formação de um intermediário hemiaminal, seguido de desidratação) e, portanto, a natureza dinâmica de formação da ligação imina é essencial para a construção de estruturas moleculares complexas. Assim, apesar de haver sempre formação de ligação imina entre a melamina e o tereftalaldeído na síntese do T-POP1, a posterior reação com outro grupo amina primário da melamina origina aminas substituídas ($-\text{NH} - \text{C}(\text{R}) - \text{NH} -$) razão pela qual não existem ligações imina na estrutura final do polímero, daí não ser atribuída a designação de rede de base de Schiff (SNW). Contudo, não há consenso se se pode classificar este polímero como COF ou apenas como rede polimérica microporosa à base de melamina.^{51,231} Regra geral, trata-se de um polímero reticulado poroso e amorfo (POP) com estrutura similar à resina de melamina-formaldeído e a formação de intermediários poli-hidroxilo (hemiaminal) torna-o mais solúvel nomeadamente em água, sendo a sua reticulação possível a altas temperaturas.²³²

2.2. Síntese de T-POP2

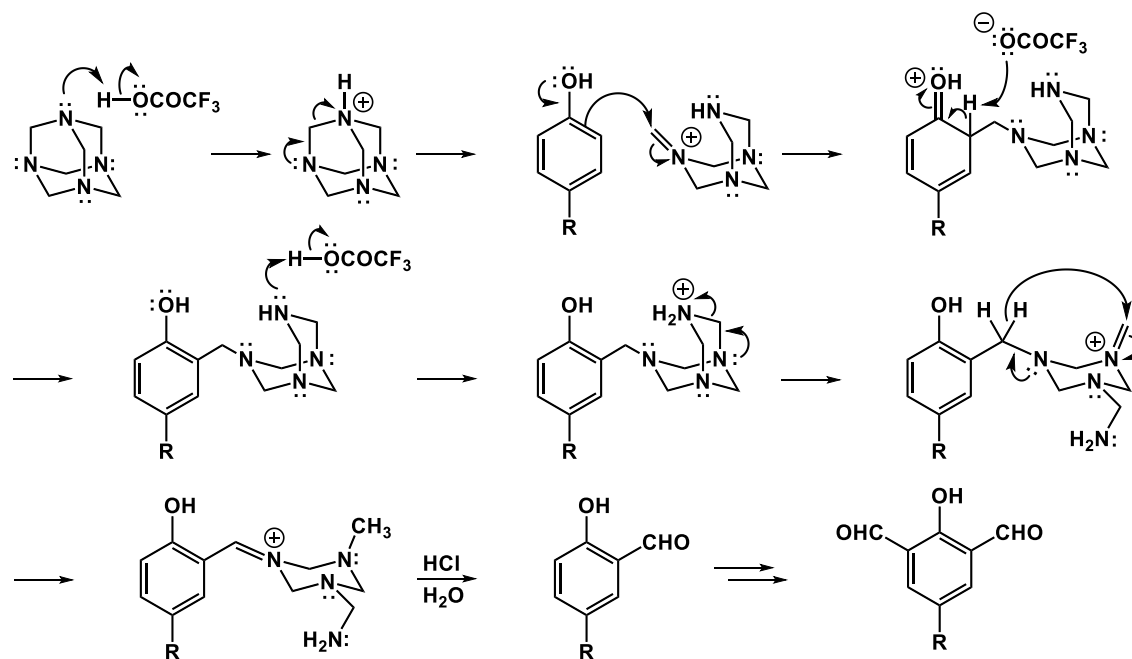
O tamanho dos poros e a modificação dos polímeros são fatores importantes para modelar as propriedades dos POPs, visando uma determinada aplicação. Com vista a obter POPs dotados de novas funcionalidades, para além de grupos azotados, procedeu-se à síntese do monómero 4-etil-2,6-diformilfenol (**2.2**), um dialdeído classificado como C₂, contendo um grupo hidroxilo e etilo.

Para sintetizar o aldeído **2.2**, partiu-se de hexametilenotetramina (HMTA) e 4-etilfenol aos quais se adicionou TFA numa primeira etapa e, posteriormente, verteu-se a mistura para HCl 4 M. Consequentemente, o isolamento para obter o produto puro envolveu passos de extração (com diclorometano, HCl, água destilada e solução saturada de NaCl), de secagem, filtração, evaporação e recristalização em ciclo-hexano, após os quais se obteve o sólido fino de cor amarela pretendido, com um rendimento de 21%. O esquema 2.2 traduz o processo sintético descrito, que consistiu na diformilação aromática do 4-etilfenol nas posições *ortho* face ao grupo hidroxilo (reação de Duff).



Esquema 2.2. Processo sintético para a obtenção do dialdeído 4-etil-2,6-diformilfenol (composto **2.2**).

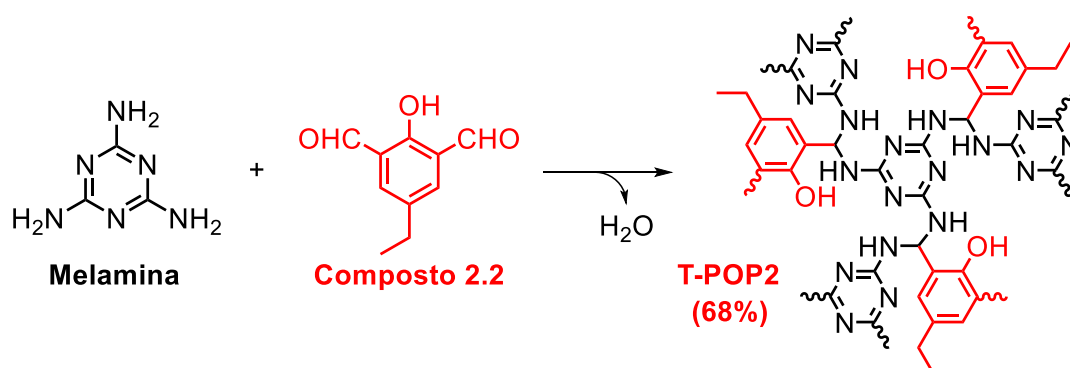
No esquema 2.3 é visível o mecanismo proposto para a formilação de Duff, que constitui uma estratégia para a preparação de aldeídos aromáticos como blocos de construção úteis na área da química sintética e de materiais. Na presença de um meio ácido, a HMTA é protonada originando subsequentemente um intermediário imínio, carregado positivamente, o qual sofre rapidamente o ataque nucleofílico de um anel aromático fortemente ativado pela presença de grupos dadores de elétrons, como grupos hidroxilo, culminando na introdução de grupo(s) formilo na(s) sua(s) posição(ões) *ortho*, após hidrólise do intermediário imínio, auxiliada por um ambiente aquoso ácido.



Esquema 2.3. Mecanismo proposto para a reação de Duff.

Capítulo 2. Síntese de POPs

O dialdeído **2.2** previamente obtido foi utilizado como composto de partida para a síntese de um novo POP de estrutura aminal, designado T-POP2, por reação de policondensação com melamina, na razão molar 2:3 (melamina:dialdeído). O caminho utilizado para a sua obtenção foi a síntese solvotérmica convencional numa mistura de DMSO e ácido acético 3 M, promovida com controlo de temperatura a 140 °C e sob agitação durante 72 horas. Estas tratam-se das condições experimentais otimizadas para a preparação do T-POP1, que foram transpostas para síntese do derivado polimérico T-POP2 (esquema 2.4), dado apenas ter ocorrido precipitação natural e imediata do primeiro polímero implementando esta estratégia (tabela 2.1, entrada 4).



Esquema 2.4. Reação de policondensação entre a melamina e o 4-etil-2,6-diformilfenol (monómero **2.2**) para formar o T-POP2.

Para assegurar a polimerização e reticulação em extensão apropriada, alargou-se o tempo de reação de 48 horas (promovidas na síntese do T-POP1) para 72 horas e, após esse período, o produto precipitado foi filtrado e lavado de forma idêntica ao T-POP1. Obteve-se, assim, um sólido correspondente ao T-POP2, na forma de um pó bege, com um rendimento de 68%, calculado a partir das massas dos reagentes e produto.

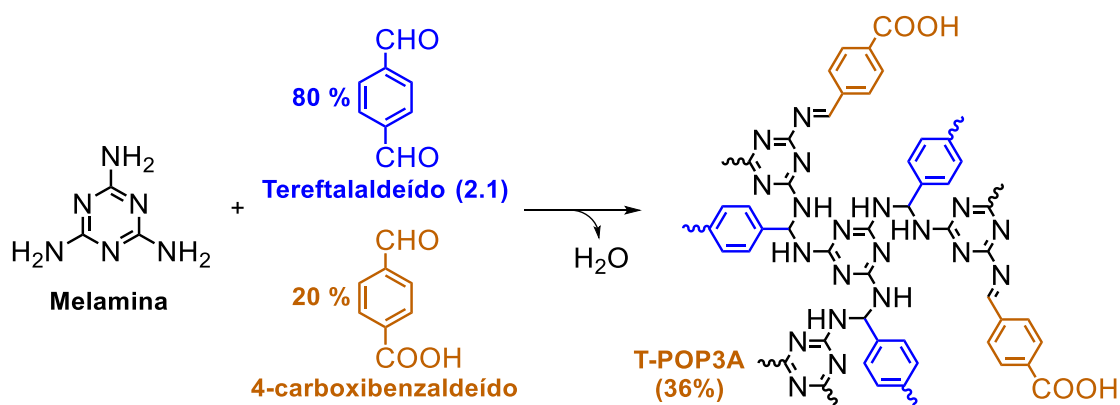
2.3. Síntese de T-POP3

O terceiro objetivo sintético baseou-se na preparação de um POP dotado de grupos atratores de elétrons, nomeadamente grupos carboxilo (–COOH) ou sulfónicos (–SO₃H). Devido à facilidade de desprotonação destes grupos, é possível por tratamento básico obter um polímero com cargas negativas, que apresentará maior potencial de interação eletrostática com espécies catiónicas.

A obtenção de um T-POP com tais características mostrou-se um desafio do ponto de vista sintético tendo sido promovidas cinco estratégias reacionais distintas até culminar na sua formação.

A primeira estratégia utilizada baseou-se numa reação efetuada numa única etapa utilizando melamina e uma mistura de aldeídos (tereftalaldeído e 4-carboxibenzaldeído) numa proporção triamina:(mistura de aldeídos) 2:3 (mol/mol). No total dos 3 equivalentes correspondentes aos aldeídos, utilizou-se 80% do dialdeído não funcionalizado (tereftalaldeído), e 20% do monoaldeído

carboxilado (4-carboxibenzaldeído). Ao conjunto dos três compostos de partida foi adicionada a mistura de solventes DMSO e ácido acético 3 M e a mistura final foi sujeita às mesmas condições sintéticas convencionais usadas na síntese do T-POP2. O objetivo deste procedimento passou por utilizar uma pequena quantidade de 4-carboxibenzaldeído para formar uma imina por reação entre o grupo formilo desse monoaldeído e um grupo amina primário de uma estreita porção de monómeros melamina, permitindo a introdução de grupos carboxilo no POP, uma vez que a polimerização e reticulação continuariam a ser possíveis envolvendo a melamina em excesso, a fração de melamina reagida (maioritariamente monossubstituída e com dois grupos amina primários livres e reativos) e o tereftalaldeído (esquema 2.5). O POP com grupos carboxilo, designado T-POP3A, foi obtido com um rendimento mássico de 36%, que se mostra bastante inferior aos alcançados para o T-POP1 e T-POP2, dado ter ocorrido uma incorporação insignificante do monoaldeído. Esta conclusão foi possível, por análise do espectro de infravermelho do T-POP3A (figura 3.4), através do pico de elongação da ligação C = O do grupo carboxilo, que é característico do 4-carboxibenzaldeído, e que aparece apenas como um pequeno ombro. Excetuando essa ténue diferença, o espectro do produto é totalmente sobreponível com o espectro de infravermelho de referência do T-POP1, demonstrando, assim, o insucesso prático desta metodologia.



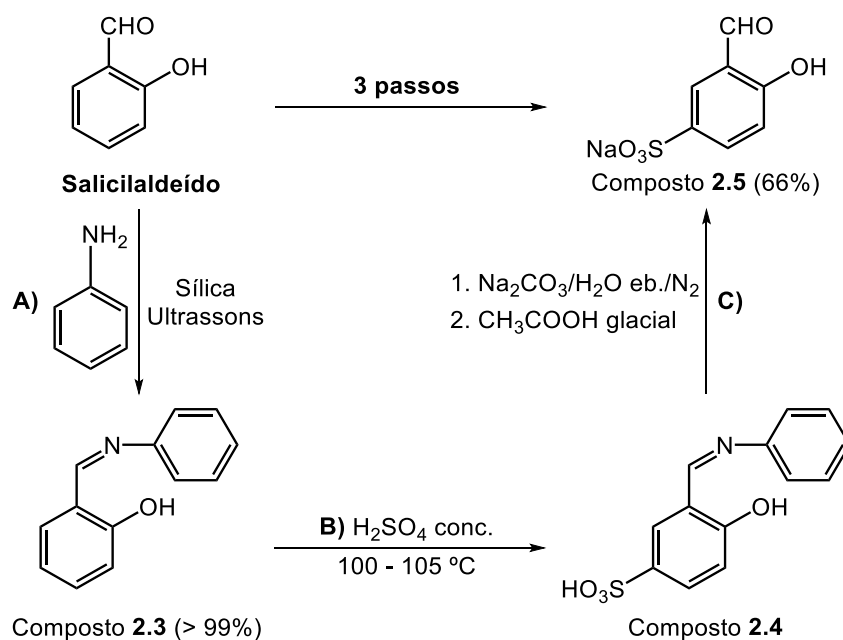
Esquema 2.5. Reação de policondensação entre a melamina e uma mistura de tereftalaldeído e 4-carboxibenzaldeído para formar o T-POP3A.

A segunda abordagem foi realizada por um processo idêntico ao efetuado para o T-POP3A, no entanto, utilizou-se 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio (composto 2.5) como monoaldeído com um grupo sulfonato, em substituição do 4-carboxibenzaldeído, com o objetivo de sintetizar um POP designado T-POP3B, dado por princípio, o reagente 2.5 apresentar o átomo de carbono do grupo formilo mais eletrofílico e, como tal, mais ativado para sofrer o ataque nucleofílico dos grupos amina primários da melamina, levando ao favorecimento da formação de uma imina. Essa maior reatividade do grupo carbonilo decorre da envolvimento do seu átomo de oxigénio numa ponte de hidrogénio interna com o grupo hidroxilo situado em posição *orto* no anel aromático.

Para efetuar este segundo método, teve que se proceder previamente à preparação do salicilaldeído sulfonado 2.5, por meio da via sintética de três passos ilustrada no esquema 2.6, e que

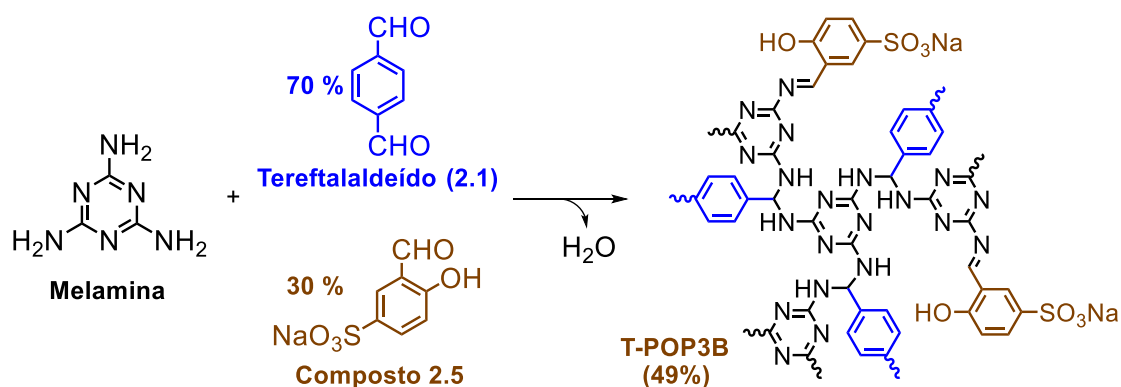
Capítulo 2. Síntese de POPs

consistiu em: A) proteção do grupo formilo do salicilaldeído na forma de imina por reação com anilina (numa relação estequiométrica 1:1) promovida em meio etanólico por ação sonoquímica, utilizando sílica simultaneamente como catalisador ácido e agente capaz de absorver a água formada no decorrer da reação, assegurando a sua evolução no sentido direto, o que permitiu a obtenção de salicilidenoanilina (produto **2.3**), com um rendimento $> 99\%$;^{233,234} B) reação de sulfonação com ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado em refluxo para a preparação do composto **2.4** (ácido 4-hidroxi-3-((fenilimino)metil)benzenossulfónico), tendo-se, no entanto, obtido o sólido amarelado desejado numa mistura de produtos com um rendimento próximo de 39% .²³⁴ Apesar de tudo, verificou-se que a entrada do grupo sulfónico ocorreu em posição *para* face ao grupo hidroxilo (ativador) e *meta* relativamente à função imina (desativadora). Finalmente no passo C) ocorreu simultaneamente a desproteção com recuperação do grupo formilo e a desprotonação do grupo sulfónico originando o respetivo sal de sódio, por meio de uma reação de hidrólise básica promovida por carbonato de sódio (Na_2CO_3) em refluxo de água e passagem contínua de azoto, seguido de adição de ácido acético glacial. Neste processo adicionou-se Na_2CO_3 em pequenas quantidades até cessar a evolução de CO_2 , ou seja, até a mistura reacional parar de borbulhar. O fluxo de azoto foi importante para permitir a remoção da anilina, num processo que ocorreu aproximadamente durante 2 horas até o vapor de água libertado deixar de apresentar resposta alcalina ao papel indicador de pH.²³⁵ Contudo, para que tal fluxo fosse possível, a transformação foi realizada em sistema aberto, razão pela qual a água quente teve que ser restabelecida consoante necessário.²³⁴ A adição de ácido acético glacial, gota a gota, após o arrefecimento da solução até se atingir um valor de pH próximo de 5, possibilitou apenas a protonação do grupo hidroxilo.²³⁶ O rendimento desta última etapa da reação, que permitiu obter o composto puro bege amarelado **2.5**, foi de 66% .



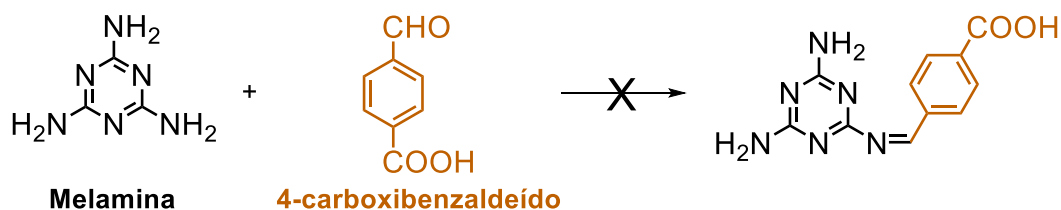
Esquema 2.6. Procedimento sintético para a preparação do 3-formil-4-hidroxi-benzenossulfonato de sódio (composto **2.5**).

Uma vez obtido o composto com o grupo sulfonato **2.5**, testou-se a síntese de T-POP3B por reação de policondensação envolvendo melamina e uma mistura de tereftaldeído e do sólido **2.5** como aldeídos. A razão molar melamina:aldeídos foi 2:3 e no total da quantidade química de aldeídos, 70% correspondeu ao tereftaldeído e 30% ao monoaldeído **2.5**, tendo-se aumentado a quantidade química de monoaldeído face à primeira estratégia numa tentativa de maximizar a reação de formação de imina para a funcionalização com grupos sulfonato, sem comprometer o crescimento de polímero. A mistura reacional, dissolvida em DMSO e ácido acético 3 M, foi sujeita a aquecimento convencional a 140 °C durante 72 horas, tendo-se, no final do processo, após filtração e lavagem de forma idêntica ao T-POP1, obtido o T-POP3B com um rendimento de 49%, calculado a partir da massa dos reagentes e do produto. Quando realizado o espectro de infravermelho do polímero T-POP3B observou-se total semelhança com o espectro de infravermelho do T-POP1 (figura 3.4), não apresentando quaisquer picos de vibrações características do composto **2.5**, demonstrando a ineficiência da reação representada no esquema 2.7 e, como tal, da incorporação de grupos sulfonato no polímero, o que explica, mais uma vez, o baixo valor de rendimento mássico obtido.



Esquema 2.7. Reação de policondensação entre a melamina e uma mistura de tereftaldeído e 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio (composto **2.5**) para formar o T-POP3B.

O terceiro procedimento investigado na tentativa de preparar um T-POP3 dotado de grupos atratores de elétrons facilmente desprotonáveis envolveu a subdivisão dos processos descritos nos esquemas 2.5 e 2.7 em duas etapas, uma vez que a síntese num único passo utilizando a mistura melamina + dialdeído + monoaldeído se mostrou ineficiente para a introdução do monoaldeído funcionalizado no polímero. O objetivo seria primeiramente reagir a melamina com o monoaldeído 4-carboxibenzaldeído numa relação estequiométrica 1:1 (esquema 2.8) e, por reação de formação de imina, obter a melamina monossubstituída como um monómero diamina funcionalizado com o grupo carboxilo. Seguidamente, tirando partido dos dois grupos amina primários livres nesse monómero diamina proceder-se-ia à reação de polimerização e reticulação com o tereftaldeído, de modo a obter um POP com grupos carboxilo de estrutura semelhante à do T-POP3A. No entanto, o primeiro passo desta estratégia foi testado, fazendo reagir melamina com 4-carboxibenzaldeído em DMSO e utilizando ácido acético 3 M como catalisador, numa transformação promovida por irradiação de micro-ondas a 150 °C durante 15 minutos, mas que não teve o desfecho pretendido.

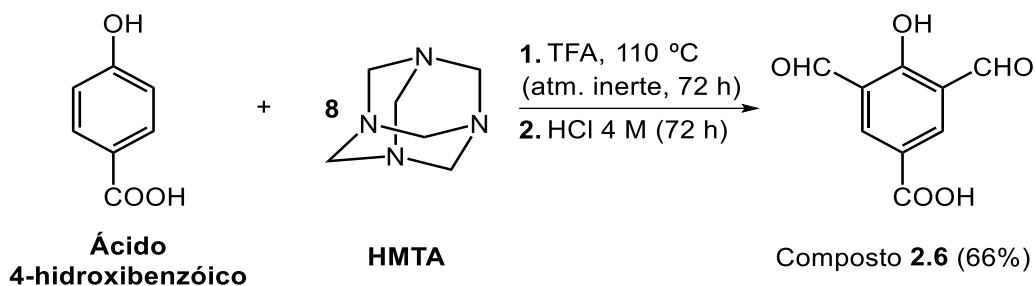


Esquema 2.8. Reação de base de Schiff entre a melamina e o 4-carboxibenzaldeído numa estequiometria 1:1 para formar melamina monossustituída funcionalizada com um grupo carboxilo.

Como nenhuma das abordagens descritas anteriormente para a síntese de T-POP3 foi bem-sucedida, concluiu-se que a utilização de um monoaldeído com a funcionalidade de interesse para reagir com a melamina e levar à introdução de grupos carboxilo ou sulfonato no polímero não parece ser uma estratégia promissora. Assim, a solução encontrada para contornar o problema passou por preparar um dialdeído funcionalizado com um grupo carboxilo para reagir diretamente com a melamina e formar um POP, de forma análoga ao sucedido na síntese dos T-POP1 e T-POP2.

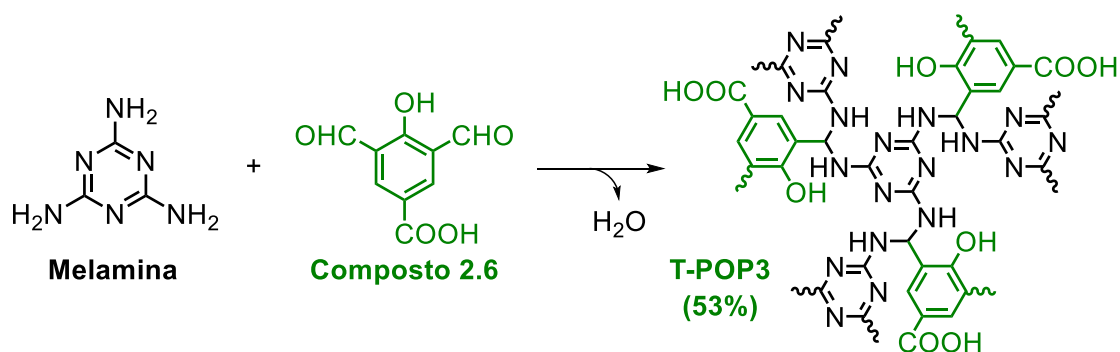
Para tal, selecionou-se o ácido 4-hidroxibenzóico como um derivado carboxilado do fenol com o objetivo de promover a sua diformilação. Numa tentativa de melhorar a estratégia de Duff tradicionalmente usada para a introdução de grupos aldeído, promoveu-se a formilação do ácido 4-hidroxibenzóico pelo método do FA (acetato de formamida) e Ac_2O , uma vez a primeira reação se mostrar mais desvantajosa por envolver condições mais severas e a formação de produtos secundários em grande extensão, o que complica a purificação do composto, reduzindo os rendimentos. Assim, nesta nova e quarta abordagem começou por se agitar 8 equivalentes de FA e 16 equivalentes de Ac_2O em 1,4-dioxano a 100 °C até completa solubilização do FA; seguidamente, adicionou-se 1 equivalente de ácido 4-hidroxibenzóico e a reação foi deixada em refluxo durante 48 horas. Findo o tempo de reação, evaporou-se sob pressão reduzida a mistura reacional, seguindo-se a agitação do resíduo em água a 60 °C e, posteriormente, em HCl 4 M, para promover a precipitação do ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico (composto **2.6**). No entanto, observou-se que a adaptação deste novo método de formilação ao ácido 4-hidroxibenzóico conduziu a uma mistura dos produtos mono- e di-formilados com um rendimento bastante baixo (< 10%), pelo que não se alcançou o desfecho pretendido.

Como alternativa, procedeu-se, então, à síntese do monómero **2.6** pela reação de Duff usando HMTA e ácido 4-hidroxibenzóico dissolvidos em TFA numa metodologia que ocorreu sob agitação magnética e atmosfera inerte, a 110 °C durante 72 horas, como retratado no esquema 2.9. Ao fim desse período, a obtenção do produto **2.6** na forma pura foi conseguida por precipitação em HCl 4 M, ao longo de 72 horas, seguido de filtração e lavagem com água destilada. Deste modo, obteve-se através desta quinta e última abordagem o dialdeído funcionalizado com o grupo carboxilo pretendido (**2.6**).²²⁶ O rendimento da transformação química foi de 66% e no final recolheu-se um sólido amarelo coincidente com o dialdeído **2.6** (conforme comprovado por espectroscopia de ressonância magnética nuclear protónica – $^1\text{H-RMN}$), pertencente ao grupo pontual de simetria C_2 .



Esquema 2.9. Processo sintético de preparação do dialdeído ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico (composto 2.6).

Após a síntese do monômero **2.6**, preparou-se o T-POP3 por policondensação entre a melamina e o dialdeído recém-preparado na proporção molar 2:3, utilizando as mesmas condições sintéticas implementadas para a síntese dos T-POP1 e T-POP2, num processo que ocorreu durante 48 horas e que se encontra representado no esquema 2.10. Depois da filtração e lavagem da mistura reacional de forma análoga à realizada para os polímeros anteriores, obteve-se o T-POP3 na forma de um pó amarelado com um rendimento de 53%, calculado a partir das massas dos reagentes e do produto.



Esquema 2.10. Reação de policondensação entre a melamina e o ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico (monômero 2.6) para formar o T-POP3.

2.4. Metação pós-sintética de POPs

Para ajustar as propriedades dos polímeros com vista à sua utilização em catálise, os T-POP1 e T-POP2 foram igualmente modificados com Cu(II), por reação com acetato de cobre(II) mono-hidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), permitindo a construção dos derivados poliméricos Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 , que foram utilizados como catalisadores heterogêneos.

Genericamente, foram utilizadas duas abordagens distintas para a metação pós-sintética dos polímeros previamente sintetizados, o que é possível devido à presença de átomos de azoto (T-POP1) e átomos de azoto e grupos hidroxilo (T-POP2) na estrutura dos polímeros, que os tornam capazes de coordenar com o centro metálico de cobre. A primeira metodologia consistiu em sujeitar os POPs a uma solução de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0,20 mmol) em 60 mL de etanol à temperatura ambiente

Capítulo 2. Síntese de POPs

durante 24 horas²³⁷, tendo sido incorporadas quantidades máximas de Cu(II) de (51 ± 1) mg g⁻¹ e (49 ± 1) mg g⁻¹, respetivamente, no T-POP1 e no T-POP2. Na segunda estratégia, quantidades idênticas dos POPs foram agitadas em refluxo a 60 °C por 24 horas numa solução de Cu(OAc)₂ · H₂O (0,80 mmol) em 60 mL de metanol. Obtiveram-se capacidades de adsorção de Cu(II) iguais a (217 ± 10) mg g⁻¹ para o T-POP1 e (178 ± 10) mg g⁻¹ para o T-POP2. Foi possível constatar, então, que as últimas condições descritas permitiram uma maior incorporação de Cu(II) nos polímeros devido à maior concentração da solução de Cu(II) utilizada e a uma maior temperatura de reação.

Em resumo, começou por se sintetizar um polímero poroso de estrutura aminal e à base de anéis de triazina, designado T-POP1, por condensação de dois monómeros comercialmente disponíveis – a melamina e o tereftalaldeído. Seguidamente foram preparados dois dialdeídos funcionalizados, derivados do isoftalaldeído, o 4-etil-2,6-diformilfenol e o ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico, pelo método de diformilação de Duff, que possibilitaram a construção de dois polímeros inovadores de estrutura idêntica por condensação com melamina – respetivamente, o T-POP2 também funcionalizado com grupos hidroxilo e etilo, e o T-POP3 possuindo, para além do elevado teor em azoto, grupos hidroxilo e carboxilo. Foram ainda testadas outras condições para a síntese de polímeros distintos, mas sem o sucesso desejado. Adicionalmente, os T-POP1 e T-POP2 foram sujeitos a metalação pós-sintética, permitindo a conseqüente obtenção dos respetivos complexos de Cu(II), por reação com Cu(OAc)₂ · H₂O, designados Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, e que serão essenciais na aplicação em catálise. No capítulo 3 será apresentada a caracterização de todos os monómeros e polímeros descritos anteriormente.

Capítulo 3

3. Caracterização de POPs

Os POPs sintetizados por condensação entre a melamina e diferentes dialdeídos apresentam uma estrutura polimérica amorfa, pelo que serão classificados como polímeros orgânicos porosos (POPs). A ausência de planos de reflexão característicos de uma rede cristalina neste tipo de POPs encontra-se largamente corroborada na literatura, dado apenas ocorrer uma banda alargada centrada a $2\theta \cong 20^\circ$ nos difratogramas de raios X de pó dos compostos. Adicionalmente, a técnica de difração de raios X tem sido também usada como ferramenta de suporte para assegurar a completa formação dos polímeros, desprovidos de impurezas monoméricas.⁷²

Considerando a natureza amorfa dos T-POPs sintetizados, procedeu-se à caracterização dos mesmos utilizando um conjunto de técnicas analíticas, com o objetivo de adquirir informação acerca da sua composição química, estabilidade térmica, distribuição de tamanhos de partículas, propriedades morfológicas, porosas e superficiais. Como tal, neste capítulo encontram-se detalhados os resultados obtidos e as conclusões retiradas para os vários materiais após análise por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), termogravimetria (TGA), potenciometria, sorção de azoto (área superficial e porosimetria), dispersão dinâmica de luz (DLS), potencial zeta e microscopia eletrónica de varrimento (SEM).

3.1. Espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) na região do IV médio ($4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$) permite concluir sobre transições entre modos de vibração fundamentais, devido à interação entre amostras e radiação eletromagnética nesta gama espectral. Através desta técnica espectroscópica é possível efetuar análise qualitativa pela obtenção de grande conteúdo de informação e possibilidade de atribuição de bandas de absorção características a certos grupos funcionais presentes nas moléculas. Deste modo, no âmbito deste projeto, recorreu-se à técnica de FTIR-ATR de modo a caracterizar as estruturas poliméricas sintetizadas, nomeadamente no que diz respeito ao aparecimento de novos grupos funcionais e à formação de novas ligações por reação entre os monómeros, razão pela qual se procedeu à comparação dos espectros dos T-POPs com os espectros dos respetivos monómeros.

Por forma a inferir acerca da estrutura química do T-POP1, obtido por reação entre a melamina e tereftalaldeído (2.1), procedeu-se à análise dos espectros de infravermelho dos três compostos (figura 3.1). Foi, ainda, caracterizada a mistura reacional de melamina + tereftalaldeído,

na razão molar de 2:3, durante o processo de moagem assistida por líquido, em particular pela adição de pequenas quantidades de ácido acético 3 M.

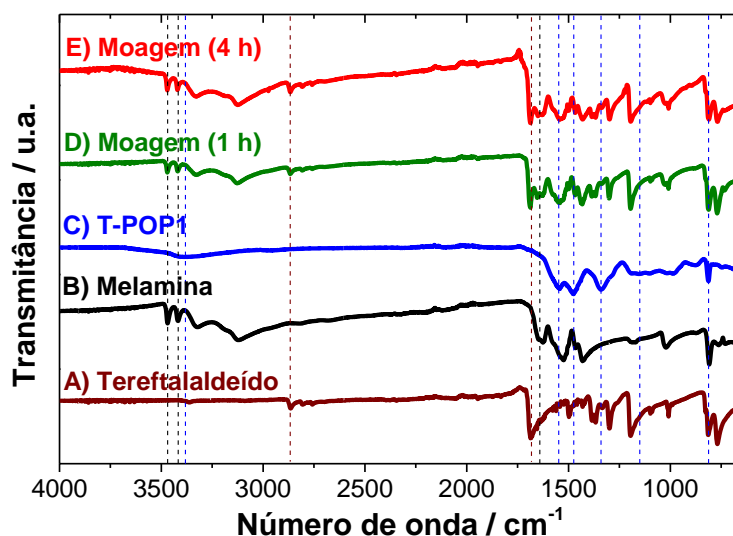


Figura 3.1. Espectros de infravermelho de **A)** tereftalaldeído; **B)** melamina; **C)** T-POP1, obtido convencionalmente; e da mistura reacional de monómeros sujeita a ação mecânica por **D)** 1 hora e **E)** 4 horas.

Para o tereftalaldeído (figura 3.1A) identificou-se uma banda intensa a 1687 cm^{-1} correspondente à vibração de alongação da ligação $\text{C}=\text{O}$ e uma banda de alongação $\text{C}-\text{H}$ a 2865 cm^{-1} , ambas correspondentes à função carbonilo do dialdeído utilizado. Por sua vez, o espectro de infravermelho da melamina (figura 3.1B) apresentou bandas de alongação $\text{N}-\text{H}$ a 3420 cm^{-1} e 3470 cm^{-1} , devido aos seus grupos amina primários, e uma banda a 1650 cm^{-1} correspondente à deformação $\text{N}-\text{H}$ desses grupos amina primários. Já para o T-POP1 (figura 3.1C), denotou-se a ausência de bandas a 1687 cm^{-1} e a 2865 cm^{-1} atribuíveis à função aldeído do dialdeído utilizado, e de bandas das vibrações dos grupos amina primários da melamina a 1650 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} e 3470 cm^{-1} , o que permitiu concluir sobre a formação do polímero com a estrutura aminal indicada no esquema 2.1, assim como da ausência de impurezas monoméricas. Foi, ainda, possível atribuir as bandas a 1542 cm^{-1} e a 1475 cm^{-1} correspondentes, respetivamente, à alongação do quadrante e semicírculo (vibrações $\text{C}=\text{N}$) do anel heteroaromático de triazina (melamina), que indicaram uma boa incorporação da melamina na rede. Por sua vez, a substituição da melamina e a extensão da reação de formação da rede exclusivamente de poliamina do T-POP1, resultante de um segundo ataque favorável de grupos amina primários da melamina ao intermediário imínio previamente formado entre a triamina e o dialdeído, pôde ser confirmada pela inexistência da banda de alongação $\text{C}=\text{N}$ a 1600 cm^{-1} (característica de ligações imina). Adicionalmente, a presença de picos atribuíveis às deformações $\text{C}-\text{N}$ (813 cm^{-1}), às alongações $\text{C}-\text{N}$ da função $(-\text{HN}-\text{C}(\text{R})-\text{NH}-)$ (pequena banda de absorção a 1153 cm^{-1}), às alongações $\text{C}-\text{NAr}$ de porções arilamina secundárias (1342 cm^{-1}) e às alongações $\text{N}-\text{H}$ dos grupos amina secundários abundantes no polímero (banda larga centrada a 3391 cm^{-1}), permitem também confirmar a formação da poliamina.^{51,72,74,238,239}

Relativamente à evolução do procedimento por mecanoquímica, os espectros de infravermelho da mistura reacional após 1 hora (figura 3.1D) e 4 horas de moagem (figura 3.1E) apresentam-se idênticos e correspondentes à soma dos espectros de infravermelho da melamina e do tereftalaldeído, dado conjugarem os picos característicos de cada um dos monómeros. Esta constatação juntamente com a ausência de bandas atribuíveis ao T-POP1 permitiram confirmar a ineficácia da reação de policondensação por ação mecânica.

Os espectros dos T-POPs funcionalizados com grupos hidroxilo e etilo (T-POP2) e com grupos hidroxilo e carboxilo (T-POP3) foram igualmente comparados com os espectros dos dialdeídos funcionalizados (por ordem, 4-etil-2,6-diformilfenol **2.2** e ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico **2.6**) utilizados nas respetivas sínteses, encontrando-se representados na figura 3.2.

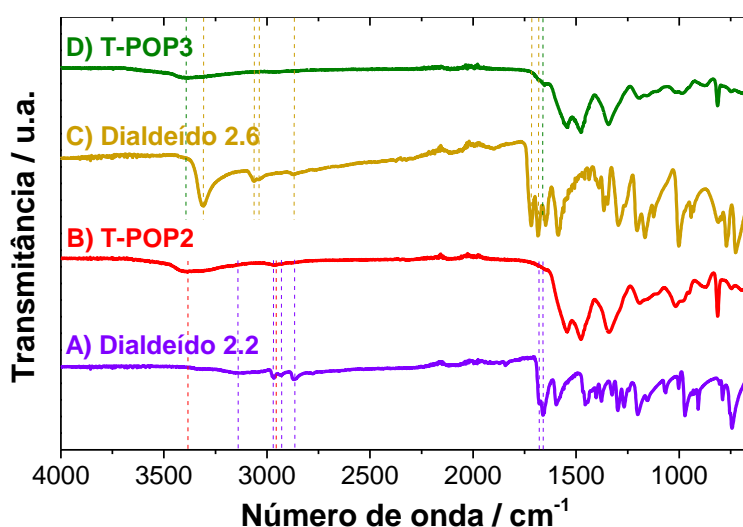


Figura 3.2. Espectros de infravermelho de **A)** 4-etil-2,6-diformilfenol **2.2**; **B)** T-POP2; **C)** ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico **2.6**; e **D)** T-POP3.

No espectro do dialdeído **2.2** (figura 3.2A), para além de bandas de elongação das ligações $C = O$ ($1661 - 1679 \text{ cm}^{-1}$) e $C - H$ (2868 cm^{-1}) características dos grupos carbonilo, visualizam-se também picos de elongação assimétrica das ligações $C - H$ associados ao grupo metileno e metilo da função etilo deste monómero, centrados, respetivamente, a 2932 cm^{-1} e 2967 cm^{-1} .²³⁹ Observou-se também um pico alargado e pouco intenso a 3142 cm^{-1} atribuível à elongação da ligação $O - H$ do grupo hidroxilo, que por situar em posição *orto* face aos dois grupos formilo proporciona o estabelecimento de interações de hidrogénio intramoleculares com o átomo de oxigénio das funções $-CHO$. Como resultado, a ligação covalente $O - H$ vem enfraquecida, diminuindo a força da vibração, e o alargamento de banda, com conseqüente diminuição da intensidade, deve-se aos ambientes químicos distintos associados às pontes de hidrogénio formadas.²⁴⁰ Por sua vez, no T-POP2 (figura 3.2B) ocorreu a incorporação do dialdeído **2.2**, confirmada pela completa conversão dos grupos formilo das moléculas desse monómero envolvidas na reação e pela presença de uma banda de absorção mais alargada a 2960 cm^{-1} , que se mostrou coincidente com as vibrações de

Capítulo 3. Caracterização de POPs

elongação C – H atribuíveis à cadeia alquílica (grupo etilo). As elongações O – H dos grupos hidroxilo presentes na estrutura polimérica apareceram energeticamente sobrepostas com as elongações N – H que abundam no polímero, a 3384 cm^{-1} . O formato alargado deste pico pode ser resultado, mais uma vez, do estabelecimento de ligações de hidrogénio intramoleculares do tipo N – H...NH, possíveis de ocorrer nos vários T-POPs, e/ou N – H...OH, que se podem formar nos T-POP2 e T-POP3.

Para o dialdeído **2.6** (figura 3.2C), utilizado na síntese do T-POP3, identificam-se, adicionalmente às transições vibracionais associadas aos grupos aldeído (a 1685 cm^{-1} e 2874 cm^{-1}), uma banda intensa e estreita correspondente a elongações C = O (1717 cm^{-1}) e uma banda larga e muito intensa devido à elongação da ligação O – H (3308 cm^{-1}), ambas características do grupo carboxilo situado em posição *meta* face aos grupos formilo, e que tendem a evidenciar a existência de uma estrutura dimérica deste composto no estado sólido, uma vez que o grupo –COOH funciona simultaneamente como dador e aceitador de interações de hidrogénio.²⁴¹ Observou-se novamente um pico alargado e de menor intensidade, centrado a $3040 - 3063\text{ cm}^{-1}$, atribuível às elongações O – H do grupo hidroxilo, com características tais que permitem inferir acerca do estabelecimento de ligações de hidrogénio intramoleculares com os grupos formilo, à semelhança do que ocorre para o dialdeído **2.2**. No espectro do polímero T-POP3 (figura 3.2D), a banda de elongação C = O dos grupos carboxilo presentes na estrutura sofreu um desvio batocrómico de 1717 cm^{-1} para 1653 cm^{-1} , o que se poderá dever ao facto da porção C = O do grupo carboxilo funcionar como aceitador de ligações de hidrogénio, possivelmente de natureza intramolecular, uma vez que o estabelecimento de tais interações provoca o enfraquecimento da ligação covalente dupla (C = O), levando a uma vibração menos energética. Assim, a ocorrência deste tipo de ligações não covalentes no interior da estrutura e a possibilidade de desprotonação dos grupos carboxilo pela presença de grupos amina básicos na proximidade (formando um sal do tipo $\text{R}_2\text{NH}_2^+ \text{COO}^-$) permitem explicar o aparecimento de todas as elongações O – H e N – H na mesma região espectral, como um pico largo e pouco intenso centrado a 3393 cm^{-1} .

Na figura 3.3 são diretamente comparados os espectros dos três POPs anteriormente descritos e sintetizados pelo método convencional: os T-POP1, T-POP2 e T-POP3. Através da observação dos espectros, verifica-se que os três polímeros são estruturalmente bastante similares, não apresentando picos de elongação C = N particulares de ligações imina (1600 cm^{-1}), nem de elongações das ligações C = O ($1661 - 1687\text{ cm}^{-1}$) e C – H ($2865 - 2874\text{ cm}^{-1}$) características dos grupos formilo do respetivo dialdeído, nem de vibrações atribuíveis aos grupos NH_2 da melamina (1650 cm^{-1} , 3420 cm^{-1} e 3470 cm^{-1}), o que demonstra que os grupos imina primeiramente formados entre a melamina e o dialdeído foram totalmente convertidos a grupos amina secundários. No entanto, estão presentes bandas de vibrações C = N (1542 cm^{-1} e 1475 cm^{-1}) características do anel heteroaromático de triazina, devido à utilização da melamina como monómero comum nos três

polímeros, e bandas de elongação C – N e N – H típicas da formação dos grupos amina secundários, centradas a 813 cm^{-1} , 1342 cm^{-1} e $3384 - 3393\text{ cm}^{-1}$ e, que em conjunto, permitem confirmar, uma vez mais, a ampla extensão das reações de policondensação e a estrutura à base de anéis de triazina e rica em grupos amina secundários ($-\text{HN} - \text{C}(\text{R}) - \text{NH} -$) dos polímeros. Consta-se, assim, acerca da semelhança estrutural dos POPs, dado possuírem o mesmo tipo de grupos e, como tal, o mesmo comportamento relativo das vibrações de ligações, na maioria idênticas. Diferem apenas no dialdeído utilizado e nos grupos funcionais nele presente; no entanto, essa alteração de monómero causa diferenças espectrais mínimas e que surgem essencialmente na região de impressão digital do espectro, particularmente entre 900 e 1250 cm^{-1} . Adicionalmente, o T-POP3 difere ligeiramente na região relativa aos grupos funcionais, devido à presença de grupos carboxilo na sua estrutura.

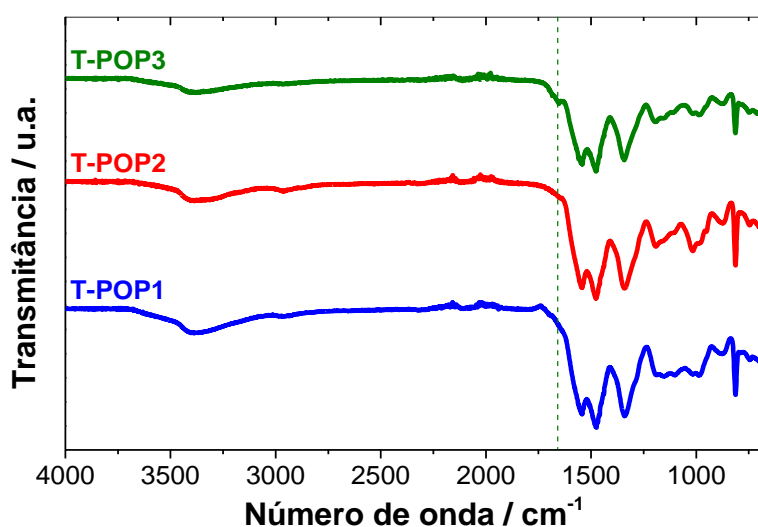


Figura 3.3. Espectros de infravermelho de T-POP1, T-POP2 e T-POP3.

Como descrito no capítulo 2, a síntese de novos T-POPs foi também avaliada utilizando melamina e uma mistura de aldeídos, constituída por um excesso de dialdeído não funcionalizado (tereftalaldeído), para garantir a policondensação e reticulação, e por um monoaldeído funcionalizado, em menor percentagem (20% ou 30% da fração molar de aldeídos), com o objetivo de introduzir outros grupos funcionais nos polímeros. Foram testados monoaldeídos com um grupo carboxilo ou sulfonato (i.e., 4-carboxibenzaldeído ou 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio **2.5**) para inferir acerca da viabilidade desta estratégia, tendo sido obtidos, respetivamente, os T-POP3A e T-POP3B, após a reação de policondensação. Os espectros de infravermelho destes polímeros encontram-se na figura 3.4, juntamente com o espectro do T-POP1, que serviu como polímero de referência, e no qual se utilizou apenas tereftalaldeído como aldeído de partida.

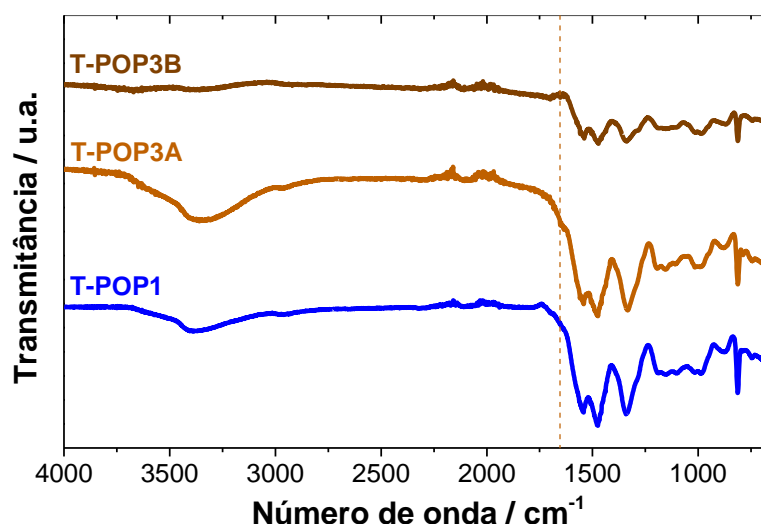


Figura 3.4. Espectros de infravermelho de T-POP1, T-POP3A e T-POP3B.

Pela comparação dos três espectros não se verificaram alterações apreciáveis, mostrando-se os T-POP3A e T-POP3B quimicamente similares ao T-POP1, o que permitiu comprovar a ineficiência na introdução do monoaldeído por reação com os grupos amina primários da melamina. A única diferença foi observada para o T-POP3A, uma vez que no seu espectro ocorreu um ombro a 1650 cm^{-1} , o qual pode evidenciar uma incorporação diminuta de 4-carboxibenzaldeído no polímero, por ser um valor característico das elongações $\text{C}=\text{O}$ de grupos carboxilo. Apesar disso, conclui-se que a reação de condensação ocorre favoravelmente entre a triamina e um dialdeído, razão pela qual o método usado para a síntese dos T-POPs partindo somente de monómeros multifuncionais se mostrou mais adequado.

3.2. Termogravimetria

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica na qual se submete uma amostra em estudo a um programa controlado de temperatura em atmosfera controlada e, com o auxílio de uma balança de alta precisão, é possível detetar e interpretar as variações de massa que ocorrem em função da temperatura ou do tempo. A química de estado sólido utiliza este tipo de análise para o estudo de reações no estado sólido, reações de degradação térmica, transições de fase e diagramas de fase. A curva de perda de massa em função da temperatura obtida dá informação acerca de alterações que ocorrem na composição da amostra, da estabilidade térmica e de parâmetros cinéticos para reações químicas existentes na amostra.²⁴² Desta forma, na figura 3.5 representam-se as curvas de TGA e as respetivas curvas de dTG (primeira derivada da perda de massa em ordem à temperatura) dos monómeros, dos polímeros (T-POP1, T-POP2 e T-POP3) e dos derivados obtidos por metalização pós-sintética com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2), de modo a comparar os seus perfis de degradação térmica.

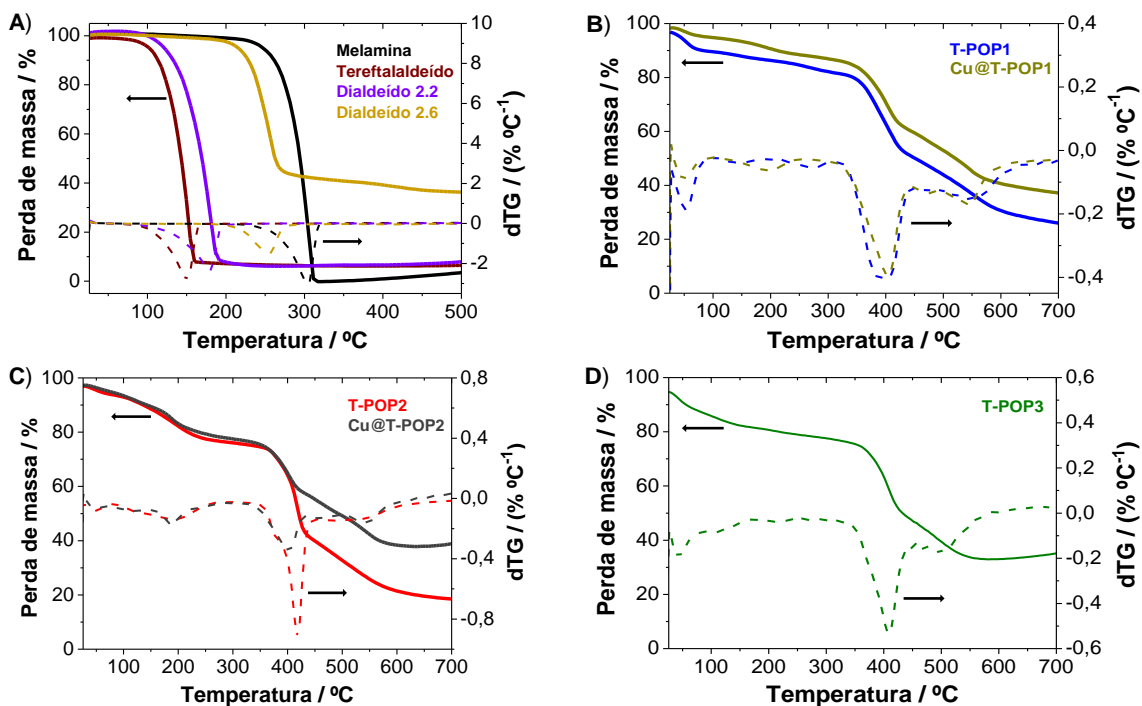


Figura 3.5. Termogramas e dTGs de **A)** melamina, tereftalaldeído, 4-etil-2,6-diformilfenol **2.2** e ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico **2.6**; **B)** T-POP1 e Cu@T-POP1; **C)** T-POP2 e Cu@T-POP2 e **D)** T-POP3.

Relativamente à estabilidade térmica dos monómeros (figura 3.5A) verifica-se que todos eles apresentam um perfil térmico semelhante com um único passo de degradação, no entanto, a melamina possui uma temperatura máxima de degradação superior (306 °C), sendo o monómero comum aos três polímeros. Por sua vez, os dialdeídos funcionalizados (dialdeído **2.2** e **2.6**) apresentam um desvio na temperatura de degradação para valores superiores face ao tereftalaldeído, o que se deve à sua maior estabilidade térmica, como resultado de um possível estabelecimento de interações de hidrogénio intramoleculares ou de um maior empacotamento intermolecular das moléculas de aldeído, também por ligações de hidrogénio, uma vez que possuem, respetivamente, grupos hidroxilo ou grupos hidroxilo e carboxilo na estrutura. Este último tipo de associação intermolecular por ligações de hidrogénio é mais provável de ocorrer para o dialdeído **2.6**, em fase sólida, dado a presença do grupo carboxilo, como substituinte dador e aceitador de ligações de hidrogénio, favorecer a formação de dímeros, o que também é sugerido por FTIR-ATR (figura 3.2C).

Pela análise das figuras 3.5B-D, constata-se que os cinco polímeros apresentam curvas de degradação térmica bastante similares, dado apresentarem uma estrutura polimérica idêntica com o mesmo tipo de interações químicas ou ligações intermoleculares. Desta forma, as reações endotérmicas capazes de quebrar essas ligações da mesma natureza e de decompor os polímeros em moléculas de menor massa molar ou nos seus átomos constituintes originam picos de perda de massa nos polímeros para intervalos de temperatura idênticos e temperaturas de degradação máximas ($T_{máx}$, correspondentes ao mínimo da primeira derivada da perda de massa em ordem à temperatura) semelhantes, tal como se encontra na tabela 3.1, na qual está presente a informação relativa aos eventos de perda de massa de todos os compostos, incluindo dos monómeros.

Tabela 3.1. Informação obtida por TGA e dTG dos monómeros e dos T-POPs sintetizados.

Material	Gama de temperatura / °C	$T_{m\acute{a}x}$ / °C	Perda de massa / %
Melamina	210 – 330	306	98,8
Tereftalaldeído (2.1)	65 – 167	149	91,3
4-etil-2,6-diformilfenol (2.2)	60 – 225	181	95,2
Ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzóico (2.6)	175 – 300	257	56,3
T-POP1	28 – 106	52	7,2
	106 – 210	147	3,4
	210 – 315	272	4,4
	315 – 450	402	31,4
	450 – 630	543	21,4
Cu@T-POP1	28 – 97	49	3,7
	97 - 245	192	14,0
	300 – 445	402	21,6
	445 – 600	547	17,5
T-POP2	28 – 81	47	3,2
	81 – 275	194	17,0
	345 – 455	417	35,5
	455 – 620	500	18,7
Cu@T-POP2	28 – 75	49	2,3
	75 – 307	188	17,7
	307 – 440	402	21,0
	440 – 647	542	18,4
T-POP3	28 – 165	44	12,7
	165 – 315	217	4,7
	315 – 440	407	28,3
	440 – 590	493	15,8

Os cinco materiais poliméricos apresentam, então, uma perda progressiva e menos acentuada de massa até próximo dos 300 °C, devido à presença de vestígios de compostos retidos na sua estrutura porosa, nomeadamente de moléculas de solventes usados no processo sintético ou na lavagem dos polímeros. A degradação desses resíduos é evidenciada por perdas mais destacadas de massa próximo a 50 °C em todos os polímeros, a 147 °C e 272 °C no T-POP1, a ca. 190 °C nos Cu@T-POP1, T-POP2 e Cu@T-POP2 e a 217 °C no T-POP3. Estes últimos valores de $T_{m\acute{a}x}$, distintos para cada polímero, podem também evidenciar uma ténue degradação da estrutura do dialdeído utilizado na respetiva reação de policondensação.

O evento de maior perda de massa no conjunto de polímeros sintetizados inicia-se, por sua vez, para temperaturas superiores a 300 °C e encontra-se centrado entre 402 – 417 °C, valor característico da degradação térmica da melamina, que por ocorrer a temperatura elevada é demonstrativa da elevada estabilidade térmica dos polímeros e, como tal, da elevada robustez das interações C – N formadas entre o respetivo dialdeído e a melamina, assim como das interações de empacotamento entre camadas poliméricas.²³² A proximidade entre os valores de $T_{\text{máx}}$ associados a este passo reforçam, mais uma vez, a semelhança estrutural das cinco redes poliméricas sólidas. Os polímeros mostram, ainda, um último evento de perda de massa apreciável próximo a 543 °C, 547 °C, 500 °C, 542 °C e 493 °C, para os T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2, Cu@T-POP2 e T-POP3, respetivamente, correspondendo às suas temperaturas máximas de degradação.

É possível concluir, ainda, que os derivados Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, obtidos por metalização pós-sintética dos T-POP1 e T-POP2, apresentam perdas de massa similares às dos seus polímeros de origem, pelo que a complexação de iões Cu(II) nos T-POPs não provoca alterações significativas nas estruturas poliméricas, levando a perfis de degradação bastante semelhantes.

Para além da estabilidade térmica foi possível inferir acerca da estabilidade dos polímeros em diferentes ambientes químicos, nomeadamente em meios orgânicos e em condições húmidas e/ou ácidas e básicas. Na maioria dos casos, perante estas circunstâncias, os polímeros totalmente insolúveis não apresentaram alterações estruturais significativas visíveis por FTIR-ATR e TGA, o que permitiu comprovar, igualmente, acerca da sua elevada estabilidade química.

3.3. Potenciometria

O T-POP3, sintetizado com base num dialdeído com um grupo carboxilo (composto **2.6**), foi titulado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), tendo como objetivo determinar o seu grau de acidez. Esta análise é importante para avaliar acerca da facilidade de desprotonação e disponibilidade de grupos carboxilo livres na estrutura e da quantidade total, em massa, de dialdeído **2.6** incorporado no polímero. Na figura 3.6 está representada a curva de titulação e respetiva primeira derivada, obtidas por titulação potenciométrica de uma suspensão de 15,2 mg de T-POP3 com uma solução de NaOH com concentração de 0,584 mM, padronizada recorrendo a uma solução de hidrogenoftalato de potássio 5 mM.

Na titulação da estrutura T-POP3, preparada por reação de policondensação entre melamina e o dialdeído carboxilado **2.6**, na proporção molar de 2:3, observaram-se dois pontos de equivalência, que permitiram confirmar a presença de grupos carboxilo na estrutura, devido à incorporação do dialdeído **2.6** e, por outro lado, mostraram a possibilidade de formação de um sal do tipo $R_2NH_2^+ COO^-$ no interior do esqueleto polimérico, envolvendo os grupos carboxilo ácidos e os grupos amina básicos presentes na sua proximidade, sendo estes últimos abundantes no T-POP3.

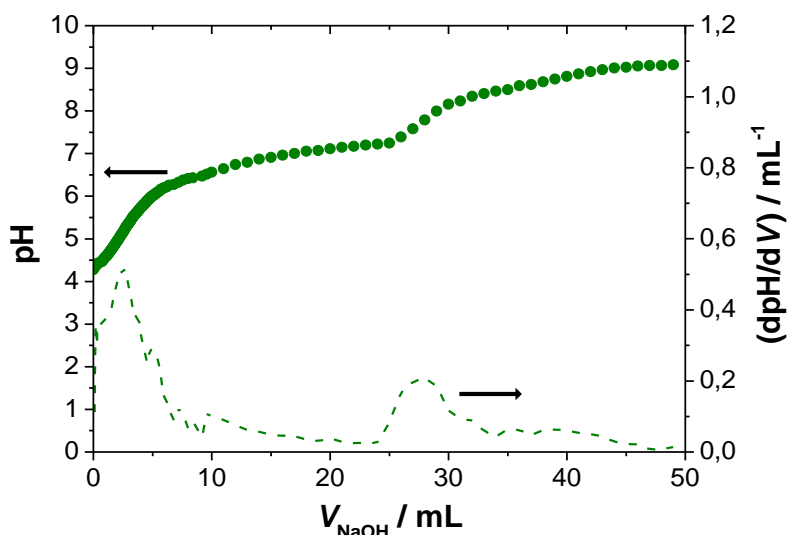
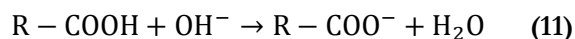


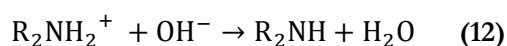
Figura 3.6. Titulação de uma suspensão de T-POP3 (15,2 mg) com uma solução de NaOH 0,584 mM.

O primeiro ponto de equivalência foi atingido a $\text{pH} = 5,2$, tendo-se obtido, a partir da equação de Henderson-Hasselbach, um valor experimental de $\text{p}K_a$ de 4,7, que é característico da natureza acídica de um ácido carboxílico.²⁴³ Assim, até este ponto de viragem, a adição de solução básica promoveu a desprotonação de grupos carboxilo que se encontravam disponíveis na forma livre ($-\text{COOH}$) na estrutura do polímero, o que pode ser traduzido pela equação (11).



Nesta situação, tornou-se, então, possível determinar a fração mássica de dialdeído **2.6**, incorporado nos 15,2 mg de polímero utilizados, para o qual os grupos acídicos permaneceram na sua forma nativa. Obteve-se um valor de percentagem mássica de 2,0%, o que sugere uma abundância muito reduzida de grupos carboxilo inicialmente protonados na estrutura polimérica.

A baixa percentagem anteriormente obtida pode ser explicada pela presença de um segundo ponto de equivalência na figura 3.6, que ocorreu a $\text{pH} = 7,8$. O $\text{p}K_a$ calculado para esta etapa foi de 6,9, podendo ser atribuído à desprotonação de cátions de amónio secundários (equação (12)) que aparentemente se formam no T-POP3, devido à riqueza em grupos amina básicos, capazes de remover um protão aos grupos carboxilo vizinhos, de natureza acídica, integrados na estrutura. Assim, a partir do volume de NaOH adicionado até este segundo ponto de viragem, foi possível estimar uma percentagem mássica de dialdeído **2.6** de 20,9%, relativo à massa de 15,2 mg de T-POP3 utilizada, e que, pela descrição anterior, corresponderá à fração total (em massa) de dialdeído que foi integrado na estrutura do polímero, por reação com a melamina.



Conclui-se, então, que dos 20,9% (em massa) de dialdeído carboxilado **2.6** presente na estrutura, 2,0% se encontra na forma nativa de grupos carboxilo livres ($-\text{COOH}$), enquanto a maior fração (18,9%) se encontra na forma de sal do tipo $\text{R}_2\text{NH}_2^+ \text{COO}^-$, pelo que, após a síntese do polímero T-POP3, a maioria dos grupos carboxilo já se encontram desprotonados.

3.4. Área de superfície e porosimetria

As propriedades superficiais e relativas à porosidade permanente dos polímeros sintetizados foram determinadas por sorção de azoto (N_2) a 77 K. As curvas das isotérmicas de adsorção–dessorção realizadas para os T-POP1, T-POP2 e T-POP3 encontram-se representadas na figura 3.7. Os perfis obtidos correspondem a isotérmicas de sorção de gás do Tipo II marcadas pela existência de uma ligeira histerese durante a dessorção a pressões elevadas. Estas evidências sugerem que as estruturas poliméricas formadas pela condensação entre a melamina e o respetivo dialdeído são mesoporosas, possuindo poros de dimensões reduzidas, na região entre 2 – 50 nm.

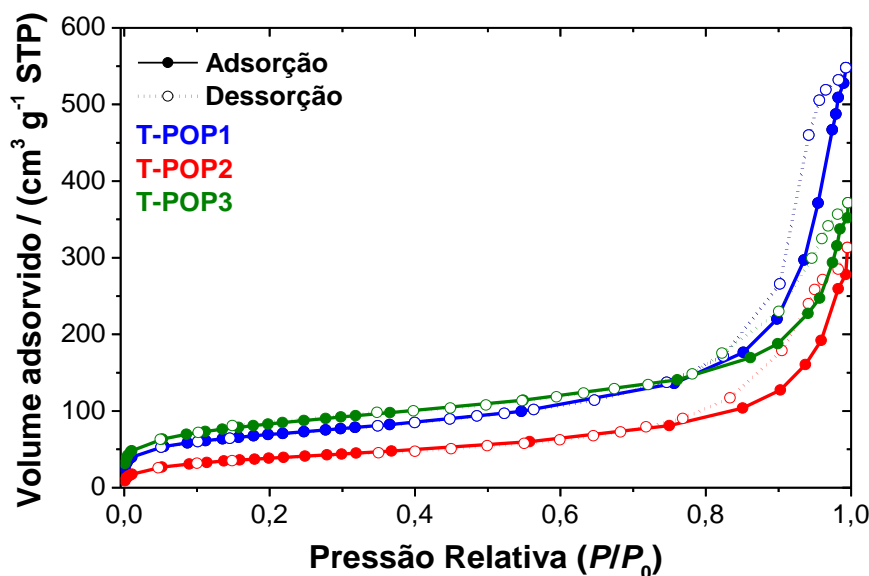


Figura 3.7. Isotérmicas de adsorção–dessorção de N_2 dos T-POP1, T-POP2 e T-POP3.

As isotérmicas revelam ainda processos de adsorção marcados por um segmento inicial curvo, que representa a formação de uma monocamada a pressões mais baixas, como resultado do preenchimento de alguns microporos existentes na estrutura com N_2 , seguido de uma região mais plana que corresponde à transição entre a saturação na monocamada e o início da formação de multicamadas a valores de pressão intermédios.^{74,244} Por sua vez, a histerese observada está associada à ocorrência de condensação capilar nos mesoporos a pressões elevadas e pode ser classificada como pertencente ao tipo H_1 , indicando uma textura dos materiais mesoporosos com poros cilíndricos bem definidos ou com aglomerados de esferas aproximadamente uniformes.²⁴⁵

Capítulo 3. Caracterização de POPs

Os valores de área superficial BET (S_{BET}), diâmetro médio (d_p) e volume específico de poros (V_p) estão descritos na tabela 3.2. Através da análise dos resultados obtidos verifica-se uma relação entre o diâmetro médio do poro e a estrutura do dialdeído usado na síntese do polímero. Assim, o T-POP1 foi sintetizado a partir de um dialdeído não funcionalizado com os grupos formilo reativos nas posições 1 e 4 do anel aromático, ou seja, com um máximo afastamento entre si, permitindo o crescimento de uma estrutura reticulada com poros de dimensões ligeiramente maiores (14,2 nm). Por sua vez, o T-POP2 apresenta um tamanho médio de poro de 13,9 nm, podendo esta ténue diminuição face ao T-POP1 estar associada ao crescimento do polímero a partir da reação entre a melamina e os grupos aldeído em posição *meta* entre si, ou seja, mais próximos um relativamente ao outro no anel aromático do dialdeído **2.2**. É de salientar que a presença adicional de grupos substituintes hidroxilo e etilo no anel aromático desse dialdeído possa também contribuir para o menor tamanho de poro do T-POP2. Obteve-se, ainda, o diâmetro médio de poro do T-POP3, tendo-se verificado que este se mostra ainda mais reduzido (8,0 nm), face aos do T-POP1 e T-POP2, o que se pode dever à conjugação de dois fatores: 1) a reação de polimerização para a preparação desse polímero ocorre entre a melamina e o dialdeído **2.6**, no qual os grupos formilo se encontram em posição *meta* entre si, tal como no dialdeído **2.2**; e 2) o aldeído de partida possui um grupo hidroxilo e carboxilo na sua constituição, existindo a possibilidade de ocorrer interação na estrutura do polímero entre os grupos ácidos e os grupos amina que lhe são adjacentes para formar um sal do tipo $R_2NH_2^+ COO^-$, o que poderá resultar em poros ainda mais fechados.

Tabela 3.2. Parâmetros obtidos a partir das isotérmicas de sorção de N_2 realizadas.

Material	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	R^2	d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
T-POP1	239,6	0,9995	14,2	0,85
T-POP2	139,2	0,9997	13,9	0,48
T-POP3	287,4	0,9992	8,0	0,58

Em geral, os três materiais possuem elevadas áreas superficiais e poros de pequenas dimensões, o que resulta das suas estruturas fortemente reticuladas, mas com alguma flexibilidade ao nível dos grupos amina secundários, o que torna estas redes mais comparáveis a polímeros hiper-reticulados (HCPs) do que a polímeros de microporosidade intrínseca (PIMs).⁵¹ No entanto, os valores de área superficial e dos volumes específicos de poros, respetivamente iguais a 239,6 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,85 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para o T-POP1 e a 287,4 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ e 0,58 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para o T-POP3, apresentam-se nitidamente superiores aos valores obtidos para o T-POP2 ($S_{\text{BET}} = 139,2 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ e $V_p = 0,48 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$). Isto significa que a interação de reagentes ou adsorvatos com o T-POP2 estará globalmente mais limitada, uma vez que este apresenta uma estrutura mais compacta, com menor volume de canais acessíveis aos analitos por massa de polímero e capaz de fornecer uma região de contacto menos extensa, o que dificultará a adsorção e ativação dos analitos na interface.

3.5. Dispersão dinâmica de luz e potencial zeta

A dispersão dinâmica de luz (DLS) é uma técnica utilizada para a medição do tamanho das partículas de uma solução. Partículas suspensas numa solução estão em movimento browniano, isto é, em movimento aleatório que resulta de colisões dos átomos ou moléculas no gás ou líquido. Nesta técnica, faz-se incidir luz na solução e esta, ao colidir com as partículas suspensas, sofre mudança de frequência, distribuição angular, polarização e intensidade, sendo esta mudança dependente do tamanho e forma das partículas. O tamanho obtido designa-se por diâmetro hidrodinâmico e varia consoante a força iónica da solução, a estrutura superficial e a forma das partículas. Por sua vez, o potencial zeta é o potencial no plano de deslizamento de uma partícula coloidal em movimento por ação de um campo elétrico, e permite inferir acerca da carga superficial das partículas suspensas em fase líquida e, conseqüentemente, do efeito de modificações estruturais de superfície e das interações de superfície com outros materiais. Normalmente, é calculado por modelos teóricos (e.g., relação de Smoluchowski), a partir da medição da mobilidade eletroforética, ou seja, da velocidade com que uma partícula carregada se move, em direção ao eletrodo com carga oposta, como resposta a um campo elétrico (eletroforese). É também dependente de fatores como o pH, a força iónica e a concentração.²⁴⁶ Na tabela 3.3 encontram-se os valores obtidos para o diâmetro hidrodinâmico médio das partículas, índice de polidispersão (PDI) e potencial zeta, medidos para dispersões dos polímeros T-POP1, T-POP2 e T-POP3 em água milli-Q (pH = 6,0 – 7,0), a 25 °C.

Tabela 3.3. Parâmetros obtidos por medidas de DLS e potencial zeta.

Material	Tamanho médio das partículas / nm	PDI	Potencial zeta / mV
T-POP1	109,8 ± 0,3	0,11 ± 0,01	154 ± 9
T-POP2	114,8 ± 0,2	0,12 ± 0,02	139 ± 9
T-POP3	225 ± 7	0,30 ± 0,03	69 ± 3

Verifica-se que as partículas dos T-POP1 e T-POP2 apresentam tamanhos médios similares entre 110 – 115 nm, no entanto, a dimensão das partículas de T-POP2 é ligeiramente superior, o que pode ajudar a explicar a sua menor área superficial BET, comparativamente ao T-POP1. Por sua vez, as partículas do T-POP3 apresentam um diâmetro hidrodinâmico médio superior de (225 ± 7) nm, denotando-se também a existência de uma maior dispersão de tamanhos (PDI = 0,30 ± 0,03), pelo que não possuem uma dimensão média tão bem definida como as partículas dos polímeros T-POP1 e T-POP2, para os quais os valores de PDI se apresentam consideravelmente inferiores, respetivamente, (0,11 ± 0,01) e (0,12 ± 0,02). Contudo, em geral, as partículas, de dimensões coloidais (< 1 µm), apresentam uma distribuição de tamanhos estreita, podendo ser consideradas como monodispersas, uma vez que os índices de polidispersão obtidos são notavelmente inferiores a 0,7.²⁴⁷

Capítulo 3. Caracterização de POPs

Depois da análise de potencial zeta por aplicação de uma voltagem efetiva de 151 V, verificou-se que as partículas dos T-POP1 e T-POP2 sofreram uma diminuição negligenciável de tamanho de 0,5% e 2,1%, respetivamente. No entanto, o tamanho médio das partículas de T-POP3 apresentou um aumento de 24,5%, o que indicia a ocorrência de alguma agregação, como resultado da presença de uma maior densidade de cargas elétricas de sinal oposto à superfície deste polímero, nomeadamente grupos amina, grupos carboxilo, aniões carboxilato e catiões de amónio secundários. Assim, embora se possam estabelecer interações eletrostáticas no T-POP3, a ocorrência de agregação não seria esperada, pois todos os polímeros apresentam um valor de potencial zeta suficientemente positivo, pelo que as suas partículas tenderão a dispersar facilmente em água, formando suspensões estáveis, nas quais a repulsão eletrostática entre elas é sempre favorecida face à agregação.²⁴⁷ De salientar que tal não acontece para o T-POP3, uma vez que o seu potencial zeta apresenta uma diminuição acentuada para (69 ± 3) mV comparativamente aos valores de (154 ± 9) mV e (139 ± 9) mV obtidos, respetivamente, para os T-POP1 e T-POP2. Este comportamento deve-se à presença de grupos carboxilo e, particularmente, aniões carboxilato na estrutura do T-POP3.

É ainda importante realçar que a carga superficial positiva elevada dos polímeros se deve à utilização de melamina como bloco de construção comum, uma vez que haverá uma elevada tendência para alguns dos átomos de azoto dos anéis de triazina se encontrarem protonados para valores de $\text{pH} < 7,0$. Este facto foi previamente descrito por Hynes *et al.* com base em estudos envolvendo melamina na forma monomérica e carvão ativado.²⁴⁸

3.6. Microscopia eletrónica de varrimento

A técnica de SEM permite a obtenção de imagens da superfície de materiais por incidência de um feixe de eletrões com energia entre 1 – 30 kV, que é capaz de varrer através da superfície da amostra e de interagir com esta gerando eletrões secundários e retrodifundidos, que serão utilizados para criar a imagem do material, num microscópio de varrimento eletrónico. Idealmente, conseguem-se obter resoluções inferiores a 1 nm e a partir da imagem gerada é possível inferir acerca do tamanho, distribuição de tamanhos e forma das partículas. A implementação desta técnica requer usualmente alto vácuo e amostras eletricamente condutoras secas, sendo as medições feitas em condições destrutivas e não naturais.²⁴⁹ Na figura 3.8 representam-se as imagens obtidas por SEM.

Pelas imagens obtidas por SEM para os T-POP1 e T-POP2 (figuras 3.8A-D), verifica-se que a morfologia superficial dos materiais é esférica e típica de polímeros porosos, apresentando uma estrutura homogénea e difusa, conjuntamente com alguma rugosidade. Essa rugosidade à superfície é indicativa da elevada porosidade dos materiais, constatando-se poros à escala microscópica de dimensões desde 0,5 nm até cerca de 100 nm, o que sugere uma natureza maioritariamente mesoporosa da rede polimérica, devido a uma maior distribuição de tamanhos de poro na região entre 2 – 50 nm. Assim, as conclusões retiradas por SEM acerca da mesoporosidade dos materiais

são concordantes com os resultados obtidos pelas isotérmicas de sorção de N₂, o que é relevante dado os polímeros fornecerem canais acessíveis aos analitos para aplicações de catálise e adsorção.²³¹

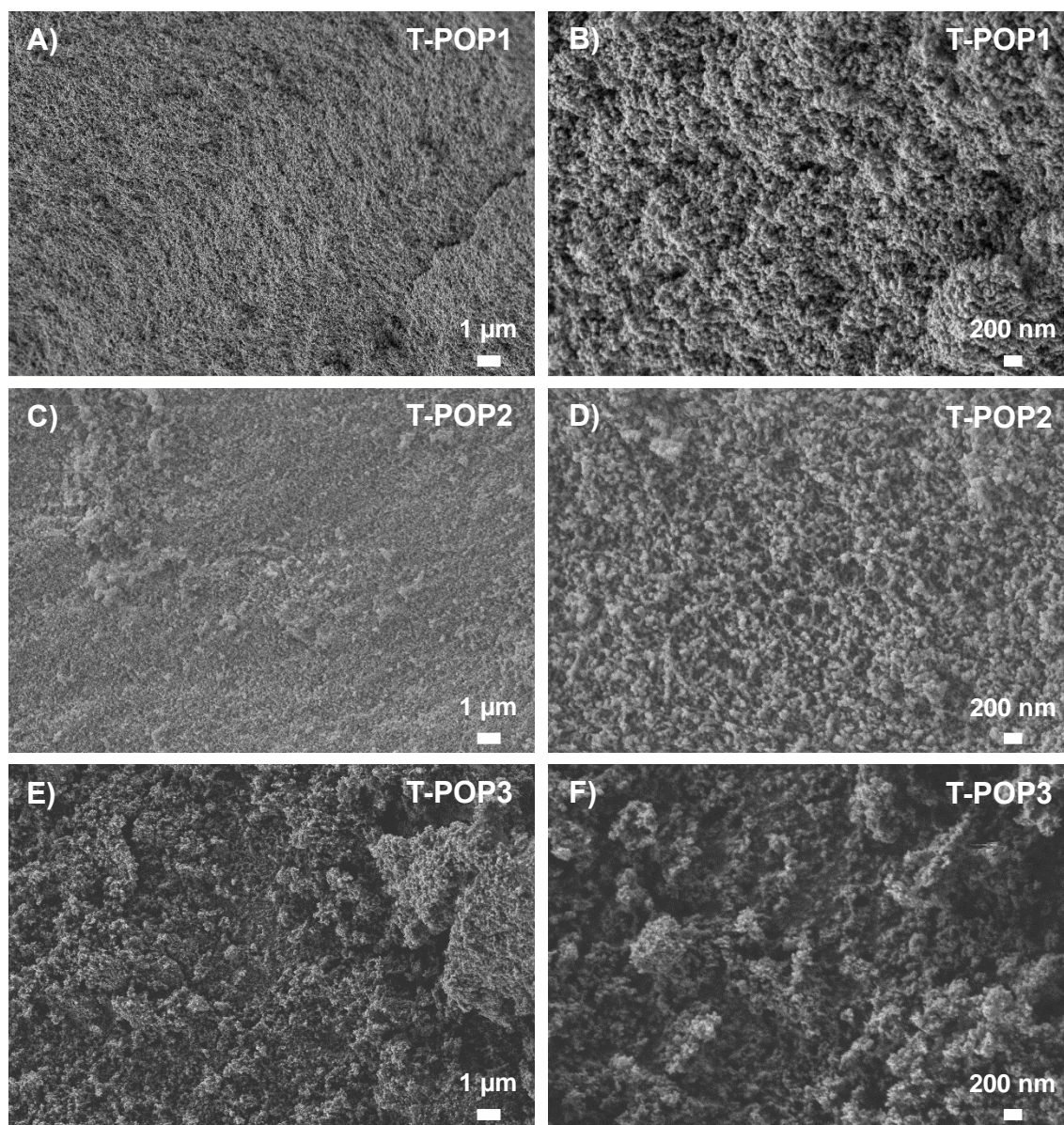


Figura 3.8. Imagens obtidas por SEM de **A)** e **B)** T-POP1; **C)** e **D)** T-POP2; **E)** e **F)** T-POP3. Ampliação 5000× (esquerda) e 20000× (direita).

Em termos médios, para os materiais T-POP1 e T-POP2, são observadas estruturas com dimensões próximas a 100 nm, o que sugere um tamanho médio das partículas nessa região, tal como comprovado por medidas de DLS. Adicionalmente, a área superficial BET significativamente inferior estimada para o T-POP2 está de acordo com as morfologias observadas para os dois polímeros, dado uma maior rugosidade e uma menor dimensão média das partículas conduzirem a uma maior área superficial, o que é observado, em geral, para o T-POP1.

Capítulo 3. Caracterização de POPs

Por sua vez, de entre as três amostras, o material T-POP3 é o que apresenta maiores diferenças visíveis por SEM, pois apesar de ser visualizada uma morfologia globular, destaca-se a presença de agregados esféricos de maiores e mais variadas dimensões comparativamente ao observado para os T-POP1 e T-POP2, o que sugere a presença de partículas coloidais de maior diâmetro médio e mais polidispersas, como comprovado através de medidas de DLS. Para além disso, a superfície do composto T-POP3 também se apresenta mais heterogênea e rugosa que a dos polímeros T-POP1 e T-POP2, sugerindo igualmente que se trata de um polímero bastante poroso.

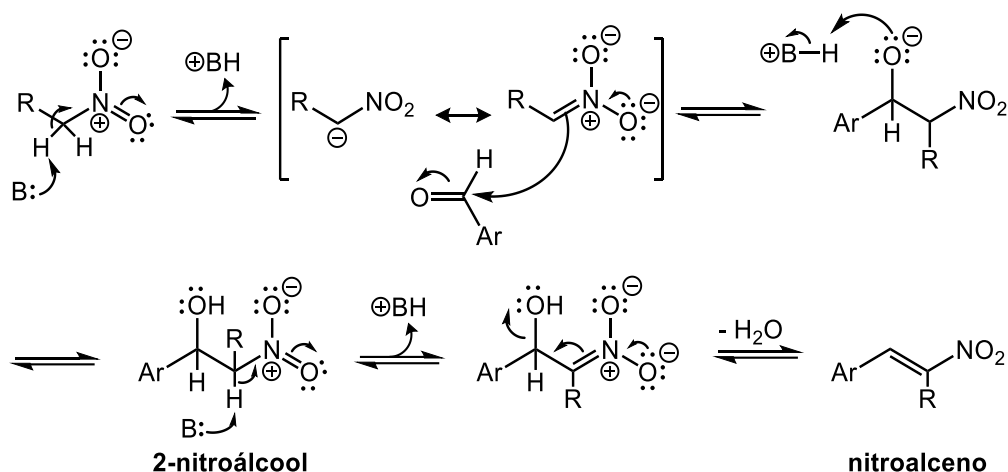
Capítulo 4

4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry

Uma grande diversidade de POFs tem revelado um desempenho promissor em diversas reações de catálise heterogénea, com o objetivo de promover a síntese sustentável de diversas classes de compostos orgânicos. Como referido anteriormente, esta família de compostos apresenta características que os tornam vantajosos para esta aplicação, nomeadamente elevada área superficial e excelente estabilidade térmica e química. Esta última propriedade é relevante dado os materiais apresentarem robustez em diferentes solventes e meios reacionais, atribuindo-lhes a capacidade de participarem em diversas transformações, sob condições muito variadas, sem perderem a sua integridade. Paralelamente, a construção de POFs apresenta-se bastante versátil e possível de realizar por inúmeras abordagens, o que permite obter uma miríade de estruturas porosas abertas, nas quais o tamanho dos poros e o ambiente químico (sítios ativos e sua densidade) podem ser controlados com elevada precisão a nível atómico, garantindo a eficiência dos polímeros na adsorção e ativação dos reagentes, essencial para a sua função como catalisadores. A realização de reações em fase heterogénea resulta do facto destes materiais poliméricos (na forma de pó) serem insolúveis, permitindo combinar a facilidade de reciclagem, característica de catalisadores heterogéneos, às vantagens da catálise homogénea, nomeadamente no que respeita à minuciosa modelação das propriedades do catalisador de modo a conseguir atividades e seletividades elevadas.

Dos diferentes polímeros amorfos (POPs), cuja síntese e caracterização foram descritas nos capítulos 2 e 3, selecionaram-se os T-POP1, T-POP2, Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 (com características mais básicas) para testar na catálise heterogénea de reações de Henry, entre aldeídos aromáticos e o nitrometano, encontrando-se os resultados obtidos reportados no presente capítulo.

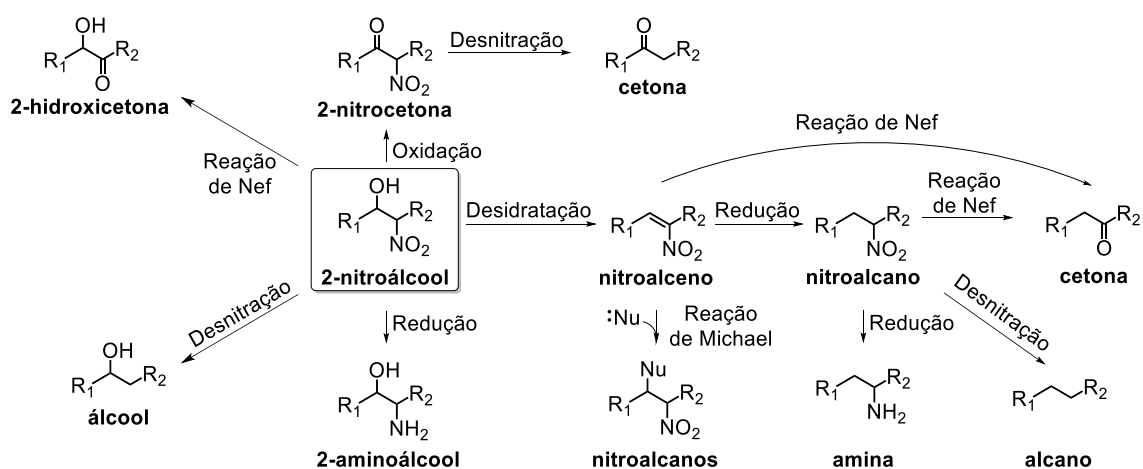
As reações de Henry ou reações de condensação nitro-aldólicas são genericamente catalisadas por bases e promovem a formação de ligações C – C entre nitroalcanos e compostos carbonílicos (maioritariamente aldeídos). A sua ocorrência resulta da presença de um protão ácido no nitroalcano que é removido na presença de um catalisador básico, originando um intermediário nucleofílico (designado anião nitronato) que atacará o carbono carbonílico do aldeído ou cetona para formar um nitroálcool. Caso se utilize um nitroalcano primário ou nitrometano como reagentes, após a reação de adição, ainda existirão protões ácidos no nitroálcool pelo que poderá ocorrer eliminação de água, originando nitroalcenos, que correspondem, nestas condições, ao produto secundário maioritário das reações de Henry, e cujo mecanismo é traduzido no esquema 4.1. Desta forma, é aconselhável o uso de uma pequena quantidade de base e de temperaturas baixas a moderadas para que se consiga seletividade para os produtos iniciais pretendidos (β -nitroálcoois).^{250,251}



Esquema 4.1. Mecanismo da reação de Henry entre nitroalcanos e aldeídos aromáticos.

Por outro lado, caso haja prótons ácidos adicionais no nitroálcool obtido e seja utilizado um excesso de composto carbonílico como reagente, podem ser originados derivados di- ou tri-hidroxilados como subprodutos. No entanto, a ocorrência de uma segunda hidroxialquilação será mais difícil, dado o primeiro grupo hidroxialquilo introduzido constituir um grupo dador de elétrons, diminuindo a acidez do hidrogênio adjacente, e por o carbanião possível de formar nesta etapa se apresentar estereoquimicamente mais impedido.²⁵²

As condições reacionais mais utilizadas nas reações de Henry, tipicamente, passam pela escolha de nitrometano (CH_3NO_2) como nitroalcano de partida, devido ao seu baixo custo e, geralmente, este reagente é adicionado em excesso neste tipo de reações de equilíbrio para assegurar a obtenção de nitroálcoois com bons rendimentos. Estes produtos constituem importantes blocos de construção ou precursores de uma grande variedade de outros compostos de cadeia mais longa, dotados de grupos funcionais essenciais em síntese química e com relevância biológica, tal como descrito no esquema 4.2, onde se destacam 2-aminoálcoois, 2-nitrocetonas, aminas, alcanos, nitroalcenos conjugados, entre outros.^{252,253}



Esquema 4.2. Caminhos sintéticos possíveis partindo dos 2-nitroálcoois obtidos nas reações de Henry como intermediários relevantes em síntese química.

4.1. Otimização das condições de reação

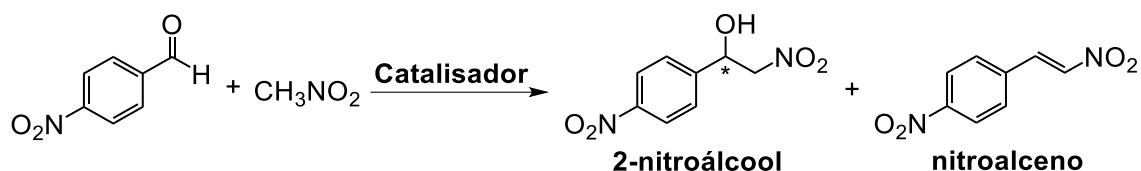
Os métodos clássicos para a promoção de reações de Henry envolvem a utilização de quantidades catalíticas de bases solúveis, onde se incluem bases iônicas como hidróxidos de metais alcalinos e alcalino terrosos, carbonatos, bicarbonatos, alcóxidos ou fontes de anião fluoreto; e bases não iônicas como aminas orgânicas.²⁵⁴ No entanto, as desvantagens de catálise homogênea têm levado ao desenvolvimento de catalisadores heterogêneos eficientes, entre os quais POFs, de modo a tornar as reações de Henry ecologicamente mais sustentáveis. Neste sentido, um dos objetivos deste projeto passou, para além da síntese de POFs amorfos (POPs) que pudessem ser úteis em reações de Henry entre aldeídos aromáticos e o nitrometano, pela otimização de alguns parâmetros reacionais, como o solvente, método reacional, temperatura, tempo de reação e tipo de catalisador, de modo a maximizar as conversões e as seletividades para o produto 2-nitroálcool pretendido. Nos vários ensaios realizados, as reações foram acompanhadas por cromatografia em camada fina (TLC) utilizando como eluente uma mistura de acetato de etilo/hexano 1:3 (v/v) e as percentagens de conversão e de 2-nitroálcool formado foram determinadas por espectroscopia de ¹H-RMN.

Tomando como ponto de partida vários trabalhos publicados na literatura nos quais são utilizados aminas orgânicas como catalisadores eficientes para promover reações de Henry, testou-se inicialmente o T-POP1 como um organocatalisador heterogêneo para este tipo de transformações, dado apresentar um desenho racional a nível molecular rico em grupos amina básicos, que podem mostrar-se promissores na desprotonação do nitrometano, podendo tornar o catalisador capaz de preservar (ou até melhorar) a atividade catalítica de um catalisador homogêneo correspondente, beneficiando simultaneamente das vantagens de catálise heterogênea, dado a separação do produto e a reciclagem do catalisador ser facilitada e, como tal, a geração de resíduos virá atenuada.²⁵⁵

Assim, o T-POP1 foi inicialmente avaliado como organocatalisador básico na reação de Henry entre o benzaldeído e o nitrometano; contudo, foram obtidas conversões nulas através de ensaios preliminares, o que motivou a substituição do benzaldeído por 4-nitrobenzaldeído, para proceder à otimização das condições reacionais no âmbito deste subcapítulo, uma vez que este último substrato apresenta um grupo nitro na posição *para* do anel aromático, possuindo o grupo carbonilo mais ativado para a reação com o nitrometano, por se apresentar mais eletrodeficiente. Deste modo, os resultados obtidos utilizando o T-POP1 como catalisador na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano (esquema 4.3) encontram-se apresentados na tabela 4.1.

Da análise dos dados descritos na tabela 4.1, verifica-se que a reação de Henry, utilizando um excesso de nitrometano como solvente e reagente, não ocorre na ausência de catalisador à temperatura ambiente (t.a.) (*vide* entrada 1). No entanto, quando catalisada pelo T-POP1, nas mesmas condições, detetou-se, por TLC, a formação de uma pequena quantidade do respetivo 2-nitroálcool, para tempos de reação inferiores a 48 horas, contrariamente ao sucedido utilizando benzaldeído. Deste modo, com o objetivo de promover a reação, a mistura reacional foi deixada sob agitação durante 9 dias, tendo-se obtido o 2-nitroálcool com uma conversão de 15% (tabela 4.1, entrada 3).

Capítulo 4. Catálise Heterogênea de Reações de Henry



Esquema 4.3. Reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano na presença de um catalisador.

Tabela 4.1. Efeito de condições reacionais na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano utilizando T-POP1 como catalisador e comparação com os valores de controle na ausência de catalisador.

Entrada	Catalisador	Meio	T / °C	t / h	Método	Conversão / % ^a	2-nitroálcool / % ^a
1 ^b	-	-	t.a.	168	Δ	0	-
2 ^b	-	-	60	48	Δ	2	100
3 ^c	T-POP1	-	t.a.	216	Δ	15	100
4 ^d	T-POP1	<i>i</i> -PrOH (4 mL)	50 65	24 48	Δ	11	100
5 ^b	-	-	60	2	MW	0	-
6 ^d	T-POP1	<i>i</i> -PrOH (2 mL)	50	2	MW	0	-
7 ^d	T-POP1	<i>i</i> -PrOH (2 mL)	60	2	MW	5	100
8 ^c	T-POP1	-	60	2	MW	39	100
9 ^c	T-POP1	-	70	2	MW	49	100

^aValores determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

^b4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (37,02 mmol; 2 mL).

^c4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (37,02 mmol; 2 mL) e catalisador (20,0 mg).

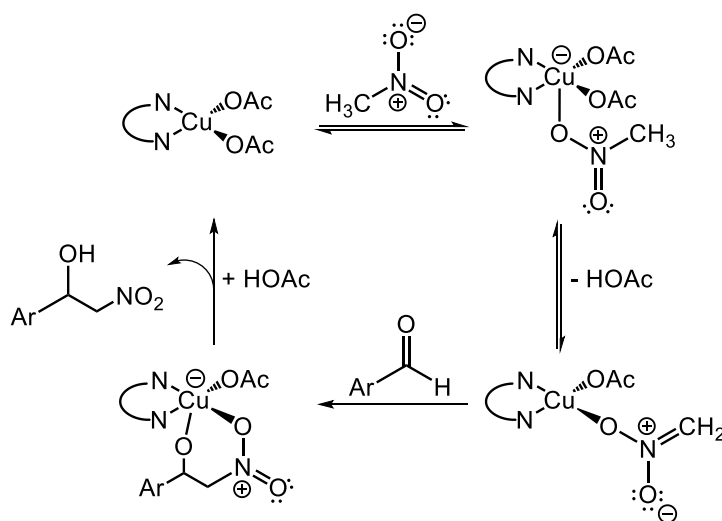
^d4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (2,00 mmol) e catalisador (20,0 mg).

Um parâmetro que pode influenciar o rendimento de uma reação de Henry é o solvente utilizado, em que, tipicamente, a utilização de solventes polares próticos, como o caso de álcoois, conduz a conversões mais elevadas, razão pela qual se procedeu à comparação da evolução da reação utilizando isopropanol (*i*-PrOH) ou apenas um excesso de nitrometano como solvente e reagente.²⁵⁶ Verificou-se que a formação do produto desejado foi favorecida na ausência de solvente adicional, o que foi observado pelo aparecimento de manchas mais fortes correspondentes ao produto, por TLC a diferentes tempos de reação. Este resultado mostrou-se consistente com as melhores conversões obtidas por espectroscopia de ¹H-RMN quando se promoveu a reação utilizando nitrometano como solvente e reagente, quer pelo método convencional quer via aquecimento por micro-ondas (tabela 4.1, entradas 3 e 4 ou 7 e 8).

Avaliou-se, também, o efeito da temperatura na reação de Henry, tendo-se constatado, primeiramente, que na ausência de catalisador o aumento de temperatura não promoveu significativamente a transformação química, pois a conversão obtida foi de apenas 2% ao fim de 2 dias de reação a 60 °C (tabela 4.1, entrada 2). Por outro lado, na presença do organocatalisador T-POP1 e utilizando *i*-PrOH como solvente, verificou-se um ligeiro aumento das conversões com o aumento de temperatura, tendo-se obtido valores de 11% e 5%, respetivamente, por aquecimento convencional e por micro-ondas, a uma temperatura próxima de 60 °C (tabela 4.1, entradas 4 e 7).

Por sua vez, na ausência de solvente, uma conversão moderada de 39% foi obtida por aquecimento em micro-ondas, também a 60 °C (tabela 4.1, entrada 8). O posterior aumento da temperatura para 70 °C traduziu-se apenas numa pequena melhoria da conversão da reação para 49% (tabela 4.1, entrada 9), pelo que, apesar de se ter promovido um aquecimento por irradiação de micro-ondas mais acentuado, não se conseguiu ir para além de valores de rendimento moderados para o 2-nitroálcool correspondente. Assim, conjugando as condições de reação utilizadas, verifica-se que a promoção da reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e um excesso de nitrometano catalisada pelo T-POP1 via aquecimento por micro-ondas a 60 – 70 °C durante 2 horas traduz-se nas melhores conversões obtidas até então, utilizando este catalisador heterogêneo. No entanto, os resultados não excedem os 50%, apesar de ocorrer sempre seletividade total para o 2-nitroálcool.

A abundância de grupos amina na estrutura do T-POP1, por sua vez, possibilita a formação de fortes interações azoto-metal, pelo que este poderá constituir um material de partida para a ancoragem de complexos metálicos na sua estrutura, tornando-o promissor para catálise.¹⁷⁹ Esta abordagem da utilização de complexos de metais de transição como catalisadores para reações de Henry mostra-se favorável para a obtenção de nitroálcoois puros sob condições reacionais moderadas e com um excelente controlo na seletividade e atividade catalítica, tendo sido avaliados, até então, catalisadores baseados em diferentes metais de transição, incluindo catalisadores de cobre (Cu(I) e Cu(II)), que se mostram vantajosos por serem menos tóxicos e mais económicos.²⁵³ Genericamente, o mecanismo dessa reação de catálise (esquema 4.4) envolve a utilização do complexo de metal de transição como um ácido de Lewis fraco (e.g., um complexo derivado de Cu(OAc)₂) que contém um íon de metal de transição (como o Cu(II)), ao qual coordenarão simultaneamente os átomos de oxigénio do nitroalcano e do aldeído, levando à aproximação das espécies reativas e à ativação do composto carbonílico sob estas condições ácidas suaves; e contra-aniões moderadamente básicos, como, por exemplo, ligandos acetato, que promoverão a desprotonação do átomo de carbono α do nitroalcano para gerar o anião nitronato e desencadear a reação.^{179,257}



Esquema 4.4. Mecanismo proposto para a reação de Henry usando complexos de Cu(OAc)₂. Adaptado.¹⁷⁹

Capítulo 4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry

Como é possível ajustar a atividade e seletividade na reação de Henry utilizando diferentes catalisadores metálicos heterogéneos, preparou-se por metalacção pós-sintética o catalisador Cu@T-POP1* utilizando Cu(OAc)₂ · H₂O como complexo de cobre(II) e o polímero T-POP1 previamente sintetizado, num procedimento que ocorreu em etanol à temperatura ambiente. Por Cu@T-POP1* ser insolúvel no meio reacional, obteve-se um catalisador de cobre(II) heterogéneo, por interação entre o centro de cobre e os átomos de azoto do T-POP1, tornando-o facilmente recuperável por filtração, após a reação, e potencialmente reciclável. Idealmente, o catalisador heterogéneo deverá apresentar bons resultados nas mesmas condições de catálise homogénea. É de salientar que a superfície específica, a forma e tamanho dos poros e a solubilidade ou capacidade de inchaço são características essenciais dos polímeros que influenciarão o seu desempenho, sendo que o efeito desse material de partida sólido na eficiência do catalisador poderá ser avaliado não só pela possibilidade da sua recuperação e reutilização, mas também pela conversão obtida.²⁵⁸

Assim, partiu-se das melhores condições reacionais anteriormente descritas para a utilização de T-POP1 como catalisador, nomeadamente o uso de irradiação de micro-ondas e excesso de nitrometano como solvente e reagente (tabela 4.1, entradas 8 e 9), de modo a otimizar a temperatura a utilizar para conseguir maximizar a atividade catalítica do Cu@T-POP1* na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano. Os resultados obtidos com este catalisador encontram-se na tabela 4.2. A melhor conversão (63%), com seletividade total para o 2-nitroálcool, foi obtida através da reação sob aquecimento por micro-ondas a 60 °C durante 2 horas (tabela 4.2, entrada 2). Por sua vez, a temperatura inferior (e.g., 50 °C) obteve-se uma conversão ligeiramente menor, de 57% (tabela 4.2, entrada 1), e o aumento da temperatura para 70 °C não se traduziu numa melhoria dos resultados (tabela 4.2, entrada 4).

Em seguida, tomando como referência os estudos desenvolvidos por Tahir *et al.*¹⁷⁹ no âmbito de catálise heterogénea metálica deste tipo de transformações, realizou-se a reação de Henry catalisada pelo Cu@T-POP1* através do método convencional, na tentativa de melhorar o desempenho catalítico do polímero metalado. Nestas circunstâncias, o procedimento à temperatura ambiente traduziu-se numa conversão de 55% ao fim de 4 dias (96 horas) com seletividade total para o 2-nitroálcool (tabela 4.2, entrada 8). Contudo, quando se aumentou a temperatura para 60 °C, a temperatura à qual se obteve a melhor conversão sob aquecimento por micro-ondas, o produto 2-nitroálcool foi obtido com uma conversão de 80% após 1 dia (tabela 4.2, entrada 12). Verificou-se também que com o aumento do tempo de reação para 2 dias, a conversão aumentou para 90%; no entanto, ocorreu concomitantemente uma diminuição da seletividade, tendo-se obtido 92% e 8%, respetivamente, do 2-nitroálcool e do nitroalceno correspondentes (tabela 4.2, entrada 13). Concluiu-se, então, que o aumento do tempo e da temperatura de reação pelo método convencional utilizando Cu@T-POP1* como catalisador se traduziu num favorecimento da reação de eliminação, levando à perda de seletividade para o 2-nitroálcool, como comprovado ao fim de 3 dias de reação a 60 °C; assim, apesar da conversão ter aumentado para 95%, a seletividade para esse produto diminuiu para 85% (tabela 4.2, entrada 14).

Tabela 4.2. Efeito de condições reacionais na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano utilizando T-POP1, Cu@T-POP1 e Cu(OAc)₂ · H₂O como catalisadores.

Entrada	Catalisador	T / °C	t / h	Método	Conversão / % ^a	2-nitroálcool / % ^a
1 ^b	Cu@T-POP1*	50	2	MW	57	100
2 ^b	Cu@T-POP1*	60	2	MW	63	100
3 ^b	Cu@T-POP1**	60	2	MW	65	87
4 ^b	Cu@T-POP1*	70	2	MW	52	100
5 ^c	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	60	2	MW	5	87
6 ^c	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	40	48	Δ	3	80
7 ^c	Cu(OAc) ₂ · H ₂ O	60	48	Δ	10	95
8 ^b	Cu@T-POP1*	t.a.	96	Δ	55	100
9 ^b	Cu@T-POP1**	t.a.	48	Δ	68	100
10 ^b	Cu@T-POP1**	t.a.	72	Δ	85	99
11 ^b	Cu@T-POP1**	t.a.	96	Δ	90	98
12 ^b	Cu@T-POP1*	60	24	Δ	80	100
13 ^b	Cu@T-POP1*	60	48	Δ	90	92
14 ^b	Cu@T-POP1*	60	72	Δ	95	85
15 ^b	Cu@T-POP1**	60	48	Δ	96	82
16 ^b	Cu@T-POP1**	60	72	Δ	96	81
17 ^b	Cu@T-POP1**	30	24	Δ	60	100
18 ^b	Cu@T-POP1**	30	48	Δ	86	98
19 ^b	Cu@T-POP1**	30	72	Δ	94	97
20 ^b	Cu@T-POP1**	30	96	Δ	94	90
21 ^b	Cu@T-POP1**	40	24	Δ	90	97
22 ^b	Cu@T-POP1**	40	48	Δ	97	93
23 ^b	Cu@T-POP1**	40	72	Δ	96	91
24 ^d	T-POP1	-	2	⊗	3	100
25 ^d	Cu@T-POP1*	-	2	⊗	8	100

^aValores determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

^b4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (37,02 mmol; 2 mL) e catalisador (20,0 mg).

^c4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (37,02 mmol; 2 mL) e catalisador (8,3 mg).

^d4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (2,00 mmol) e catalisador (20,0 mg).

*Obtido por metalização do T-POP1 com Cu(OAc)₂ · H₂O (0,20 mmol) em 60 mL de etanol à t.a..

**Obtido por metalização do T-POP1 com Cu(OAc)₂ · H₂O (0,80 mmol) em 60 mL de metanol a 60 °C.

Através de estudos de adsorção reportados no capítulo 5 foi possível concluir que o T-POP1 é capaz de coordenar com um máximo de (51 ± 1) mg de Cu(II) por grama de polímero, em etanol, à temperatura ambiente, sequestrando, contudo, aproximadamente 49 mg g⁻¹ de Cu(II) ao valor de concentração inicial de C₀ = 211,8 mg L⁻¹ usado nas condições sintéticas do Cu@T-POP1*. Por sua vez, com o objetivo de conseguir uma imobilização de Cu(OAc)₂ · H₂O mais extensa no polímero e, conseqüentemente, um maior controle na seletividade e atividade catalítica, promoveu-se a metalização utilizando uma solução de Cu(OAc)₂ · H₂O mais concentrada, em metanol, combinada com um aquecimento a 60 °C, durante o processo de modificação pós-sintética. Nestas condições obteve-se o derivado Cu@T-POP1**, no qual ocorreu uma incorporação de (217 ± 10) mg de Cu(II) por grama de POP, o que correspondeu a uma adsorção muito mais significativa.

Capítulo 4. Catálise Heterogênea de Reações de Henry

Na tabela 4.2 é possível encontrar uma análise comparativa da atividade catalítica dos dois derivados metalados: Cu@T-POP1* e Cu@T-POP1**. Inicialmente, quando a reação foi promovida por aquecimento por micro-ondas a 60 °C durante 2 horas observaram-se conversões semelhantes com ambos os polímeros, embora tenha ocorrido uma diminuição da seletividade para o 2-nitroálcool quando o Cu@T-POP1** foi utilizado como catalisador (tabela 4.2, entradas 2 e 3). Já pelo método convencional, constatou-se que o maior teor em Cu(II) no Cu@T-POP1** conduziu a um desempenho catalítico superior do polímero na reação de Henry em estudo. Tal foi primeiramente observado à temperatura ambiente, pois foi possível obter o 2-nitroálcool numa extensão de 68% em apenas 2 dias, superando a conversão de 55% obtida ao fim de um período consideravelmente superior de 4 dias com Cu@T-POP1* (tabela 4.2, entradas 8 e 9). O consequente aumento do intervalo temporal da reação catalisada por Cu@T-POP1** traduziu-se numa conversão significativamente superior (85%), ao fim de 3 dias e, finalmente, de 90% ao fim de 4 dias, sem perda relevante de seletividade para o 2-nitroálcool, que diminuiu de 100% para 98%. (tabela 4.2, entradas 10 e 11).

Dado uma janela reacional de 4 dias ser um período demasiado longo para alcançar conversões elevadas, estudou-se o aumento da temperatura na tentativa de estabelecer um compromisso entre a ocorrência da reação em grande extensão de forma mais rápida e a manutenção de uma elevada seletividade para o respetivo 2-nitroálcool, uma vez que esta tende a decrescer com o aquecimento. Assim, começou por se elevar a temperatura para 60 °C, visto ter sido a temperatura à qual se obteve a melhor conversão utilizando Cu@T-POP1* como catalisador. Nestas condições, observou-se que a percentagem de conversão na reação catalisada por Cu@T-POP1** não aumentou das 48 horas para as 72 horas (tabela 4.2, entradas 15 e 16); no entanto, o seu valor (96%) foi superior ao obtido quer com o Cu@T-POP1* em condições idênticas quer com o Cu@T-POP1** à temperatura ambiente, enquanto a seletividade diminuiu para próximo dos 80%, um valor menor face aos observados nas situações anteriores.

De seguida, com o objetivo de aumentar a seletividade, procedeu-se à diminuição da temperatura para 30 °C, tendo-se verificado que a conversão aumentou de 60% para 94% após 3 dias de reação, sem ocorrer oscilação considerável na seletividade, que decresceu de 100% para 97% (tabela 4.2, entradas 17 – 19). O aumento do tempo de reação de 3 dias para 4 dias conduziu à diminuição da seletividade de 97% para 90%, apesar da conversão se ter mantido constante (94%) – entradas 19 e 20 da tabela 4.2. Foi, ainda, testado um ligeiro aumento de temperatura de 30 °C para 40 °C, tendo-se constatado uma excelente conversão (97%) e seletividade para o 2-nitroálcool (93%) logo após 2 dias de reação (tabela 4.2, entrada 22), pelo que estas correspondem às condições otimizadas a implementar utilizando o catalisador Cu@T-POP1**, por se conseguir um equilíbrio excecional entre as condições reacionais (40 °C e 2 dias) e a seletividade e atividade catalítica. Pode também concluir-se que o Cu@T-POP1** se mostrou um catalisador mais eficiente do que o Cu@T-POP1*, conduzindo a maiores conversões, sem prejuízo das seletividades, a temperaturas

mais baixas e num menor período de tempo, recorrendo ao método convencional, o que se deverá ao maior teor em Cu(II) nele contido. Ainda à temperatura de 40 °C e usando o Cu@T-POP1**, menores tempos de reação (1 dia) levaram a conversões ligeiramente inferiores (90%, tabela 4.2, entrada 21) e, para maiores intervalos de tempo (3 dias), os resultados obtidos apresentaram-se semelhantes aos alcançados ao fim de 2 dias (tabela 4.2, entrada 23).

A incorporação máxima de Cu(II) obtida foi de (217 ± 10) mg por grama de T-POP1, aquando da preparação do Cu@T-POP1**, o que equivale a uma massa média de 2,6 mg de Cu(II) contida nos 20,0 mg de Cu@T-POP1 usados na catálise das reações de Henry. Por esta quantidade de Cu(II) corresponder a cerca de 8,3 mg de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, foi, então, usado esse teor de catalisador $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, de modo a avaliar o seu desempenho catalítico nas reações de Henry. Como pode ser observado pelas entradas 5 – 7 da tabela 4.2, o complexo $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disperso no meio reacional foi capaz de promover a condensação nitro-aldólica entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano numa extensão que não excedeu o valor de 10% de conversão, tanto por aquecimento convencional a 40 °C ou 60 °C por um período de 2 dias, como por aquecimento por micro-ondas a 60 °C durante 2 horas. Verifica-se, então, que os catalisadores heterogêneos Cu@T-POPs apresentam maior atividade catalítica que o $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, o que pode ser explicado pelo facto do acetato de cobre(II) mono-hidratado possuir uma geometria dimérica no estado sólido na forma de di-hidrato dinuclear $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, com um motivo estrutural em “roda de pás” (figura 4.1), que é perdida aquando da reação com o T-POP1, adotando uma forma monomérica, que poderá aumentar a acessibilidade das espécies ao centro metálico.¹⁷⁹

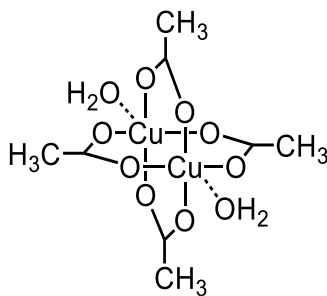


Figura 4.1. Estrutura do acetato de cobre(II) mono-hidratado dinuclear.

Investigou-se, ainda, a ocorrência da reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano por ação mecânica durante 2 horas utilizando os catalisadores T-POP1 e Cu@T-POP1*, tendo-se observado conversões ao nitroálcool pouco significativas de 3% e 8%, respetivamente (tabela 4.2, entradas 24 e 25). Para além dos baixos rendimentos obtidos por mecanoquímica, observou-se a impossibilidade de recuperar o catalisador, dado que após filtração ele se encontra misturado com limalha de ferro, devido à utilização de esferas de moagem de aço inoxidável. Por estas duas razões, a técnica de moagem mostra-se desvantajosa face ao método convencional e de micro-ondas, onde é possível recuperar facilmente os catalisadores e, conseqüentemente, reutilizá-los, como será descrito no subcapítulo 4.3.

Capítulo 4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry

Partindo das condições experimentais anteriormente otimizadas para promover a reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano, procedeu-se à avaliação comparativa de diferentes esqueletos poliméricos (T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2 e Cu@T-POP2) como catalisadores heterogéneos na reação descrita. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.3, sendo ainda realizada uma comparação entre a utilização de métodos de reação convencionais e por micro-ondas.

Tabela 4.3. Influência do tipo de catalisador na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano.

Entrada*	Catalisador	T / °C	t / h	Método	Conversão / % ^a	2-nitroálcool / % ^a
1	T-POP1	40	48	Δ	69	100
2	T-POP1	60	48	Δ	94	99
3	T-POP1	60	2	MW	39	100
4	Cu@T-POP1**	40	48	Δ	97	93
5	Cu@T-POP1**	60	48	Δ	96	82
6	Cu@T-POP1**	60	2	MW	65	87
7	T-POP2	40	48	Δ	51	100
8	T-POP2	60	48	Δ	84	98
9	T-POP2	60	2	MW	5	95
10	Cu@T-POP2**	40	48	Δ	97	94
11	Cu@T-POP2**	60	48	Δ	92	85
12	Cu@T-POP2**	60	2	MW	74	94

^aValores determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

*4-nitrobenzaldeído (0,80 mmol), nitrometano (37,02 mmol; 2 mL) e catalisador (20,0 mg).

**Obtidos por metalacção dos T-POPs com Cu(OAc)₂ · H₂O (0,80 mmol) em 60 mL de metanol a 60 °C.

Verificou-se que todos os polímeros foram capazes de promover em maior extensão a reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e um excesso de nitrometano por aquecimento convencional ao invés de aquecimento por micro-ondas, uma vez que se obtiveram maiores conversões e tendencialmente maiores seletividades na primeira estratégia referida. Por sua vez, quando os T-POPs foram utilizados como organocatalisadores heterogéneos, num primeiro ensaio por aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias para a reação de Henry em estudo (condições otimizadas usando o Cu@T-POP1**), obtiveram-se conversões ao 2-nitroálcool moderadas, respetivamente, iguais a 69% e 51% para os T-POP1 e T-POP2 (tabela 4.3, entradas 1 e 7). O posterior aumento da temperatura para 60 °C contribuiu para um aumento significativo das conversões para 94% e 84% (tabela 4.3, entradas 2 e 8), respetivamente, o qual foi acompanhado por um decréscimo diminuto nas percentagens de nitroálcool obtidas. Assim, os resultados anteriores mostram que o T-POP1 apresenta um maior desempenho catalítico face ao T-POP2, o que pode ser explicado pelo tamanho médio de poros, volume específico de poros e valor de área superficial BET mais elevados do T-POP1 (tabela 3.2, capítulo 3), em conjugação com o elevado teor em azoto característico de ambos os polímeros. Essas propriedades morfológicas e de superfície do T-POP1 proporcionarão uma maior área de contacto entre o polímero T-POP1 e os reagentes, o que poderá facilitar a adsorção e

ativação dos mesmos na interface, permitindo explicar o favorecimento da reação de Henry quando esse polímero (T-POP1) é usado como organocatalisador, em detrimento do T-POP2.

Procedeu-se, também, à avaliação do comportamento catalítico dos polímeros Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, ambos obtidos por metalação do respectivo T-POP com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em metanol a 60 °C, uma vez que corresponde ao método de modificação pós-sintética estudado que permitiu uma maior incorporação de Cu(II) por grama de polímero, resultando em capacidades de adsorção iguais a $(217 \pm 10) \text{ mg g}^{-1}$ para o T-POP1 e $(178 \pm 10) \text{ mg g}^{-1}$ para o T-POP2. A adsorção mais significativa de Cu(II) por grama de T-POP1 face ao valor obtido por grama de T-POP2 pode dever-se, mais uma vez, à área superficial BET mais elevada e ao maior tamanho e volume de poros no T-POP1. No entanto, apesar de ter ocorrido uma incorporação ligeiramente inferior de Cu(II) na síntese do Cu@T-POP2, observou-se que ambos os polímeros (Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2) exibiram uma idêntica atividade catalítica na reação de Henry em estudo, uma vez que se obtiveram excelentes conversões, de 97%, e altas seletividades para o 2-nitroálcool (93 – 94%), usando ambos os materiais como catalisadores num procedimento por aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias (tabela 4.3, entradas 4 e 10). O consequente aumento da temperatura para 60 °C culminou em conversões semelhantes, mas novamente foi verificado um decréscimo na seletividade para o 2-nitroálcool, devido ao favorecimento da reação de eliminação com o aquecimento (tabela 4.3, entradas 5 e 11).

Em resumo, conjugando os resultados descritos nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, verificou-se que as melhores condições encontradas para promover a condensação nitro-aldólica entre o 4-nitrobenzaldeído e um excesso de nitrometano foram uma temperatura de 40 °C, 2 dias de reação, na presença do catalisador Cu@T-POP1 ou Cu@T-POP2. É também possível concluir que, mesmo a temperaturas mais baixas, os Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 conduziram a conversões mais elevadas do que os T-POPs, sem prejuízo significativo nas seletividades, que se mostraram entre 93 – 94% com os Cu@T-POPs nas condições otimizadas, *versus* entre 98 – 99% para os T-POPs (a 60 °C).

Nos subcapítulos seguintes (4.2 e 4.3) avaliar-se-á o desempenho catalítico dos quatro catalisadores heterogêneos em estudo (T-POP1 e T-POP2; Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, obtidos por metalação em metanol a 60 °C) em reações de Henry envolvendo outros aldeídos aromáticos com diferentes grupos substituintes, para além do 4-nitrobenzaldeído, e serão também estudadas a possibilidade de recuperação e reciclagem dos quatro catalisadores, utilizando sempre as condições reacionais anteriormente otimizadas para cada sistema catalítico. Por sua vez, no subcapítulo 4.4 investigar-se-á a influência das reações de Henry na estrutura dos polímeros, em particular para o organocatalisador T-POP1.

4.2. Reação de Henry entre aldeídos aromáticos e nitrometano

Os elevados rendimentos e seletividades para o 2-nitroálcool obtidos na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano catalisada por T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2 ou Cu@T-POP2 levaram à investigação da abrangência desta transformação química, utilizando uma série de outros aldeídos aromáticos na reação com nitrometano. Estes estudos foram promovidos utilizando as condições reacionais otimizadas (subcapítulo 4.1) para cada um dos quatro catalisadores, encontrando-se os valores das conversões e das seletividades para os respetivos 2-nitroálcoois descritos na tabela 4.4. Por sua vez, a reação de Henry genérica encontra-se representada no esquema 4.5.

Primeiramente a reação de Henry com nitrometano foi estendida a um conjunto de aldeídos aromáticos, utilizando o polímero Cu@T-POP1 como catalisador, devido aos excelentes resultados obtidos na reação com o 4-nitrobenzaldeído por aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias. Entre os aldeídos aromáticos utilizados destacam-se o benzaldeído e aldeídos com um grupo dador ou atrator de eletrões, tendo as reações sido inicialmente promovidas nas condições previamente otimizadas (40 °C, 2 dias). Pela análise da tabela 4.4 observam-se conversões numa gama de 4 a 97% e ótimas seletividades para os 2-nitroálcoois correspondentes, com percentagens iguais e superiores a 83%. A partir dos resultados obtidos foi possível constatar que o grupo substituinte presente nos aldeídos aromáticos e a sua posição relativa face ao grupo formilo tiveram um efeito pronunciado nas conversões obtidas nas reações de Henry, quando Cu@T-POP1 foi utilizado como catalisador.

Em termos gerais, a utilização de aldeídos aromáticos com grupos atratores de eletrões conduziu a maiores atividades catalíticas comparativamente às obtidas com substratos dotados de grupos dadores de eletrões, o que é visível comparando as conversões alcançadas, por exemplo, com o 4-nitrobenzaldeído (97%) e com o 4-metilbenzaldeído (36%) – tabela 4.4, entradas 3 e 12. Isto decorre do facto dos grupos atratores de eletrões (i.e., grupos nitro ou átomos de halogéneo) retirarem densidade eletrónica ao anel aromático aumentando, conseqüentemente, a natureza eletrofílica do átomo de carbono do grupo carbonilo, e, como tal, a sua suscetibilidade para sofrer o ataque nucleofílico do anião nitronato formado por desprotonação do nitrometano.²⁵⁹

Mais especificamente, as maiores conversões surgiram na presença de um grupo nitro no aldeído aromático, dado este constituir um grupo atrator de eletrões mais forte, simultaneamente por ressonância e efeito indutivo, enquanto os substituintes halogéneo (e.g., cloro e bromo) removem a densidade eletrónica apenas por efeito indutivo, dado serem átomos eletronegativos.^{260,261} Por exemplo, os substratos 2-, 3- e 4-nitrobenzaldeídos proporcionaram conversões entre 80 – 97% (tabela 4.4, entradas 1 – 3), enquanto com o 4-bromobenzaldeído se obteve um valor de 75% (tabela 4.4, entrada 8), sob condições de reação otimizadas semelhantes.

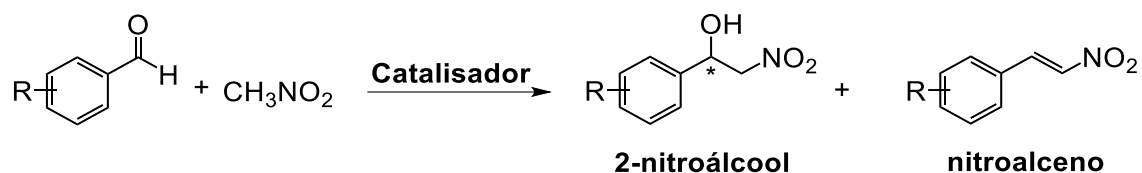

Esquema 4.5. Reação de Henry entre diferentes aldeídos aromáticos e nitrometano na presença de catalisador.

Tabela 4.4. Efeito do substrato em reações de Henry com nitrometano catalisadas por T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2 ou Cu@T-POP2.

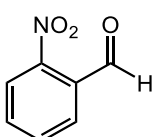
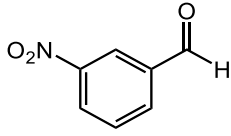
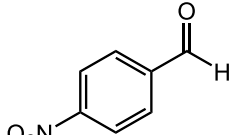
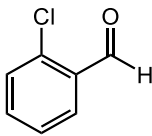
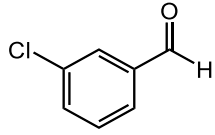
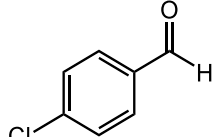
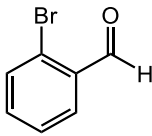
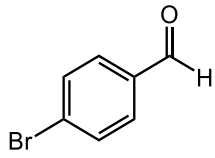
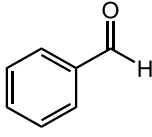
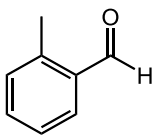
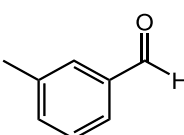
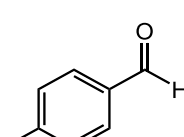
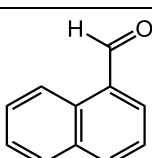
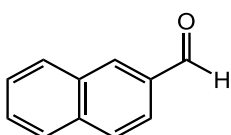
Entrada	Substrato*	Catalisador**	Conversão / % ^a		2-nitroálcool / % ^a	
			40 °C	60 °C	40 °C	60 °C
1	 2-nitrobenzaldeído	T-POP1	-	94	-	96
		Cu@T-POP1	80	92	100	81
		T-POP2	-	70	-	100
		Cu@T-POP2	75	-	99	-
2	 3-nitrobenzaldeído	T-POP1	-	91	-	97
		Cu@T-POP1	94	91	90	88
		T-POP2	-	71	-	100
		Cu@T-POP2	79	-	97	-
3	 4-nitrobenzaldeído	T-POP1	-	94	-	99
		Cu@T-POP1	97	96	93	82
		T-POP2	-	84	-	98
		Cu@T-POP2	97	92	94	85
4	 2-clorobenzaldeído	Cu@T-POP1	61	93	100	87
		Cu@T-POP2	63	-	98	-
5	 3-clorobenzaldeído	Cu@T-POP1	18	45	100	87
		Cu@T-POP2	21	-	85	-
6	 4-clorobenzaldeído	Cu@T-POP1	20	58	84	76
		Cu@T-POP2	30	-	97	-

Tabela 4.4. Continuação.

7	 2-bromobenzaldeído	Cu@T-POP1	47	89	98	93
		Cu@T-POP2	37	-	100	-
8	 4-bromobenzaldeído	T-POP1	-	56	-	91
		Cu@T-POP1	75	77	91	67
		T-POP2	-	47	-	93
		Cu@T-POP2	75	75	90	68
9	 Benzaldeído	T-POP1	-	21	-	94
		Cu@T-POP1	59	52	84	78
		T-POP2	-	10	-	96
		Cu@T-POP2	43	48	90	85
10	 2-metilbenzaldeído	Cu@T-POP1	11	44	100	70
		Cu@T-POP2	26	-	77	-
11	 3-metilbenzaldeído	Cu@T-POP1	4	24	100	83
		Cu@T-POP2	5	-	100	-
12	 4-metilbenzaldeído	T-POP1	-	23	-	76
		Cu@T-POP1	36	58	85	66
		T-POP2	-	6	-	87
		Cu@T-POP2	38	41	89	68
13	 1-naftaldeído	Cu@T-POP1	20	50	100	66
		Cu@T-POP2	23	-	100	-
14	 2-naftaldeído	Cu@T-POP1	57	64	83	53
		Cu@T-POP2	50	-	82	-

^aValores determinados por espectroscopia de ¹H-RMN.

*Aldeído (0,80 mmol), excesso de nitrometano (2 mL), como solvente e reagente, catalisador (20,0 mg) e aquecimento convencional durante 48 horas.

**Cu@T-POPs obtidos por metalização com Cu(OAc)₂ · H₂O (0,80 mmol) em 60 mL de metanol a 60 °C.

Quanto à posição do substituinte, constatou-se que a sua presença na posição *orto*, adjacente ao grupo formilo, tende a aumentar o impedimento estereoquímico nessa região, dificultando a aproximação e ataque do nucleófilo (anião nitronato) ao átomo de carbono do grupo carbonilo, o que permitiu explicar as melhores conversões obtidas quando os grupos substituintes se localizam em posição *para* no anel aromático, por ser mais afastada face ao grupo aldeído. Tal conclusão foi retirada comparando as conversões obtidas com os substratos 2-nitrobenzaldeído (80%) e 4-nitrobenzaldeído (97%), 2-bromobenzaldeído (47%) e 4-bromobenzaldeído (75%), ou 2-metilbenzaldeído (11%) e 4-metilbenzaldeído (36%). Por sua vez, para os derivados do naftaleno, a presença do grupo formilo na posição α no 1-naftaldeído origina um maior impedimento estereoquímico comparativamente ao existente no 2-naftaldeído²⁶², no qual o grupo -CHO está em posição β , tendo resultado numa conversão significativamente inferior para o primeiro, de 20%, face ao valor de 57% obtido com o substrato 2-naftaldeído (tabela 4.4, entradas 13 e 14).

Finalmente, na presença de grupos dadores de eletrões por hiperconjugação e efeito indutivo nos substratos (i.e., grupos metilo no 2-, 3- e 4-metilbenzaldeído), obtiveram-se as conversões mais baixas, entre 4 – 36% (tabela 4.4, entradas 10 – 12), que se mostraram também inferiores ao valor intermédio de conversão (59%) obtido para o benzaldeído (tabela 4.4, entrada 9), desprovido de grupos substituintes, uma vez que os grupos dadores de eletrões tendem a aumentar a densidade eletrónica do anel aromático. Essa doação eletrónica diminui a eletropositividade do grupo formilo, dificultando o ataque nucleofílico que desencadeia a reação.²⁶⁰ Deste modo, devido às reduzidas conversões obtidas com aldeídos aromáticos substituídos com um grupo dador de eletrões, testou-se o aumento da temperatura das reações de 40 °C para 60 °C, com o objetivo de aumentar a sua extensão. No entanto, apesar do aumento da temperatura ter conduzido à melhoria geral das conversões com os diferentes substratos, ocorreu um decréscimo nas seletividades para os respetivos 2-nitroálcoois (para valores situados entre 53 e 93%), dado o aquecimento favorecer a reação de desidratação a partir do 2-nitroálcool, para gerar o nitroalceno como produto secundário.

As conclusões retiradas nas reações de Henry catalisadas por Cu@T-POP1 foram também observadas para os restantes três sistemas catalíticos em estudo, tanto utilizando os organocatalisadores heterogêneos T-POP1 e T-POP2, como o polímero metalado Cu@T-POP2.

Mais em detalhe, as reações entre o nitrometano e diferentes aldeídos aromáticos utilizando os sistemas catalíticos T-POP1 e T-POP2 foram promovidas por aquecimento convencional às condições otimizadas de 60 °C durante 2 dias. No entanto, apesar das conversões mais altas terem sido registadas na presença de grupos atratores de eletrões no anel aromático do aldeído e, em particular, quando este se encontrava em posição *para*, devido ao menor impedimento estereo, verificou-se que a atividade catalítica dos T-POPs se mostrou inferior à dos respetivos Cu@T-POPs, uma vez que a partir dos resultados descritos na tabela 4.4 se observou que as reações catalisadas com os T-POPs foram sempre promovidas em condições de temperatura mais drásticas (60 °C) e, mesmo assim, obtiveram-se conversões inferiores praticamente com todos os substratos (embora em algumas

Capítulo 4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry

situações, tenham sido atingidos valores comparáveis, nomeadamente utilizando os nitrobenzaldeídos como reagentes e T-POP1 como catalisador).

As percentagens de conversão sofreram também um decréscimo mais significativo nas reações catalisadas com os T-POPs comparativamente às promovidas pelos catalisadores Cu@T-POPs, tanto quando se utilizaram aldeídos com um grupo atrator de eletrões mais fraco ao invés do grupo nitro, ou seja, um átomo de bromo (4-bromobenzaldeído), como quando o benzaldeído ou um aldeído contendo um grupo dador de eletrões (4-metilbenzaldeído) foram escolhidos como substratos. Particularizando para a reação de Henry entre o 4-bromobenzaldeído e o nitrometano promovida a 60 °C, verificou-se que com os catalisadores Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 se obtiveram conversões mais elevadas, de 77% e 75%, respetivamente, face aos valores alcançados com os T-POP1 (56%) e T-POP2 (47%) – tabela 4.4, entrada 8. Por sua vez, utilizando o 4-metilbenzaldeído como substrato em reações que ocorreram a 60 °C, também se verificou uma maior percentagem de conversão quando estas foram catalisadas pelos Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, respetivamente, iguais a 58% e 41%, enquanto com os T-POP1 e T-POP2 as conversões mostraram valores significativamente inferiores e iguais a 23% e 6%, respetivamente – tabela 4.4, entrada 12. Este decréscimo significativo do desempenho catalítico dos T-POPs com outros aldeídos substrato para além dos derivados contendo grupos nitro foi uma das razões que levou à sua modificação com Cu(II), para preparar os derivados metalados Cu@T-POPs, na busca de maiores eficiências no âmbito das reações de Henry com diversos substratos.

Procedeu-se também à comparação dos resultados obtidos com Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 como catalisadores nas diversas reações de Henry promovidas por aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias. Pela observação dos valores presentes na tabela 4.4, constataram-se conversões e seletividades próximas e, conseqüentemente, tendências similares utilizando ambos os catalisadores heterogéneos metálicos. Contudo, quando se promoveu o aumento da temperatura de reação de 40 °C para 60 °C, na tentativa de melhorar os resultados, verificou-se que a extensão da reação promovida com Cu@T-POP2 se manteve relativamente constante, uma vez que não ocorreu uma alteração significativa nas percentagens de conversão, contrariamente ao sucedido com o Cu@T-POP1. Deste modo, o maior aquecimento apenas originou decréscimos nas seletividades para os respetivos 2-nitroálcoois, que não correspondia ao desfecho pretendido. Tal facto ocorreu utilizando o 4-bromobenzaldeído e o 4-metilbenzaldeído como substratos. Para o primeiro a conversão manteve o valor de 75%, mas a seletividade decresceu de 90% para 68% com o aumento da temperatura (tabela 4.4, entrada 8); utilizando o segundo aldeído mencionado, a conversão variou apenas de 38% para 41%, mas a percentagem de 2-nitroálcool formado oscilou de 89% a 40 °C para 68% a 60 °C (tabela 4.4, entrada 12).

Genericamente, a partir dos resultados apresentados foi possível ainda concluir que todos os catalisadores se mostraram bastante promissores; no entanto, os Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 apresentam-se como materiais particularmente mais eficientes em catálise, levando a excelentes

conversões (até 97%) e seletividades (até 100%), em condições de temperatura menos drásticas, e na presença de aldeídos aromáticos com um grupo atrator de eletrões, preferencialmente em posição *para* no anel aromático. Estes resultados foram possíveis de obter na ausência de uma base externa, que normalmente é necessária para promover e acelerar as reações de Henry^{256,263}, o que é demonstrativo das fortes propriedades básicas dos T-POP1 e T-POP2 de estrutura aminal, que ao coordenarem com o ião Cu(II) são capazes de o tornar mais ácido e, como tal, num ativador mais forte aquando da coordenação do átomo de oxigénio do aldeído nesse centro metálico, facilitando o ataque nucleofílico dos aniões nitronato para a ocorrência da condensação nitro-aldólica.

A riqueza em grupos amina nos T-POPs e a sua natureza básica foi também comprovada pela utilização direta dos polímeros como organocatalisadores, tendo-se verificado os melhores resultados para as reações de Henry utilizando o T-POP1, o que pode estar novamente associado ao menor tamanho médio de poros, volume específico de poros e área superficial BET do T-POP2. No entanto, os valores de conversão alcançados com ambos os T-POPs mostraram-se mais modestos comparativamente aos obtidos com os Cu@T-POPs, mas, em geral, a utilização de T-POPs conduziu a um desfecho mais seletivo para as reações de Henry, possivelmente devido ao menor carácter básico dos grupos amina dos polímeros não modificados face aos ligandos acetato presentes nos Cu@T-POPs, que terão maior capacidade para promover a posterior reação de eliminação. Adicionalmente, a presença de centros ácidos de cobre nos Cu@T-POPs poderá também favorecer a ocorrência de desidratação a maiores temperaturas, por permitirem a coordenação do átomo de oxigénio do grupo hidroxilo do 2-nitroálcool.²⁶⁴

4.3. Reutilização dos catalisadores heterogéneos

Os materiais POPs utilizados como catalisadores apresentam-se como polímeros de estrutura reticulada, o que os torna insolúveis na maioria dos meios reacionais, pelo que as reações de Henry tendem a ocorrer em fase heterogénea, isto é, em condições nas quais o catalisador se encontra em fase sólida, os reagentes em fase líquida e a reação catalítica se processa na interface entre os dois meios. Consequentemente, os produtos da reação de Henry permanecerão solúveis na fase orgânica líquida, pelo que o material sólido (catalisador) pode ser facilmente recuperado por simples filtração ou por um processo de centrifugação seguido de decantação da fase líquida. Devido às robustas ligações covalentes que ligam as diferentes unidades constituintes do esqueleto polimérico poroso, os POPs apresentam excelente estabilidade térmica e química, pelo que são capazes de participar nas transformações químicas sem sofrer alteração estrutural nem desativação apreciável e, deste modo, após a sua recuperação é possível efetuar a sua reciclagem, ou seja, reutilizar os POPs como catalisadores em novos ciclos catalíticos nas mesmas condições reacionais, de modo a avaliar e interpretar possíveis alterações no seu desempenho catalítico. Neste contexto, procedeu-se à reutilização dos polímeros não modificados T-POP1 e T-POP2, e dos polímeros metalados

Capítulo 4. Catálise Heterogênea de Reações de Henry

Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 (obtidos por reação em metanol a 60 °C), por se mostrarem esqueletos catalíticos eficientes para a promoção de reações de Henry entre aldeídos aromáticos e o nitrometano, tal como se encontra descrito nos subcapítulos 4.1 e 4.2, e em particular quando o 4-nitrobenzaldeído foi utilizado como aldeído substrato, que corresponde à reação escolhida para os testes de reciclagem.

Após cada etapa reacional, a estratégia implementada para a recuperação do catalisador envolveu a centrifugação da mistura reacional, seguida de extração da fase líquida, com auxílio de uma pipeta de Pasteur. Seguidamente, o material polimérico sólido remanescente foi sujeito a processos de lavagem com diclorometano, tendo-se realizado novamente centrifugação e separação da fase líquida entre cada lavagem. Finalmente, antes de serem adicionadas novas frações de reagentes (4-nitrobenzaldeído e nitrometano) para a realização de um novo ciclo catalítico, o polímero foi seco a 40 °C numa estufa. Por sua vez, as fases líquidas combinadas foram evaporadas, para remover o diclorometano e o nitrometano, e o resíduo sólido restante foi dissolvido em clorofórmio deuterado e analisado por espectroscopia de ¹H-RMN, com o objetivo de determinar a conversão e seletividade.

Partindo do polímero T-POP1 foi possível preparar, por metalização pós-sintética com Cu(OAc)₂ · H₂O, dois catalisadores heterogêneos metálicos Cu@T-POP1; destes, o polímero obtido por metalização a 60 °C e a partir de uma solução de maior concentração de Cu(OAc)₂ · H₂O em metanol foi selecionado para os testes de reutilização, devido à maior eficiência num primeiro ciclo catalítico para a reação em estudo, como resultado de uma maior incorporação de cobre(II) na estrutura. A reação foi promovida por aquecimento convencional a uma temperatura moderadamente baixa (40 °C), culminando numa excelente conversão (97%) e seletividade para o 2-nitroálcool (93%) após 2 dias (tabela 4.2, entrada 22, secção 4.1). Utilizando estas condições reacionais otimizadas, o Cu@T-POP1 com melhor desempenho catalítico foi reutilizado em diversos ciclos catalíticos, encontrando-se os resultados obtidos na figura 4.2A.

Verificou-se uma diminuição da atividade catalítica ao longo das reutilizações, uma vez que as conversões decresceram cerca de 30% entre o primeiro e o quinto ciclo catalítico, para os quais se obtiveram valores de conversão, respetivamente, iguais a 97% e 67%, sendo possível constatar adicionalmente que as maiores reduções ocorreram nos segundo e terceiro ciclos de reutilização. Em termos gerais, a perda de atividade catalítica observada é maioritariamente devida à lixiviação do cobre(II) para a solução, uma vez que após nova metalização (ciclo 6) a conversão voltou a aumentar e a igualar o valor inicial. Esta observação mostra que a diminuição da fração de catalisador por perdas ocorridas ao longo dos procedimentos de recuperação e lavagem realizados entre ciclos catalíticos não afetou significativamente o desempenho na catálise.

A utilização do T-POP2 modificado com Cu(OAc)₂ · H₂O permitiu obter o análogo heterogêneo Cu@T-POP2, usando as melhores condições de metalização utilizadas na preparação do Cu@T-POP1. O polímero Cu@T-POP2 resultante foi também reutilizado na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e um excesso de nitrometano por aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias. Na figura 4.2B encontram-se as percentagens de conversão obtidas para cada ciclo catalítico

realizado com Cu@T-POP2, sendo possível constatar que este polímero metalado apresentou um desempenho catalítico idêntico ao Cu@T-POP1 numa primeira utilização (conversão de 97% e seletividade para o 2-nitroálcool igual a 94%). Contudo, ao longo dos ciclos de reciclagem ocorreu um decréscimo da atividade catalítica mais acentuado, comparativamente ao observado nos ensaios com Cu@T-POP1, o que é evidente pelas seguintes razões: 1) foi observada uma redução na conversão de 26% do primeiro para o segundo ciclo e, conseqüentemente, de 31% da segunda para a terceira etapa de reutilização; e 2) a conversão obtida na segunda utilização de Cu@T-POP2 (71%) praticamente decresceu ao nível do valor alcançado com Cu@T-POP1 apenas no quinto ciclo catalítico (67%). Por sua vez, após o célebre declínio inicial no desempenho catalítico, as conversões acabaram por atingir um patamar para valores moderados (entre 32% e 40%) nos ciclos 3 – 5.

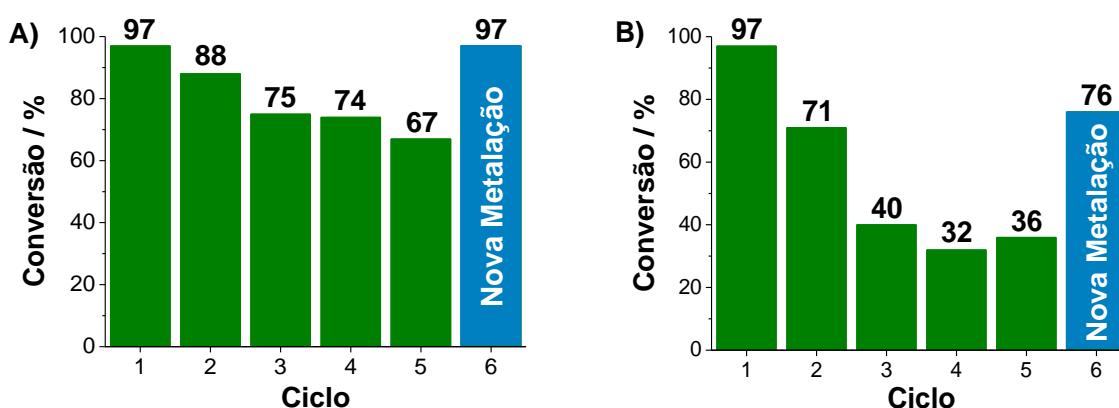


Figura 4.2. Efeito dos ciclos de reutilização dos catalisadores na eficiência de conversão: **A)** Cu@T-POP1 e **B)** Cu@T-POP2.

Para avaliar os fatores responsáveis pela redução abrupta do desempenho catalítico na reutilização de Cu@T-POP2 como catalisador realizou-se nova metalação do polímero remanescente ao fim do quinto ciclo catalítico. Após esse procedimento, verificou-se um aumento parcial da conversão de 36% para 76% num ciclo 6, o que demonstra, mais uma vez, que a lixiviação de cobre(II) para a solução afeta significativamente o comportamento catalítico dos polímeros metalados ao longo das reutilizações. Contudo, contrariamente ao sucedido na reciclagem de Cu@T-POP1, a percentagem de conversão obtida após nova metalação do Cu@T-POP2 não atingiu níveis idênticos aos iniciais, o que pode indicar perdas inevitáveis e mais significativas de catalisador no decorrer das reutilizações, apesar do especial cuidado tido nas diversas extrações da fase líquida.

A maior diminuição das conversões utilizando Cu@T-POP2 face a Cu@T-POP1 pode também dever-se a uma lixiviação mais acentuada de Cu(II) com o decorrer das reações, o que parece ser paradoxal, uma vez que o T-POP2 apresenta maior riqueza em grupos quelantes para a coordenação de metais comparativamente ao T-POP1, nomeadamente grupos hidroxilo para além de grupos *N*-enriquecidos, pelo que deveria ser um material capaz de interagir mais eficazmente com o cobre(II). No entanto, outras características essenciais do polímero T-POP2 podem estar a influenciar negativamente o seu desempenho, fazendo com que as ligações de coordenação

Capítulo 4. Catálise Heterogénea de Reações de Henry

metal-polímero se apresentem menores, em número, nomeadamente a sua menor área superficial específica, tamanho e volume de poros face ao T-POP1. Estes fatores poderão dificultar o transporte das espécies metálicas através dos canais e, igualmente, o seu contacto com os grupos quelantes à superfície do polímero, diminuindo a afinidade entre ambos e facilitando a passagem de Cu(II) para a fase líquida no decorrer da reação e dos procedimentos de lavagem. Desta forma, pelos resultados obtidos nos ensaios de reciclagem, concluiu-se que a utilização de T-POP1 como substrato para a complexação do Cu(II) conduziu a um desempenho catalítico superior e com redução menos significativa ao longo dos ciclos catalíticos.

Por sua vez, as seletividades para o 2-nitroálcool mantiveram-se sempre elevadas e não sofreram alterações significativas no decorrer dos ciclos de reciclagem dos dois polímeros metalados, Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, encontrando-se entre 91 – 97% e 94 – 100%, respetivamente.

Como descrito na secção 4.1, os organocatalisadores T-POP1 e T-POP2 também apresentaram um elevado desempenho catalítico na reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano por aquecimento convencional a 60 °C durante 2 dias, levando, respetivamente, a conversões de 94% e 84%, e a percentagens de 2-nitroálcool iguais a 99% e 98%, num primeiro ciclo catalítico. Por se terem obtido conversões ligeiramente inferiores face aos polímeros metalados, mesmo a temperaturas reacionais mais elevadas (60 °C ao invés de 40 °C), os T-POPs descritos apresentaram menor atividade catalítica na reação em estudo comparativamente aos respetivos Cu@T-POPs. No entanto, a evolução nas conversões ao longo de vários ciclos de reutilização dos T-POPs foi também avaliada, encontrando-se os valores obtidos apresentados na figura 4.3.

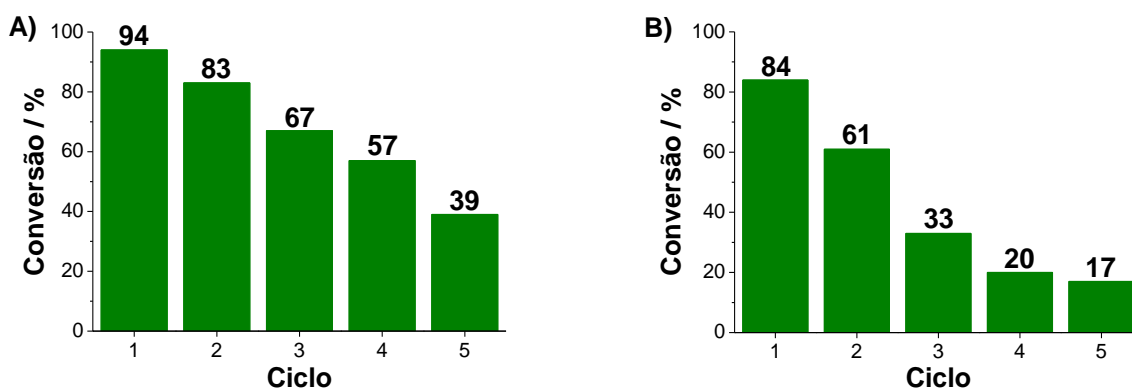


Figura 4.3. Efeito dos ciclos de reutilização dos catalisadores na eficiência de conversão: **A)** T-POP1 e **B)** T-POP2.

Para o T-POP1 (figura 4.3A) verificou-se um decréscimo nas conversões menos significativo em cada uma das etapas (entre 10 – 18%), comparativamente ao sucedido na presença do organocatalisador T-POP2 (figura 4.3B), com o qual a conversão sofreu uma redução de 84% para 61% e, de seguida, para 33% entre os ciclos 1 – 3. Nas duas reutilizações posteriores do T-POP2, as percentagens de conversão mantiveram valores modestos de 20% e 17%, respetivamente. Por sua vez, utilizando o T-POP1, a conversão mais baixa obtida, no quinto ciclo catalítico, foi de

39%, um valor significativamente superior aos 17% obtidos com o T-POP2 no mesmo ensaio de reciclagem e até mais elevado que a conversão obtida após o terceiro ciclo de reutilização do T-POP2 (33%). O decréscimo mais acentuado da eficiência catalítica nas reutilizações de T-POP2 face às do T-POP1 mostraram uma tendência idêntica ao observado com os respetivos Cu@T-POPs.

Uma vez mais, apesar da perda de atividade catalítica na reciclagem, a utilização dos T-POP1 e T-POP2 como catalisadores permitiu a geração praticamente exclusiva do produto 2-nitroálcool nas condições reacionais utilizadas, uma vez que as suas percentagens se situaram entre 97% e 100%.

Os procedimentos de recuperação entre ciclos catalíticos foram realizados em condições idênticas para todos os polímeros; no entanto, ao longo dos vários processos de extração das fases líquidas ocorrem inevitáveis perdas de catalisador, que podem atingir valores até cerca de metade da massa utilizada, ou seja, 10,0 mg. Eventuais perdas mais significativas de catalisador em determinadas situações poderão dever-se ao grau de reticulação da estrutura polimérica e à facilidade com que as partículas coloidais sedimentam por centrifugação, o que parece ser o fator mais explicativo dos resultados obtidos, uma vez que foi observada maior perda de massa de T-POP2, comparativamente a T-POP1. Adicionalmente, as propriedades morfológicas e superficiais do T-POP2 poderão também contribuir para os resultados menos promissores alcançados na sua reutilização para a reação de Henry em estudo, quer quando esse polímero foi usado para a imobilização de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, quer como organocatalisador. Nesta última situação, a menor área superficial do T-POP2 levará possivelmente a um contacto mais reduzido entre os grupos amina básicos, essenciais para a catálise, e os substratos e, por sua vez, a menor dimensão dos poros será mais propício ao seu bloqueio, por retenção de compostos (reagentes ou produtos) na estrutura reticulada, apesar de serem efetuadas lavagens com diclorometano entre reutilizações. Esse congestionamento dos canais poderá dificultar a difusão de reagentes até aos locais catalíticos do T-POP2 numa reação posterior, contribuindo para a desativação mais rápida do polímero e diminuição mais acentuada da eficiência catalítica.

Assim, é possível concluir que o polímero T-POP1, apesar de sofrer redução do desempenho catalítico, constitui o esqueleto orgânico mais promissor em termos de reutilização, uma vez que permite manter as conversões mais elevadas ao longo das sucessivas reutilizações, tanto na forma de Cu@T-POP1, como quando utilizado diretamente como organocatalisador. No entanto, os resultados mais promissores em termos de reciclabilidade surgiram quando Cu@T-POP1 foi usado como catalisador.

Em resumo, tendo em consideração o desempenho dos catalisadores em termos das condições de reação requeridas, abrangência a nível de substratos e potencial de reutilização nas reações de Henry, é possível referir que o Cu@T-POP1, obtido por metalação com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em metanol a 60 °C, apresentou uma melhor eficiência catalítica geral. É ainda possível concluir que pequenas modificações na estrutura do polímero podem conduzir a diferenças significativas nos rendimentos e quimiosseletividades das reações, bem como na capacidade de coordenação com metais e na sua preservação na estrutura polimérica ao longo de várias utilizações.

4.4. Efeito das reações de Henry na estrutura dos POPs

Espetroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho do polímero nativo T-POP1, do remanescente obtido por filtração após utilização única como organocatalisador heterogéneo (T-POP1 filtrado) e do resíduo sólido resultante do processo de reciclagem descrito no subcapítulo 4.3 (T-POP1 pós-reutilizações) encontram-se representados na figura 4.4, com o objetivo de verificar se ocorre retenção de moléculas na estrutura porosa reticulada do T-POP ou alterações estruturais no polímero.

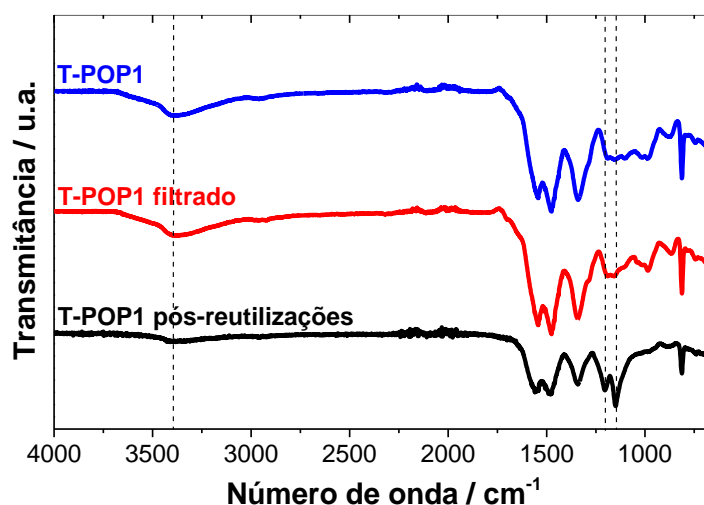


Figura 4.4. Espectros de infravermelho de T-POP1; T-POP1 filtrado, após uso único como organocatalisador; e T-POP1 após reutilização em cinco ciclos catalíticos.

Primeiramente, a semelhança dos espectros do T-POP1 nativo e do T-POP1 filtrado, após a utilização como organocatalisador heterogéneo numa reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano, permitiu constatar que o polímero T-POP1 pôde ser recuperado, por filtração, sem sofrer alterações estruturais visíveis por FTIR-ATR.

Por sua vez, o espectro do polímero recuperado após o processo de reutilização por cinco ciclos catalíticos apresenta algumas alterações comparativamente ao espectro do T-POP1 de partida, nomeadamente em bandas relativas à estrutura aminal característica do material polimérico, como o aparecimento de bandas mais isoladas e bem definidas a 1149 cm^{-1} e a 1204 cm^{-1} , atribuíveis a elongações C – N associadas aos grupos amina secundários, e a diminuição da intensidade da banda alargada centrada a 3400 cm^{-1} , que é devida a elongações N – H dos grupos amina secundários. As modificações verificadas entre os espectros do T-POP1 e do T-POP1 pós-reutilizações sugere, então, alterações estruturais ao nível dos grupos amina básicos que funcionam como locais catalíticos, podendo explicar alguma da desativação ocorrida no catalisador. Por FTIR-ATR não foi possível identificar compostos provenientes das reações de Henry retidos nos poros do polímero, dado não aparecerem novas bandas de absorção, a números de onda distintos dos existentes no POP original.

Termogravimetria

De modo a comprovar a ocorrência de alterações estruturais no T-POP1 após os ciclos de reciclagem, procedeu-se à comparação do perfil térmico do T-POP1 de partida com o obtido para o T-POP1 pós-reutilizações, encontrando-se os termogramas e respectivas curvas de dTG na figura 4.5.

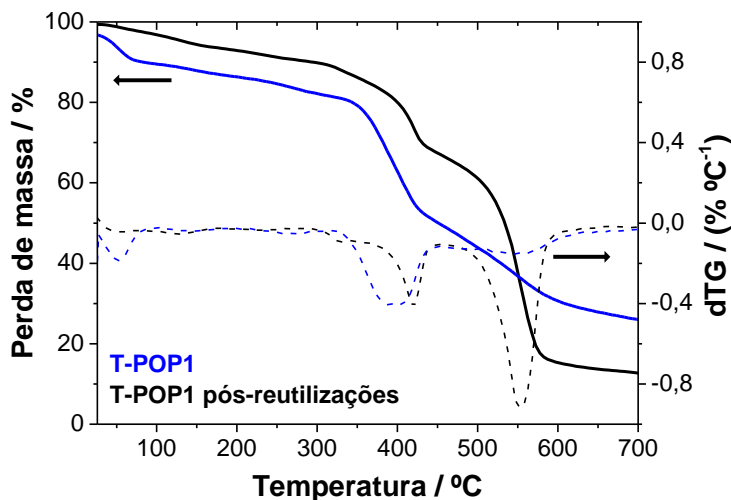


Figura 4.5. Termogramas e dTGs do T-POP1 e do T-POP1 após reutilização em cinco ciclos catalíticos.

Os perfis de degradação térmica dos dois materiais apresentam perdas progressivas e pouco acentuadas de massa para valores inferiores a 300 °C, o que pode indicar a presença de vestígios de compostos retidos na sua estrutura porosa em ambas as situações. Como resultado, não é possível concluir, mais uma vez, de forma inequívoca, acerca da retenção posterior de moléculas de reagentes ou de produtos nos poros do polímero, provenientes das reações de Henry.

No entanto, os termogramas e dTGs representados possuem diferenças significativas para temperatura superiores a 300 °C, uma vez que para o T-POP1 a maior perda de massa (31,4%) surge centrada a 402 °C, sendo seguida por um pico de degradação térmica menor de 21,4% (em massa) para $T_{\text{máx}} = 543$ °C, enquanto no T-POP1 pós-reutilizações ocorre o oposto, dado a menor perda de massa (22,7%) ocorrer a 422 °C e a maior degradação da estrutura (53,2%, em massa) ocorrer para valores de temperatura superiores, a 552 °C. Globalmente, verifica-se, ainda, que o T-POP1 utilizado como catalisador nos estudos de reutilização apresenta uma percentagem de perda de massa superior à do T-POP1 nativo, entre os 25 – 700 °C.

Os dois passos mais acentuados referidos anteriormente, a 402 – 422 °C e 543 – 552 °C, são atribuíveis à degradação térmica da estrutura polimérica, nomeadamente da melamina, podendo indicar a existência de partículas coloidais nas quais a estrutura do polímero T-POP1 apresenta diferentes graus de reticulação, acabando por ocorrer a degradação a temperaturas inferiores das partículas em que o grau de reticulação é menor e a temperaturas superiores das partículas de polímero mais reticulado, devido à sua maior estabilidade térmica. Pode-se, ainda, adiantar que as

Capítulo 4. Catálise Heterogênea de Reações de Henry

partículas de polímero com estrutura menos reticulada poderão ter menor massa molecular, possuindo maior tendência a permanecer dispersas na mistura reacional, sendo removidas, em maior extensão, aquando das extrações da fase líquida, efetuadas entre ciclos catalíticos, apesar dos cuidados tidos na minimização de perdas. Por sua vez, restará na mistura reacional maior teor em partículas de polímero mais reticulado (possivelmente de maior massa molecular), que tenderão a sedimentar mais facilmente por centrifugação. Esta explicação parece estar de acordo com as perdas de catalisador ocorridas ao longo dos ciclos catalíticos, que levam ao aumento da predominância da fração de polímero mais reticulado em detrimento da quantidade menos reticulada e, como tal, à inversão da área dos picos de degradação térmica observados na curva de dTG do T-POP1 pós-reutilizações face ao sucedido no T-POP1 nativo.

Capítulo 5

5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

Os POFs são materiais dotados de um conjunto de características promissoras que os tornam eficientes em inúmeras aplicações, apresentando-se não só como plataformas úteis em catálise heterogênea, como descrito no capítulo 4, mas também como esqueletos porosos com destaque para a adsorção de substâncias presentes em diversos meios, numa perspectiva de remediação ambiental de poluentes presentes nos solos, nas águas e no ar.

A extensão de adsorção dos materiais POFs é determinada: i) pela sua área superficial, que define o tamanho da interface do adsorvente sólido, devendo ser um valor elevado para assegurar uma maior região de contacto e de interação com o adsorvato; e ii) pela composição química e estrutura porosa, ambas importantes para garantir uma retenção seletiva e específica de analitos alvo. Deste modo, para otimizar o desempenho destes compostos é, então, requerido um ajuste e controlo preciso da sua estrutura, o que é facilmente conseguido devido à enorme versatilidade estrutural e sintética existente para a construção deste tipo de polímeros de natureza puramente orgânica.⁹⁹ Por sua vez, a sua excecional robustez química e mecânica torna-os vantajosos para a realização de estudos de adsorção em variados meios, permitindo igualmente, para efeitos de reutilização, a sujeição dos materiais a condições mais drásticas (i.e., solventes, soluções ou tratamento térmico), com o objetivo de eliminar os adsorvatos sequestrados nos poros, sem causar a destruição da estrutura. Além disso, existe também relativa facilidade no que respeita à dispersão dos POFs, obtidos na forma de pó, em matrizes, para formar materiais compósitos mais processáveis em termos práticos e, porventura, mais seletivos. Assim, através da combinação entre a porosidade e funcionalidade dos POFs e as boas propriedades mecânicas das matrizes torna-se possível obter membranas autossuficientes e eficientes para processos de filtração ou separação.⁹⁹

Neste capítulo encontram-se descritas experiências para a quantificação do processo de adsorção de diversas substâncias quando presentes em meio aquoso, em etanol ou metanol, usando os POFs amorfos (POPs) sintetizados como adsorventes. Por sua vez, os adsorvatos escolhidos são, frequentemente, poluentes, pelo que os testes realizados revelam enorme importância ao nível da remediação ambiental de efluentes aquosos contaminados. Globalmente, foram obtidas as curvas de calibração, capacidades, isotérmicas e cinéticas de adsorção e realizados ciclos de adsorção–dessorção, com o objetivo de avaliar o desempenho de um total de três T-POPs (T-POP1, T-POP2 e T-POP3), com estruturas e características distintas, na adsorção de metais pesados (Cu(II) e Ce(III)) e dos corantes alaranjado de metilo (MO) e azul de metileno (MB).

5.1. Adsorção de cobre(II)

O cobre (Cu) é um metal pesado muito utilizado na galvanoplastia, fabrico de baterias e nas indústrias têxteis e mineiras, áreas geradoras de águas residuais e lamas, o que poderá conduzir a efeitos nefastos no ambiente aquático ou a inúmeras consequências a nível humano, como problemas de fígado, rins, hemólise, distúrbios gastrointestinais, síndrome gripal e dificuldades respiratórias. Deste modo, apesar do cobre ser um micronutriente essencial à promoção de vida e saúde humana, o seu valor paramétrico em água situa-se nos $2,0 \text{ mg L}^{-1}$, em Portugal.²⁶⁵ Consequentemente, o Cu poderá ser encontrado como contaminante em diversos alimentos, destacando-se o marisco, fígado, cogumelos, frutos secos e chocolate.¹²⁵ Apesar de poder ocorrer nos estados de oxidação 0, +1 e +2, este último é o mais comum e também o mais tóxico.²¹⁷

Neste subcapítulo é avaliado o desempenho geral dos T-POPs sintetizados como polímeros adsorventes de iões Cu(II) de soluções aquosas, numa perspetiva de remoção deste contaminante inorgânico de águas residuais. Por sua vez, realizaram-se igualmente experiências para compreender a extensão de adsorção de Cu(II) por parte dos T-POP1 e T-POP2 em etanol à temperatura ambiente ou em metanol a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, uma vez que estas correspondem às condições de metalação pós-sintética utilizadas para a obtenção dos polímeros Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2, cuja atividade catalítica foi avaliada no capítulo 4. Procedeu-se ainda à investigação dos efeitos de adsorção de Cu(II) em água ou em etanol na morfologia de superfície de um dos polímeros (T-POP1) e, por sua vez, realizou-se uma análise elementar do polímero T-POP1 após a adsorção de Cu(II) em água e em etanol.

Utilizou-se para os estudos de adsorção acetato de cobre(II) mono-hidratado, $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dado tratar-se de um sal orgânico vulgarmente utilizado na catálise de reações de acoplamento em síntese orgânica. No estado sólido, o referido complexo apresenta-se na forma de di-hidrato dinuclear $\text{Cu}_2(\text{OAc})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ de cor azul-esverdeada, com quatro ligandos acetato em geometria octaédrica que se organizam em ponte e duas moléculas de água que se encontram axiais, possuindo estrutura em “roda de pás” (figura 4.1, capítulo 4). Por sua vez, quando dissolvido em solução aquosa, é promovida a sua completa dissociação a iões Cu(II) e complexos monoméricos de cobre com água e acetato como ligandos, dependendo do pH. Já em solventes orgânicos, incluindo o etanol e metanol, o acetato de cobre(II) forma agregados de grandes dimensões, predominando espécies com três a seis átomos de cobre em solução.^{266–268}

A heterólise quantitativa do acetato de cobre(II) em água origina espécies em solução que são transparentes na região do ultravioleta-visível (UV-vis). Apesar disso, investigou-se a deteção do ião Cu(II) em solução aquosa através da implementação do método espectrofotométrico usando polietilenoimina como sonda, desenvolvido e validado por Wen *et al.*²⁶⁹; contudo, esta abordagem não possuía nem precisão nem rigor na quantificação do ião Cu(II) nas soluções sujeitas aos testes de adsorção. Como tal, procedeu-se à quantificação direta de Cu(II) em água por espectroscopia de absorção atómica com atomização em chama (F-AAS), a 325 nm , recorrendo ao método da curva de

calibração. Tal foi possível por os átomos de cobre formados em fase gasosa se encontrarem no estado fundamental ($^2S_{1/2}$) e absorveram radiação com esse comprimento de onda (λ), levando à transição do elétron da orbital semipreenchida 4s para uma orbital 4p não ocupada, com consequente formação de um estado excitado (2P). Previamente às leituras de absorvância, todas as soluções em estudo (amostras branco, soluções padrão e amostras resultantes dos testes de adsorção) foram acidificadas adicionando 10% (v/v) de uma solução de ácido nítrico 1 M, para solubilizar eventuais precipitados e garantir que a quantidade total de metal se encontrava em solução na forma de Cu(II) livre. Para efeitos de quantificação, usaram-se os valores médios das absorvâncias lidas em triplicado.

A curva de calibração de Cu(II) em água (figura 5.1), para o comprimento de onda de 325 nm, apresentou um ajuste linear até à concentração em Cu(II) de 30,00 mg L⁻¹, com um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9988. Os parâmetros estatísticos da curva de calibração encontram-se na tabela 5.1, na qual se inclui o declive da reta de ajuste (b_1), o seu erro padrão (σ) e os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ).

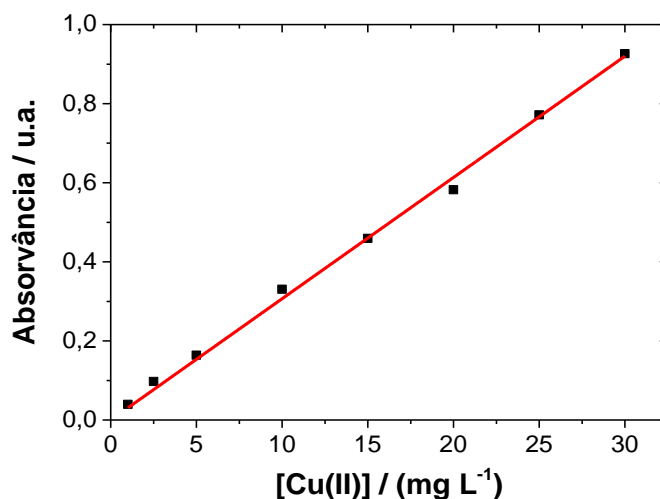


Figura 5.1. Curva de calibração de Cu(II) em água na presença de HNO₃ 10% (v/v) (F-AAS a 325 nm).

Tabela 5.1. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Cu(II) em água.

λ / nm	b_1 ($\sigma(b_1)$) / L mg L ⁻¹	R^2	LOD / mg L ⁻¹	LOQ / mg L ⁻¹	Gama Analítica / mg L ⁻¹
325	0,0307 (0,0004)	0,9988	1,26	3,78	1,00 – 30,00

Inicialmente foram medidas as eficiências de adsorção, Q (%), de Cu(II) por parte do T-POP1 em soluções com diferentes concentrações iniciais (C_0) do ião metálico em água ultrapura (figura 5.2), tendo-se promovido ensaios de remoção nos quais a razão sólido-líquido foi de 1,0 mg mL⁻¹ e o tempo de incubação das amostras foi de 24 horas, a 120 rpm e 25 °C. Através da figura 5.2 foi possível observar que o polímero T-POP1 conduziu a eficiências de remoção de Cu(II) de meios aquosos entre 3,1 e 6,5%, valores bastante modestos e dependentes da concentração inicial de Cu(II). Assim, apesar da estrutura aminal do T-POP1 e da possibilidade de

estabelecimento de interações favoráveis entre os íons Cu(II) e os átomos de azoto abundantes no polímero, tal ocorrência foi diminuta, uma vez que a sequestração e recuperação de Cu(II) por parte do POP ocorreu em pequena extensão.

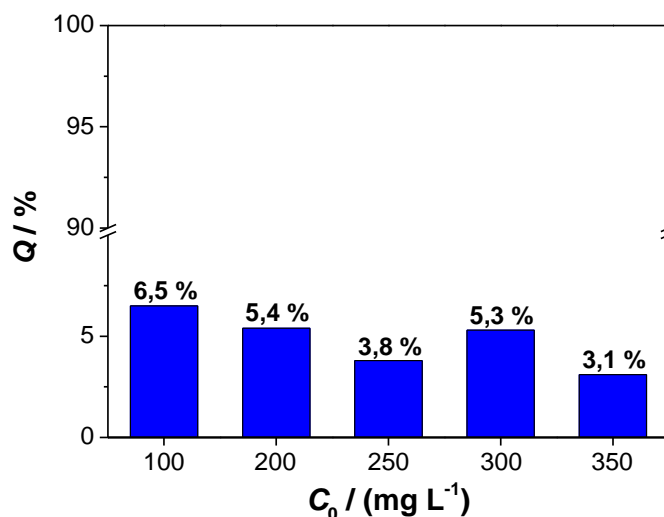


Figura 5.2. Efeito da concentração inicial de Cu(II) na eficiência de remoção de cobre em água milli-Q por parte do T-POP1 (a 25 °C).

Os processos de adsorção são condicionados por algumas propriedades das águas, em particular pelo seu pH. Deste modo, com base nos resultados preliminares, representados na figura 5.2, considerou-se uma solução de 100 mg L⁻¹ em Cu(II), devido à eficiência ligeiramente superior obtida para este valor de concentração, com o objetivo de estudar a remoção de Cu(II) de meios aquosos a diferentes valores de pH, compreendidos entre 2,0 e 7,0. Estas experiências foram efetuadas usando os T-POP1, T-POP2 e T-POP3 como materiais adsorventes e aumentando a razão sólido-líquido para 1,5 mg mL⁻¹, na tentativa de conseguir maior grau de adsorção. A comparação dos resultados obtidos com os três polímeros mencionados encontra-se representada na figura 5.3.

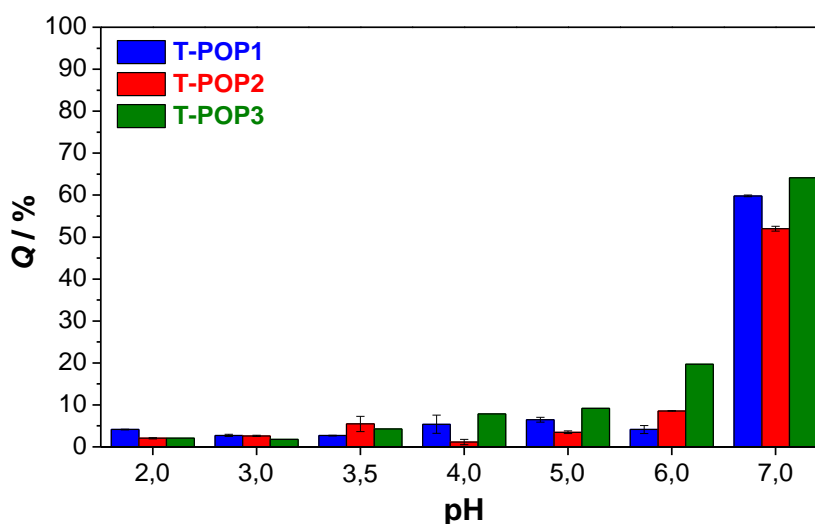


Figura 5.3. Efeito do pH na eficiência de remoção de cobre por parte dos vários T-POPs, partindo de soluções de cobre de 100 mg L⁻¹ (a 25 °C).

A partir da análise do gráfico observaram-se baixas eficiências de remoção de Cu(II) em amostras aquosas de $\text{pH} \leq 6,0$, com percentagens entre 2,7 – 6,5%, 1,2 – 8,6% e 1,8 – 19,7% para os T-POP1, T-POP2 e T-POP3, respetivamente. Já para soluções aquosas com $\text{pH} = 7,0$, as eficiências obtidas sofreram, pela ordem dos três polímeros, um aumento significativo para 59,8%, 52,0% e 64,1%, o que está de acordo com os valores das áreas superficiais dos T-POPs, acessíveis aos iões metálicos ($S_{\text{BET}}(\text{T-POP3}) > S_{\text{BET}}(\text{T-POP1}) > S_{\text{BET}}(\text{T-POP2})$). Em geral, observando toda a gama de pH , os melhores resultados foram obtidos usando o T-POP3, o que também pode ser explicado pela presença de grupos carboxilo na sua estrutura. No entanto, não foi possível efetuar estudos a valores de $\text{pH} > 7,0$, porque foi observada precipitação de hidróxido de cobre.

Como referido anteriormente, o pH da solução é um parâmetro que governa a adsorção de determinados analitos, principalmente se se tratar de iões metálicos, uma vez que a acidez do meio tem um papel importante na especiação metálica e, conseqüentemente, na capacidade e mecanismo de adsorção.²⁷⁰ Pelo equilíbrio de especiação química do cobre representado na figura 5.4, verifica-se que a espécie $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ predomina em solução para valores de $\text{pH} < 7,0$. No entanto, com o aumento do pH , o $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ irá hidrolisar para formar outros complexos de cobre hidrossolúveis, nomeadamente $\text{Cu}(\text{OH})^+$, que começa a tornar-se relevante em solução para valores de $\text{pH} > 5,0$. Por sua vez, para valores de pH entre 7,0 – 8,5, a fração de espécies de cobre nas formas de $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $\text{Cu}(\text{OH})^+$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$ torna-se mais similar e uma contínua basificação do meio irá favorecer uma maior formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ e, posteriormente, de $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$. Como o $\text{Cu}(\text{OH})_2$ é pouco solúvel em água, terá tendência a precipitar, tipicamente para valores de $\text{pH} > 6,5$, tornando difícil de perceber se a $\text{pH} = 7,0$ é a precipitação ou a adsorção que predomina, no entanto, foi o limite experimental até ao qual não se verificou precipitação apreciável visível a olho nu.^{271,272}

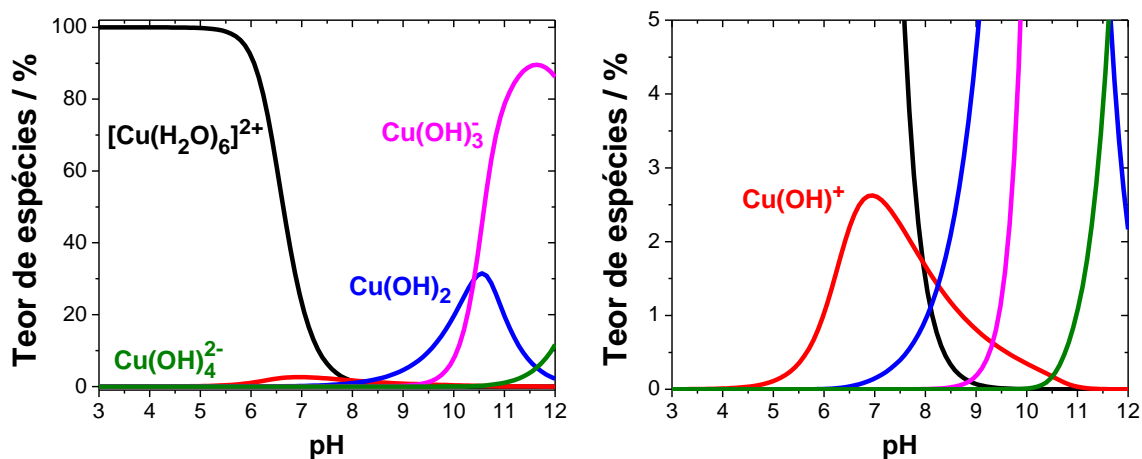


Figura 5.4. Especiação química do cobre em água, para uma concentração total do ião metálico de 0,001 M (a imagem da direita representa uma ampliação entre 0 – 5%).

A estrutura molecular do adsorvente é também determinante das suas características, que afetarão, por sua vez, o seu desempenho. Como tal, para além da área de superfície, um dos fatores a ter em consideração nos fenómenos de adsorção é a carga superficial das partículas poliméricas

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

preparadas, principalmente se as espécies de adsorvato forem carregadas electrostaticamente, como ocorre com os catiões Cu(II), uma vez que esta propriedade de superfície pode ser influenciada pelo pH e governará as interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente.²⁷⁰ Foram, então, medidos os valores de potencial zeta dos três polímeros dispersos em água milli-Q (a pH = 6,0 – 7,0), sendo, respetivamente, iguais a (154 ± 9) mV, (139 ± 9) mV e (69 ± 3) mV para os T-POP1, T-POP2 e T-POP3, o que comprovou o carácter positivo das suas superfícies, derivado da existência de uma fração de átomos de azoto protonados nas estruturas poliméricas, que se apresentará indisponível para coordenar com os iões Cu(II). Este resultado mostrou também a maior predisposição para a ocorrência de interações eletrostáticas repulsivas entre as partículas dos polímeros e os iões Cu(II), o que permitiu explicar as eficiências inferiores a 20% obtidas em meios ácidos, apesar da abundância de grupos quelantes de metal na estrutura dos materiais, i.e., grupos amina, grupos hidroxilo e grupos carboxilo. Por sua vez, a pH = 7,0, visualiza-se a existência de uma maior concentração em solução de espécies de cobre com menor densidade de carga positiva (e.g., Cu(OH)⁺), que tenderão, por princípio, a ser mais prontamente adsorvidas pelos polímeros de superfície positiva, o que poderá explicar as maiores eficiências de adsorção obtidas a este valor de pH, apesar da eventual competição entre o processo de adsorção e de precipitação.

O efeito da carga superficial do polímero na adsorção de cobre foi maioritariamente visível para o T-POP3, pois como este apresenta um valor de potencial zeta menos positivo que os restantes, origina menores forças de repulsão para com as espécies de cobre também positivas presentes em solução. Isto permite explicar o sucessivo aumento das eficiências de adsorção no T-POP3 com o aumento de pH (e, conseqüente, neutralização de cargas positivas), assumindo sempre percentagens de remoção superiores às obtidas com os T-POP1 e T-POP2 para valores de pH $\geq 4,0$ (desde 7,9% a pH = 4,0 até 64,1% a pH = 7,0). Desta forma, é possível referir que a interação particularmente favorável entre o adsorvato e os átomos de azoto e de oxigénio presentes na estrutura do polímero T-POP3 se tornou mínima o suficiente para contrariar as forças repulsivas, nomeadamente para valores de pH $\geq 4,0$, aos quais a fração de grupos carboxilo na forma aniónica começa a predominar, primeiro devido à desprotonação de grupos carboxilo livres (a pH acima de 4,7) e, posteriormente, para valores de pH $> 6,9$, como resultado da maior fração de grupos carboxilato deixarem de estar na forma de sal com os grupos amina secundários adjacentes, devido à ocorrência da sua hidrólise (como descrito na secção 3.3).

Também o polímero T-POP3A, obtido por reação entre melamina, tereftalaldeído e 4-carboxibenzaldeído, foi utilizado em ensaios preliminares de adsorção de Cu(II) a diferentes valores de pH (≤ 6) dado se ter registado uma ténue incorporação do monoaldeído e, conseqüentemente, de grupos carboxilo na estrutura. No entanto, as percentagens de remoção de Cu(II) obtidas mantiveram-se sempre baixas e não diferiram apreciavelmente das observadas com o T-POP1. A eficiência de remoção mais alta obtida com o T-POP3A foi de 10,7% a pH = 6,0, para soluções de cobre com concentração inicial (C_0) de 100 mg L⁻¹.

Um outro fator que pode afetar a adsorção de substâncias é a velocidade de agitação, sendo que, tipicamente, os melhores resultados são obtidos quando ocorre uma maior dispersão de partículas homogêneas, devido à diminuição da espessura da camada limite e ao aumento da velocidade de transferência de massa.²⁷³ Neste sentido, para avaliar o efeito da agitação nos processos de adsorção foram comparados os valores das eficiências percentuais obtidas por incubação das amostras a 120 rpm ou a agitação magnética a 500 rpm, durante 24 horas. Contudo, uma agitação mais rápida não provocou alterações nos resultados modestos previamente obtidos.

A última abordagem para aumentar a extensão de remoção de cobre de amostras aquosas, utilizando os T-POPs, passou pela adição de diferentes concentrações de surfactante para facilitar o contacto entre o polímero e as espécies de cobre presentes em solução, uma vez que os surfactantes são moléculas anfífilas potencialmente promissoras para a redução da tensão superficial do meio onde estão dissolvidos e/ou da tensão interfacial entre duas fases não miscíveis, neste caso, entre o polímero de natureza hidrofóbica e as espécies carregadas de cobre dissolvidas em solução.² Foi escolhido o surfactante não iônico éter monododecil hexaetilenoglicol ($C_{12}E_6$), pois um surfactante iônico, como, por exemplo, o dodecil sulfato de sódio (SDS), teria propensão acrescida a ligar os catiões de cobre na sua porção hidrofílica aniônica, competindo com o polímero pela retenção do metal. Os estudos de adsorção foram efetuados dispersando cerca de 15,0 mg dos polímeros T-POP1 ou T-POP2 em 10 mL de soluções de Cu(II) de 100 mg L⁻¹, em água milli-Q, contendo diferentes concentrações do referido surfactante, 20 μM, 40 μM ou 60 μM (teores abaixo da concentração micelar crítica, situada entre 70 – 80 μM, para evitar eventuais efeitos na adsorção devido à formação de micelas²⁷⁴). Conforme representado na figura 5.5, os valores obtidos para as eficiências de remoção na presença de $C_{12}E_6$ mantiveram-se sempre baixos, entre 0,6 – 5,6%, pelo que a utilização de surfactante também não melhorou a interação entre os iões Cu(II) e a superfície das partículas poliméricas dos T-POP1 e T-POP2. Para o caso do T-POP1 foi ainda observada uma tendência decrescente nas eficiências de remoção com o aumento da concentração de surfactante.

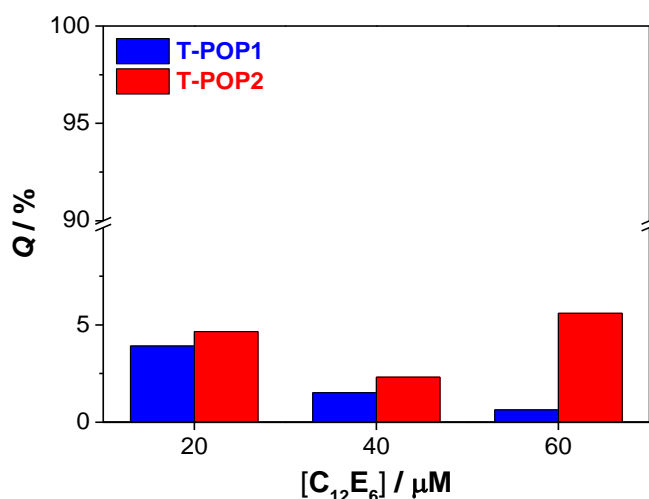


Figura 5.5. Efeito da concentração de surfactante $C_{12}E_6$ na eficiência de remoção de cobre por parte dos T-POP1 e T-POP2, para soluções de cobre com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ (a 25 °C).

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

De seguida, como os catalisadores Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 foram genericamente preparados a partir do respetivo T-POP recorrendo a uma solução de Cu(II) em etanol à temperatura ambiente ou em metanol a 60 °C, realizaram-se experiências com o objetivo de determinar as quantidades de Cu(II) adsorvidas nos polímeros em ambas as condições. Adicionalmente, foram determinadas as eficiências e isotérmicas de adsorção de Cu(II) em etanol, a 25 °C, usando os polímeros T-POP1 e T-POP2.

Quando se dissolve o acetato de cobre(II) em etanol é mais proeminente a formação de agregados, dado a ligação entre os ligandos acetato e os iões Cu(II) ser fortalecida pela diminuição da constante dielétrica do solvente, que será maior para o caso da água.²⁷⁵ Desta forma, a existência de estruturas moleculares leva ao aparecimento de bandas na região do UV-vis, com máximos a 248 e 702 nm, ambas devidas a uma configuração de interações entre as transições $\sigma \rightarrow \sigma^*$ das ligações Cu – O existentes na coordenação do tipo ponte do acetato de cobre(II) (figura 4.1, capítulo 4). Por sua vez, ocorre um ombro centrado a 370 nm, devido à transferência de eletrão entre dois iões Cu(II) nos agregados formados.²⁶⁸ Como tal, o acetato de cobre(II) em etanol apresenta um espectro de UV-vis bem definido, pelo que se recorreu à técnica de espectroscopia de UV-vis e nomeadamente aos valores de absorvância a 702 nm para os procedimentos de quantificação.

Foi inicialmente elaborada uma curva de calibração para a determinação do teor em Cu(II) nas diversas soluções em etanol em estudo (figura 5.6), tendo-se obtido um ajuste linear até à concentração em Cu(II) de 400,3 mg L⁻¹, com um valor de R^2 de 0,9984 e um coeficiente de absorção molar (ϵ) de $(145 \pm 2) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, encontrando-se os parâmetros estatísticos da curva validada na tabela 5.2. É de salientar que o coeficiente de absorção molar é praticamente o dobro do valor descrito em metanol ($75,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 709 nm), devido à maior constante dielétrica deste solvente favorecer a dissociação do complexo^{275,276} e, por sua vez, é comparável ao de outros complexos metálicos em etanol, formados igualmente por interações entre o ião Cu(II) e ligandos com grupos carboxilato, na proporção molar 1:2, e que apresentam o máximo de absorvância também próximo a 700 nm.²⁷⁷

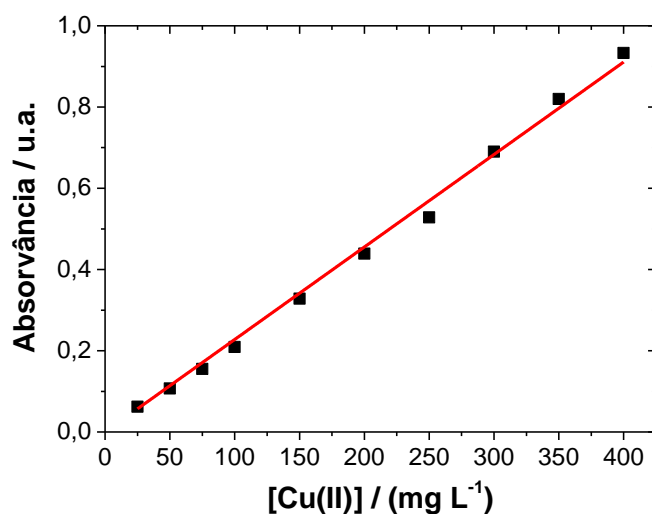


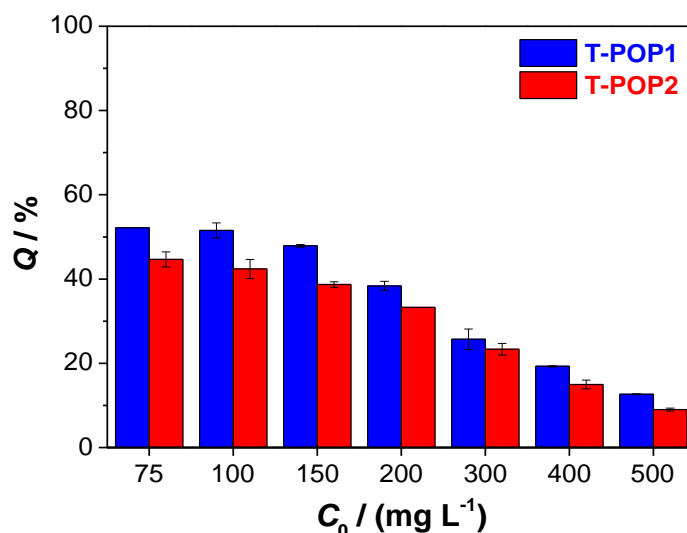
Figura 5.6. Curva de calibração de Cu(II) em etanol (espectroscopia de UV-vis a 702 nm).

Tabela 5.2. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Cu(II) em etanol.

λ / nm	$b_1 (\sigma(b_1)) / \text{L mg}^{-1}$	R^2	$\varepsilon (\sigma(\varepsilon)) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	LOD / mg L^{-1}	LOQ / mg L^{-1}	Gama Analítica / mg L^{-1}
702	0,00228 (0,00003)	0,9984	145 (2)	17,3	51,9	25,0 – 400,3

De modo análogo ao realizado em água, estimaram-se as eficiências percentuais de adsorção de Cu(II) em etanol por parte dos T-POP1 e T-POP2 em função dos valores de concentração inicial (C_0) das soluções, conforme representado na figura 5.7. Os valores foram obtidos após incubação por 24 horas, a 25 °C e 120 rpm, de amostras de referência (sem adsorvente) e de amostras contendo polímero, numa razão sólido-líquido de 1,5 mg mL⁻¹.

Pela análise da figura 5.7, verificou-se que as eficiências de adsorção de Cu(II) obtidas para concentrações iniciais compreendidas entre 75 e 500 mg L⁻¹ se apresentaram, em termos médios, entre 52,1 e 12,7% para o T-POP1 e entre 44,6 e 9,0% para o T-POP2, sendo valores genericamente superiores aos obtidos em soluções aquosas, excetuando ao valor limite de pH = 7,0, o que mostra que a capacidade de adsorção pode também ser influenciada pelo meio de adsorção (i.e., solvente utilizado) e que existe uma maior efetividade da reação de metalização dos T-POPs, para a obtenção dos derivados Cu@T-POPs, na presença do solvente orgânico. Tal ocorrência pode dever-se ao facto do cobre em etanol se encontrar na forma agregada, resultando em estruturas com um maior número de pares de elétrons não ligantes para interagir com os polímeros, de carga superficial positiva.


Figura 5.7. Efeito da concentração inicial de Cu(II) na eficiência de adsorção de cobre em etanol por parte dos T-POP1 e T-POP2 (a 25 °C).

As eficiências de adsorção mostraram-se novamente dependentes da concentração inicial de Cu(II), sendo visível uma diminuição percentual com o aumento da concentração, que apesar de poder resultar da eventual saturação dos locais de adsorção à superfície dos polímeros, é de esperar que se deva essencialmente a um maior deslocamento do equilíbrio para a formação de agregados de cobre a maiores concentrações, com conseqüente aumento da sua estabilidade e diminuição da

afinidade das estruturas metálicas para os polímeros. Daí ter sido observada não só uma redução nas eficiências de adsorção como nos valores de q_e para $C_0 > 300 \text{ mg L}^{-1}$ (pontos não ajustados na figura 5.8), tendo sido atingida uma capacidade máxima de adsorção para concentrações iniciais próximas a 300 mg L^{-1} . Adicionalmente, por forma a comparar claramente o efeito da estrutura e das propriedades dos polímeros na adsorção de Cu(II) representaram-se, na figura 5.8, as isotérmicas de adsorção aquando da utilização dos T-POP1 e T-POP2 como adsorventes na presença do ião metálico como adsorvato, em etanol.

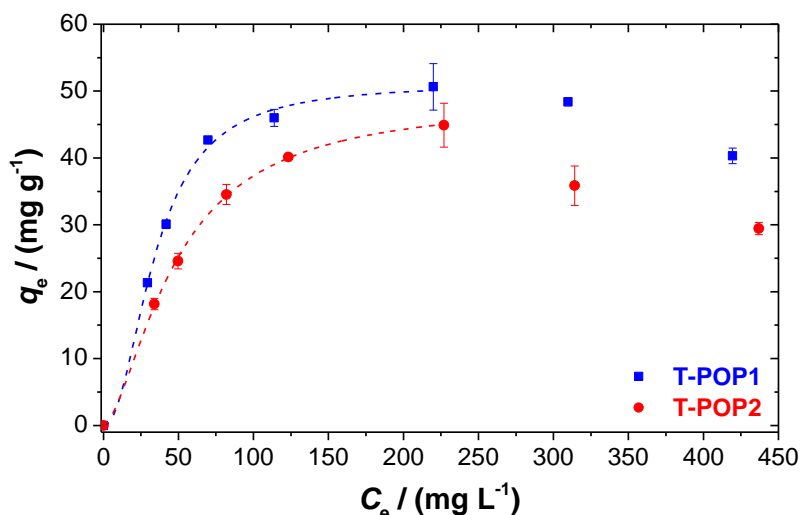


Figura 5.8. Isotérmicas de adsorção de Cu(II) em etanol, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes da equação de Hill aos dados experimentais.

A isotérmica de Hill ajustou com maior precisão os dados de adsorção obtidos com ambos os polímeros, em detrimento dos modelos de Langmuir e de Freundlich, o que é evidente pelo maior valor de R^2 e menor AIC para o primeiro caso (tabela 5.3).

Tabela 5.3. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de Cu(II) em etanol.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente	
		T-POP1	T-POP2
Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m / (\text{mg g}^{-1})$	64 ± 6	61 ± 4
	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	$0,022 \pm 0,006$	$0,014 \pm 0,003$
	R^2	0,9195	0,9705
	AIC	8,2	5,7
Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n_F} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_F})$	9 ± 4	5 ± 2
	$1/n_F$	$0,34 \pm 0,09$	$0,41 \pm 0,08$
	R^2	0,7900	0,8861
	AIC	10,3	8,6
Hill $q_e = \frac{q_{S_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$q_{S_H} / (\text{mg g}^{-1})$	51 ± 1	49 ± 1
	$K_D / ((\text{mg L}^{-1})^{n_H})$	1737 ± 1562	505 ± 162
	n_H	$2,1 \pm 0,3$	$1,61 \pm 0,09$
	R^2	0,9968	0,9994
	AIC	4,5	-0,3

A partir dos ajustes do modelo de adsorção de Hill obtiveram-se valores para o coeficiente de cooperatividade (n_H) superiores à unidade, o que indica que o fenómeno de adsorção é um processo cooperativo favorável, no qual a ligação de um ião Cu(II) a um local específico na superfície do adsorvente irá facilitar a interação de iões metálicos noutros locais ativos da mesma macromolécula, sendo os pontos de adsorção assumidos como homogéneos. Desta forma, a interação adsorvato–adsorvente tende a ocorrer até se atingir uma capacidade máxima de adsorção q_{SH} , igual a (51 ± 1) mg g⁻¹ para o T-POP1 e (49 ± 1) mg g⁻¹ para o T-POP2, tratando-se possivelmente de um processo de adsorção em monocamada, devido a uma maior e mais aceitável aproximação da equação de Langmuir aos perfis obtidos, comparativamente à isotérmica de Freundlich, embora a melhor descrição dos resultados tenha surgido com o modelo de Hill.

Apesar das eficiências de adsorção (figura 5.7) e das capacidades q_{SH} (figura 5.8 e tabela 5.3) mostrarem valores próximos para ambos os polímeros, foi possível constatar resultados ligeiramente superiores para qualquer concentração em estudo utilizando o T-POP1 como material adsorvente de Cu(II) em etanol ao invés de T-POP2, tal como se verificou aquando dos estudos de adsorção de Cu(II) em água (a 100 mg L⁻¹), particularmente a pH = 7,0 (figura 5.3). Em ambas as situações, o T-POP2 foi capaz de acomodar menor quantidade de Cu(II) face a uma massa idêntica de T-POP1, podendo-se adiantar que, embora o T-POP2 apresente uma maior densidade de grupos quelantes (não só grupos amina mas também grupos hidroxilo), existem outras características deste polímero que permitem explicar o seu menor desempenho na adsorção de Cu(II), nomeadamente o menor tamanho dos seus poros e o seu valor de S_{BET} inferior, que leva a uma menor superfície de contacto entre o adsorvato e o adsorvente, diminuindo a probabilidade de interação entre ambos.

Através dos valores da constante de Hill (K_D) e do coeficiente de cooperatividade (n_H) representados na tabela 5.3, obtiveram-se também as constantes de dissociação por local de adsorção (K_d), sendo, respetivamente, iguais a (35 ± 21) mg L⁻¹ e (48 ± 14) mg L⁻¹ para os T-POP1 e T-POP2. O maior valor de K_d obtido para o T-POP2 demonstra que o ião Cu(II) e, em particular, esse polímero recetor possuem menor afinidade entre si, o que corrobora as conclusões anteriormente elaboradas e permite igualmente justificar uma possível ocorrência de maior lixiviação de Cu(II) para a solução ao longo dos ciclos de reciclagem do catalisador Cu@T-POP2, e o consequente decréscimo mais drástico observado no seu desempenho catalítico (como descrito na secção 4.3).

Uma vez que a primeira abordagem de metalização pós-sintética do T-POP1 foi realizada em etanol à temperatura ambiente, partindo de uma solução de Cu(II) com concentração 211,8 mg L⁻¹, é possível referir, com base nas eficiências obtidas e no melhor ajuste da isotérmica de adsorção de Hill, que ocorreu uma incorporação de cerca de 32% do teor em Cu(II) dissolvido, o que significou uma adsorção num valor próximo a 49 mg de Cu(II) por grama de T-POP1 ($q_e = 49$ mg g⁻¹). Por sua vez, em condições análogas, os resultados obtidos para a modificação do T-POP2 foram, respetivamente, $Q = 27\%$ e $q_e = 42$ mg g⁻¹. Para os dois polímeros, os valores foram próximos da capacidade máxima de adsorção, devido à proximidade da concentração inicial usada a 300 mg L⁻¹.

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

Em seguida, os polímeros T-POP1 e T-POP2 foram também sujeitos a metalação com Cu(II), por reação com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em metanol a 60 °C durante 24 horas, utilizando uma solução com concentração inicial em Cu(II) de 847,3 mg L⁻¹, com o objetivo de conseguir uma maior incorporação de Cu(II) nos polímeros, para melhorar a eficiência dos derivados metalados como catalisadores (capítulo 4). Contudo, a determinação da capacidade de adsorção nestas condições não foi possível de realizar por estudos idênticos aos efetuados em etanol à temperatura ambiente, uma vez que a metalação foi realizada em refluxo e devido ao facto de, após arrefecimento da mistura reacional no final do processo, ocorrer precipitação de uma fração de acetato de cobre(II) ainda presente em solução, o que iria causar erros na determinação das concentrações de ião metálico. Como alternativa, procedeu-se à digestão ácida dos polímeros metalados em ácido nítrico a 65%, acompanhada por aquecimento a 90 °C e, nestas condições, o teor em Cu(II) neles sequestrado foi libertado para a solução aquando da completa dissolução dos materiais. Pelas misturas líquidas remanescentes se tratarem de soluções aquosas de Cu(II) acidificadas com ácido nítrico, a quantidade de ião metálico foi determinada utilizando os parâmetros estatísticos da curva de calibração da figura 5.1, após diluição adequada das soluções e leitura das respetivas absorvâncias, em triplicado, por F-AAS. Concluiu-se, então, que partindo de uma solução de Cu(II) com concentração quatro vezes superior (face à preparada em etanol), na presença de um álcool como solvente, em conjugação com um aquecimento da mistura reacional até 60 °C, foi possível atingir capacidades e eficiências de adsorção de Cu(II) significativamente superiores, com valores respetivamente iguais a (217 ± 10) mg g⁻¹ e $(85 \pm 4)\%$ para o T-POP1 e (178 ± 10) mg g⁻¹ e $(70 \pm 4)\%$ para o T-POP2.

Em resumo, os T-POPs, sintetizados por reação entre um dialdeído e uma triamina (melamina), demonstraram uma capacidade de adsorção de Cu(II) na sua maioria modesta em águas com pH ácido, mas especialmente interessante em meios aquosos a pH = 7,0 ou na presença de um álcool como solvente, meio orgânico no qual foi possível proceder à metalação dos polímeros, em particular dos T-POP1 e T-POP2 para a utilização como catalisadores metálicos heterogêneos eficientes. Relativamente à procura por adsorventes promissores para a remediação ambiental de cobre em efluentes aquosos, o ponto de partida foi o T-POP1, partindo de um dialdeído não funcionalizado como monómero, para obter uma estrutura polimérica apenas com grupos amina. Na tentativa de melhorar os resultados pouco promissores obtidos na adsorção de Cu(II) em amostras aquosas por parte do T-POP1, a funcionalização mostrou-se uma abordagem vantajosa para favorecer eventuais interações específicas entre o ião Cu(II) e o adsorvente, ou mesmo para alterar o tamanho do poro, de modo a facilitar o acesso do adsorvato ao interior da estrutura. Foi esta a razão pela qual se procedeu à síntese do T-POP2 utilizando um dialdeído funcionalizado com grupos hidroxilo, mas que não conduziu a capacidades de adsorção superiores ao T-POP1, pois apesar de ter ocorrido um aumento da densidade de grupos quelantes de metal na estrutura, verificou-se uma diminuição no volume total de poros, diâmetro médio de poros e na sua área superficial específica. Finalmente, a síntese do terceiro polímero (T-POP3), partindo de um dialdeído

com um grupo hidroxilo e carboxilo na sua estrutura, já se mostrou uma funcionalização um pouco mais vantajosa para a sequestração de cobre presente em sistemas aquosos, possivelmente devido a interações favoráveis via desprotonação dos seus grupos carboxilo.

5.1.1. Efeito da adsorção de cobre(II) na estrutura dos POPs

Microscopia eletrônica de varrimento

A morfologia da superfície do polímero T-POP1 nativo foi comparada com a obtida após a sua imersão em água (figuras 5.9A e E), em solução aquosa de Cu(II) (figuras 5.9B e F), em etanol (figuras 5.9C e G) ou em solução de Cu(II) em etanol (figuras 5.9D e H), tendo o material polimérico sido recuperado após incubação, em todos os meios durante 24 horas, a 120 rpm e 25 °C.

As imagens de menor ampliação presentes na linha superior da figura 5.9 mostraram um aumento significativo da rugosidade da superfície do polímero na presença de Cu(II), particularmente visível na figura 5.9D, sendo possivelmente devida ao aumento do distanciamento intermolecular na sequência da adsorção desse íon metálico, que apenas ocorreu de forma apreciável em etanol, uma vez que as eficiências de remoção obtidas utilizando o T-POP1 como material adsorvente de Cu(II) ao pH da água milli-Q foram muito baixas. No polímero mantido em solução de Cu(II) em etanol (figura 5.9D) evidenciou-se, ainda, o aparecimento de escamas à superfície, que podem também indicar a presença de agregados coincidente com a ocorrência de separação de fases.

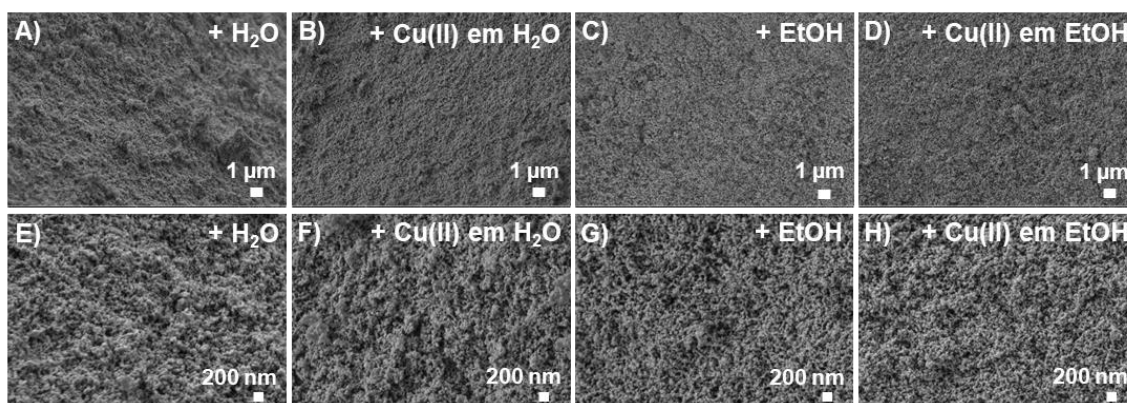


Figura 5.9. Imagens obtidas por SEM de T-POP1 mantido em água (A/E); em solução aquosa de Cu(II) (B/F); em etanol (C/G) e em solução de Cu(II) em etanol (D/H). Tempo de exposição nas diferentes soluções de 24 horas. Ampliação 5000× (linha superior) e 20000× (linha inferior).

Finalmente, observou-se que a superfície do polímero se mantém bastante homogênea nos diferentes meios, havendo, contudo, uma maior homogeneização da superfície em etanol, a qual tende a aumentar na presença do íon Cu(II), como se visualiza nas figuras 5.9G e H, respectivamente.

Análise elementar

As análises de composição química foram realizadas por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) recorrendo a um microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo (FE-SEM) equipado com um espectrómetro de EDS (SEM/EDS). Através desta técnica analítica de superfície procedeu-se à caracterização química do polímero resultante da adsorção de Cu(II) em água ultrapura (figura 5.10) e em etanol (figura 5.11).

Nas representações é possível visualizar imagens obtidas por SEM de baixa ampliação (figuras A), com os correspondentes mapas SEM/EDS de carbono, azoto, cobre, enxofre e oxigénio (figuras B-F, respetivamente), bem como os respetivos espectros de EDS (figuras G).

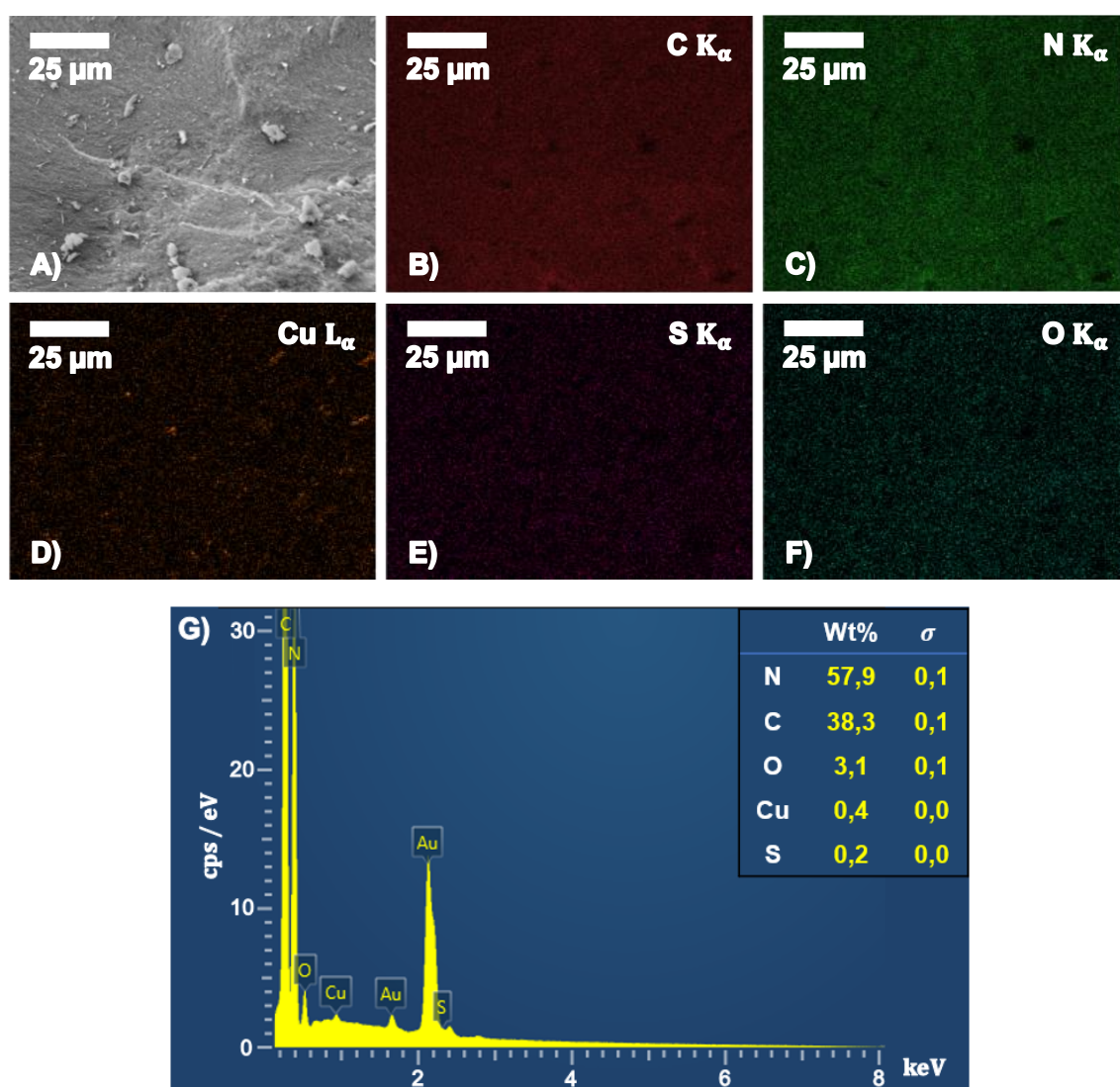


Figura 5.10. A) Imagem SEM de T-POP1 mantido em solução aquosa de Cu(II) durante 24 horas; e correspondentes distribuições de carbono, azoto, cobre, enxofre e oxigénio (B-F), respetivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). G) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do T-POP1 mantido em solução aquosa de Cu(II).

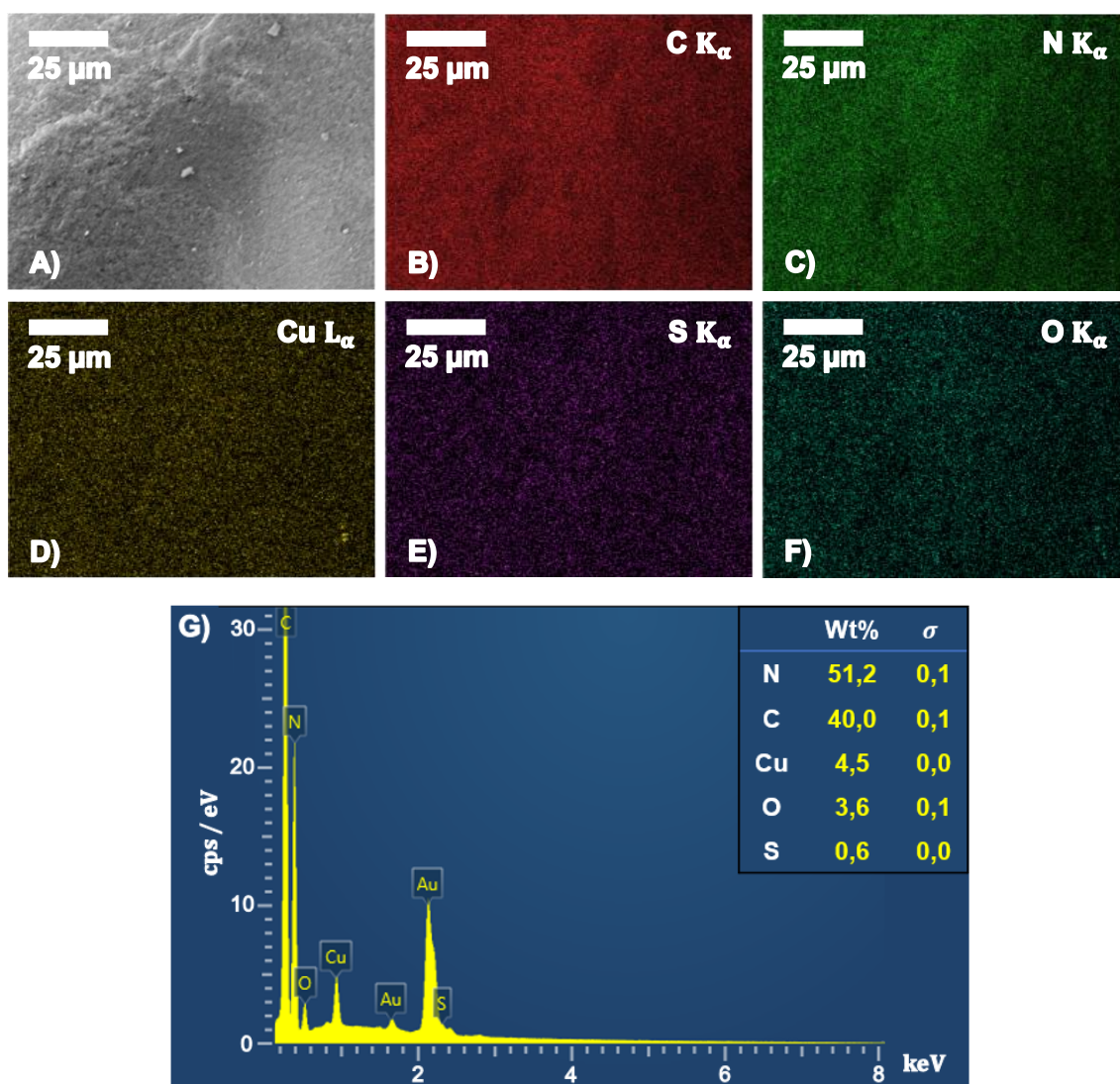


Figura 5.11. A) Imagem SEM de T-POP1 mantido em solução de Cu(II) em etanol durante 24 horas; e correspondentes distribuições de carbono, azoto, cobre, enxofre e oxigênio (B-F), respectivamente obtidas a partir do mapeamento do polímero por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). G) Espectro de EDS mostrando os componentes maioritários do T-POP1 mantido em solução de Cu(II) em etanol.

O princípio da técnica de EDS baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, que é capaz de promover a ejeção de um elétron de uma camada eletrônica interna, levando à formação de uma lacuna na estrutura eletrônica do elemento. A posterior ocupação dessa lacuna por um elétron proveniente de uma camada mais externa promove a libertação de um valor discreto de energia na forma de raios X, sendo possível a partir do número e da energia desses fótons emitidos, realizar a medição da composição química do material sólido, dado cada elemento possuir uma estrutura atômica única e, como tal, um conjunto de picos característicos no espectro de emissão de raios X.²⁷⁸ Assim, a partir da análise dos espectros de EDS (figuras 5.10G e 5.11G) foi possível confirmar a abundância de átomos de azoto na estrutura do T-POP1, evidenciado por um teor de azoto, em peso, superior a 50%, sendo um valor mais elevado do que o teor de carbono, o que permitiu confirmar a estrutura aminal dos polímeros T-POPs de natureza orgânica sintetizados, devendo-se a riqueza em azoto à utilização da melamina como monômero.

Particularizando para o T-POP1, os teores residuais de oxigênio e enxofre observados à superfície do polímero podem dever-se à presença de moléculas de solventes utilizados no processo sintético ou na lavagem, entre os quais DMSO, uma vez que este polímero foi sintetizado a partir de um dialdeído não funcionalizado (tereftalaldeído), desprovido de quaisquer outros grupos funcionais, contrariamente ao que sucede com o T-POP2 e o T-POP3, onde a presença de oxigênio seria intrínseca à estrutura do polímero, devido à presença de grupos hidroxilo (T-POP2) e grupos hidroxilo e carboxilo (T-POP3). Relativamente ao teor de cobre, em peso, foi possível concluir que existiu uma sequestração muito mais significativa de iões Cu(II) por parte do T-POP1 em etanol (figura 5.11G) face à que ocorreu em água ultrapura (figura 5.10G), o que é evidenciado pelas percentagens de 4,5% e 0,4% obtidas, respetivamente, em etanol e em água. Estes valores permitiram confirmar os resultados das experiências de adsorção, que mostraram uma maior predisposição dos polímeros para a captação de cobre num meio em que o solvente escolhido foi um álcool. Pelos mapas de distribuição dos diferentes elementos (figuras 5.10B-F e 5.11B-F) foi possível ainda visualizar a sua dispersão de forma homogénea pela superfície do material, incluindo do próprio ião metálico pesado, que se mostrou regularmente distribuído à superfície do polímero tanto quando a adsorção ocorreu em meio aquoso como em etanol.

5.2. Adsorção de cério(III)

Os metais de terras raras constituem uma família de substâncias que abrangem 17 elementos, entre os quais o ítrio (Y), o escândio (Sc) e os 15 elementos da série dos lantanídeos, à qual o cério (Ce) pertence. Na sua generalidade, os elementos de terras raras têm sido amplamente usados em materiais tecnológicos modernos e avançados úteis em diversas áreas. Em particular, o cério surge como matéria-prima integrante de dispositivos fluorescentes, compostos de polímero, substâncias magnéticas, ligas metálicas e baterias recarregáveis, sendo também aplicado como catalisador (na forma de óxido de cério) nos conversores catalíticos dos sistemas de escape dos veículos.²⁷⁹

Por este metal ser essencial em diversas atividades humanas, a disposição de materiais à base de cério em aterros, solos e nas águas tem também contribuído negativamente para o aumento da poluição ambiental, causando inevitáveis efeitos nefastos nas plantas, animais e seres humanos. Ao nível da saúde humana, a sua acumulação por inalação e/ou ingestão, provoca danos maioritariamente nos rins e nos pulmões. Adicionalmente, apesar do cério ser a terra rara mais presente na crosta terrestre, a sua abundância é de apenas 0,0046% (em massa)²⁸⁰, apresentando fraca disponibilidade, nomeadamente na União Europeia, pelo que deverão ser desenvolvidas estratégias eficientes para a sua separação, não só numa perspetiva de remediação ambiental, mas também para concentrar eficazmente o cério e compostos de cério na forma pura, de modo a puderem ser recuperados e reciclados.²⁸¹ Tendo em mente estes dois objetivos, os processos de adsorção mostram-se promissores para a retenção de espécies contendo este ião metálico.

5.2.1. Método analítico para a quantificação de cério(III)

Para determinar o teor em Ce(III) presente em soluções provenientes dos testes de adsorção deste íon, em água, por parte dos T-POPs, procedeu-se à otimização de um método analítico para a sua quantificação. O procedimento consistiu na utilização da técnica de espectroscopia de fluorescência, devido às excelentes propriedades espectroscópicas do Ce(III), em particular de luminescência.

De modo a encontrar os melhores parâmetros a utilizar para a quantificação, foram inicialmente avaliadas as propriedades ópticas do Ce(III), encontrando-se representados na figura 5.12 os respetivos espectros de absorção e de excitação e emissão de luminescência normalizados. Através do espectro de absorção é possível identificar um máximo de absorção centrado a 252 nm, que se deve à transição eletrónica maioritária no Ce(III), entre as orbitais $4f \leftrightarrow 5d$, que por ser permitida apresenta um elevado coeficiente de absorção molar e, conseqüentemente, origina uma forte luminescência, pelo que é possível recorrer a soluções relativamente diluídas para a obtenção dos espectros. Mais em detalhe, para garantir uma relação de proporcionalidade direta entre a intensidade de luminescência e a concentração do analito Ce(III), todas as soluções utilizadas para a quantificação apresentavam valores de absorvância inferiores a 0,05.

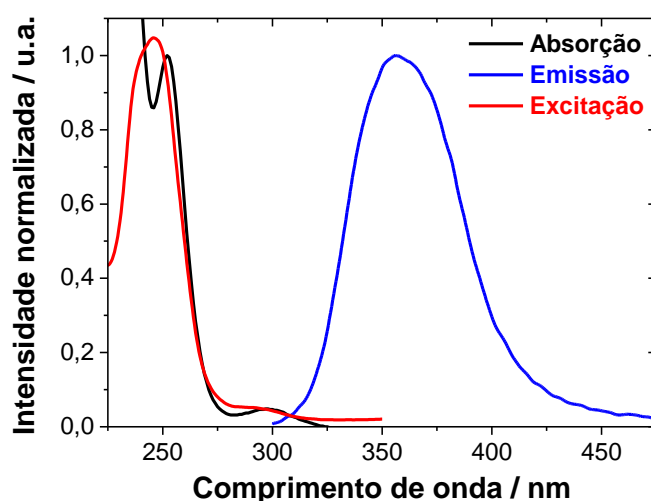


Figura 5.12. Espectros de absorção, excitação de luminescência ($\lambda_{em} = 402$ nm) e emissão de luminescência ($\lambda_{exc} = 272$ nm) normalizados de Ce(III) em água, obtidos a 18 °C.

Devido ao processo de emissão de luz bastante intenso do Ce(III), a excitação ao valor máximo de absorção de 252 nm provocou saturação do sinal de luminescência mesmo para soluções bastante diluídas (figura 5.13), pelo que para a aquisição dos espectros de emissão se promoveu a excitação ao comprimento de onda de 272 nm, ao qual a absortividade e, por sua vez, a intensidade de emissão de luminescência se mostrou suficientemente inferior, permitindo a medição do fenómeno de luminescência do Ce(III), que se apresenta espectralmente como uma banda centrada a 357 nm, tal como verificado para uma solução aquosa de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

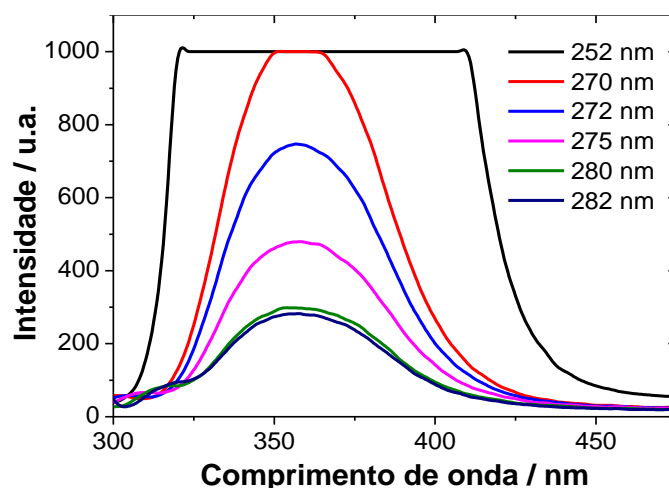


Figura 5.13. Espectros de emissão de luminescência do Ce(III) ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) em água a diferentes comprimentos de onda de excitação ($\lambda_{\text{exc}} = 252 - 282 \text{ nm}$), obtidos a $18 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para validar o método de quantificação a partir da intensidade de luminescência do Ce(III) a 357 nm foram primeiramente comparados os espectros de absorção e de excitação de luminescência, sendo visível, pela figura 5.12, uma elevada sobreposição entre eles, o que reflete uma semelhança nas configurações nucleares dos estados eletrônicos fundamental e excitado, que não é afetada pela excitação. Por sua vez, os espectros de excitação e de absorção são uma imagem no espelho do espectro de emissão de luminescência, no entanto, os primeiros refletem a estrutura dos níveis vibracionais do estado fundamental, enquanto o último dá a mesma informação, mas relativa ao estado excitado. Finalmente foi ainda avaliada a influência dos comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) no perfil de luminescência, tendo-se verificado que os picos de emissão aos vários comprimentos de onda de excitação não sofrem desvio apreciável, aparecendo sempre um máximo a 357 nm (figura 5.13), o que indica que o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) é independente do comprimento de onda de excitação, pelo que é possível realizar a quantificação por espectroscopia de fluorescência.²⁸²

5.2.2. Estudos de adsorção e remoção de cério(III)

A quantificação de Ce(III) foi realizada a partir do método anteriormente avaliado, ou seja, através da medição da intensidade de luminescência a 357 nm para soluções de Ce(III) suficientemente diluídas, de modo a garantir que todas elas apresentavam valores de absorvância inferiores a $0,05$ ao comprimento de onda de excitação de 272 nm e não provocavam saturação do sinal de luminescência. Nestas condições foi construída uma curva de calibração de Ce(III) em água ultrapura (figura 5.14), observando-se um ajuste linear até à concentração em Ce(III) de $1,60 \text{ mg L}^{-1}$, com um coeficiente de determinação (R^2) de $0,9975$. Os parâmetros estatísticos da curva validada encontram-se descritos na tabela 5.4.

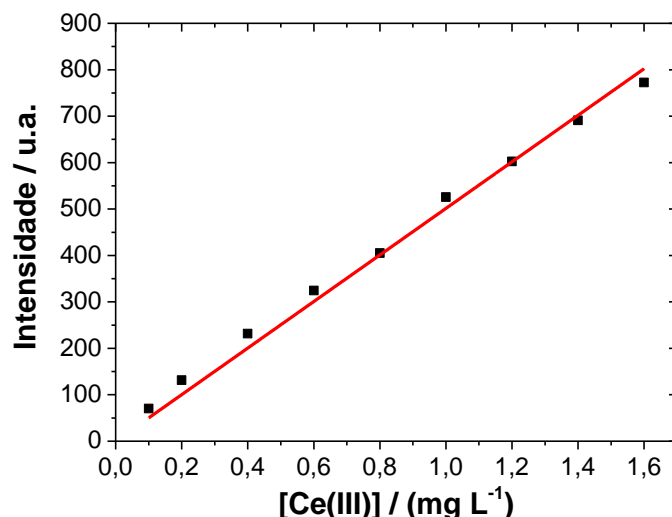


Figura 5.14. Curva de calibração de Ce(III) em água (espectrofluorimetria, $\lambda_{exc} = 272$ nm e $\lambda_{em} = 357$ nm).

Tabela 5.4. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de Ce(III) em água.

λ_{exc} / nm	λ_{em} / nm	$b_1 (\sigma(b_1)) /$ L mg ⁻¹	R^2	LOD / mg L ⁻¹	LOQ / mg L ⁻¹	Gama Analítica / mg L ⁻¹
272	357	501 (8)	0,9975	0,06	0,18	0,10 – 1,60

Neste subcapítulo encontram-se reportados os estudos de adsorção de Ce(III) de meios aquosos com diferentes valores de pH, compreendidos entre 2,0 e 8,0, por parte dos T-POPs sintetizados (T-POP1, T-POP2, T-POP3), com o objetivo de avaliar a sua eficiência como materiais adsorventes para a sequestração deste metal. As experiências foram realizadas partindo de soluções de Ce(III) com concentração de 100 mg L⁻¹, e preparando amostras branco e amostras contendo o polímero em estudo numa razão sólido-líquido igual a 1,5 mg mL⁻¹. As eficiências percentuais de adsorção obtidas em função dos valores de pH da solução encontram-se representadas na figura 5.15.

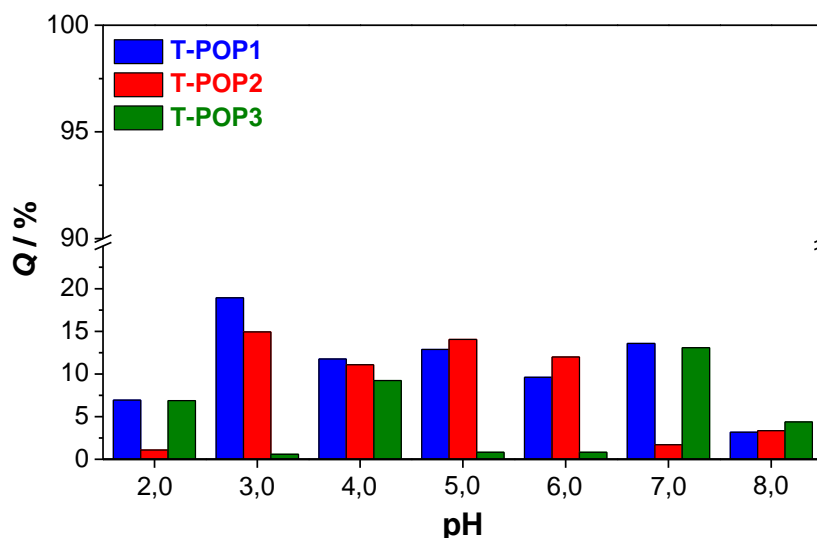


Figura 5.15. Efeito do pH na eficiência de remoção de Ce(III) por parte dos vários T-POPs, partindo de soluções de cério de 100 mg L⁻¹ (a 25 °C).

Dado o Ce(III) tratar-se de um íon metálico, a adsorção poderá ser novamente influenciada pela sua especiação química com a alteração do pH, daí se terem realizado ensaios para compreender o efeito deste parâmetro na remoção de Ce(III) de sistemas aquosos. É sabido que, até pH = 5,0, este metal se encontra totalmente na forma de Ce(III) e que só com o posterior aumento do pH começam a surgir espécies menos carregadas positivamente, como Ce(OH)²⁺, em equilíbrio com os cátions trivalentes. Contudo, os cátions Ce(OH)²⁺ predominarão apenas a pH próximo de 8,0, valor ao qual o cério começará também a precipitar na forma de Ce(OH)₃, no caso de se partirem de soluções com concentrações próximas a 100 mg L⁻¹, tal como foi verificado experimentalmente.^{283,284} Apesar do equilíbrio de especiação química e do domínio de espécies diferentes em solução conforme a acidez do meio, verificou-se um padrão oscilante e sem qualquer tendência para as eficiências de adsorção em função do pH, apresentando valores modestos e que não ultrapassaram os 19,0%. Particularizando, utilizando os T-POP1 e T-POP2 como materiais adsorventes as maiores eficiências de remoção de 19,0% e 14,9%, respetivamente, foram obtidas a pH = 3,0, enquanto com o T-POP3 a maior eficiência (13,0%) foi registada a pH = 7,0, possivelmente devido a uma maior abundância de grupos carboxilo na forma desprotonada.

Em resumo, inicialmente promoveram-se estudos de adsorção de Ce(III) devido à maior densidade de carga positiva deste íon, com o objetivo de averiguar a ocorrência de maior interação com os grupos quelantes dadores de eletrões presentes na estrutura dos polímeros, nomeadamente grupos amina e grupos hidroxilo. No entanto, após medição do potencial zeta percebeu-se que a carga superficial positiva dos polímeros é um fator que parece impedir a adsorção de Ce(III) em grande extensão, à semelhança do que ocorre com Cu(II), devido à maior predominância de forças repulsivas entre o polímero e os cátions em solução, mesmo utilizando o T-POP3 como material adsorvente, o qual possui grupos carboxilo na forma desprotonada na sua estrutura.

5.3. Adsorção de alaranjado de metilo

De nome IUPAC 4-[(4-(dimetilamino)fenil]diazetil]benzenosulfonato de sódio e fórmula molecular C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, o alaranjado de metilo (MO) é um corante aniónico do tipo azoico solúvel em água, comumente utilizado como indicador ácido-base (figura 5.16). Trata-se de um ácido orgânico com pK_a = 3,5 em água a 25 °C e, possui uma zona de viragem entre 3,0 – 4,4, pelo que em solução aquosa, apresentará uma coloração vermelha a pH < 3,0 e amarela a pH > 4,4, sendo, portanto, útil na titulação de ácidos, por sofrer uma mudança pronunciada de cor para valores de pK_a característicos de um ácido de força média.²⁸⁵

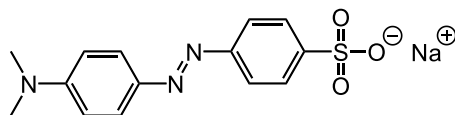


Figura 5.16. Estrutura molecular do alaranjado de metilo (MO).

Para além da sua utilidade como indicador de pH em contexto laboratorial, o alaranjado de metilo constitui um agente de coloração essencial nas indústrias têxtil, farmacêutica, de couro, de impressão, de manufatura de papel e de processamento de comida, pelo que poderá ser frequentemente encontrado em elevadas concentrações nos efluentes provenientes desses locais. A sua acumulação nos cursos de água causa prejuízos no meio ambiente e nos organismos vivos, uma vez que, devido à sua natureza aromática e aos grupos $-N=N-$ é um composto carcinogénico, genotóxico e mutagénico, capaz de provocar efeitos, como vómitos e diarreia, no corpo humano, e de conduzir à morte por exposição extrema. Por sua vez, a sua elevada solubilidade em água em conjugação com a sua elevada estabilidade e, conseqüente, baixa biodegradabilidade dificultam a sua remoção de sistemas aquosos pelos métodos de purificação convencionais, pelo que o alaranjado de metilo tem sido utilizado como um poluente orgânico modelo, de diâmetro entre 6 – 8 nm, em processos de adsorção, como uma estratégia para a sua remoção de águas.²⁸⁶ Estes métodos poderão abrir portas para a remediação ambiental de corantes azoicos em geral, que correspondem a mais de 50% de todos os corantes usados, pela sua elevada versatilidade e estabilidade química.²⁸⁷

Quando dissolvido em água ultrapura, o alaranjado de metilo encontra-se na forma básica, apresentando uma cor amarela intensa, responsável pela sua banda de absorção na região do visível com máximo de absorvância a 463 nm, devida à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azo.²⁸⁸ Os valores de absorvância a este comprimento de onda foram utilizados para determinar o teor em corante presente nas águas, no âmbito da monitorização dos processos de adsorção de alaranjado de metilo nos vários T-POPs sintetizados. A quantificação tornou-se possível a partir da curva de calibração para este composto (figura 5.17), a qual apresentou uma resposta linear até $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, com um valor de R^2 de 0,9998 e um coeficiente de absorção molar de $(30095 \pm 133) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, concordante com os valores encontrados na literatura entre ca. $23000 - 31500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^{288,289} Os parâmetros estatísticos da curva validada estão descritos na tabela 5.5.

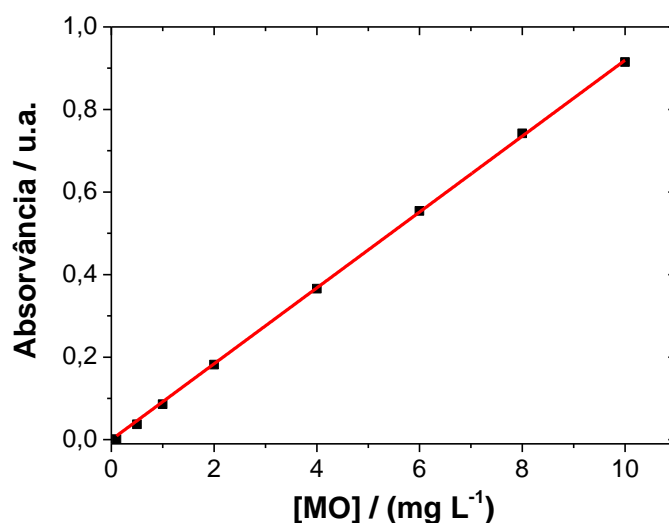


Figura 5.17. Curva de calibração de MO em água (espectroscopia de UV-vis a 463 nm).

Tabela 5.5. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MO em água.

λ / nm	$b_1 (\sigma(b_1)) / \text{L mg}^{-1}$	R^2	$\varepsilon (\sigma(\varepsilon)) / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	LOD / mg L^{-1}	LOQ / mg L^{-1}	Gama Analítica / mg L^{-1}
463	0,0919 (0,0004)	0,9998	30095 (133)	0,10	0,15	0,10 – 10,00

As primeiras experiências de adsorção de alaranjado de metilo foram realizadas dispersando diferentes massas dos polímeros T-POP1 e T-POP2, entre 10,0 – 30,0 mg, em 10 mL de uma solução de adsorvato (100 mg L^{-1}). As amostras resultantes foram incubadas a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas, com o objetivo de avaliar o efeito da razão sólido-líquido nas capacidades e eficiências de adsorção. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 5.18.

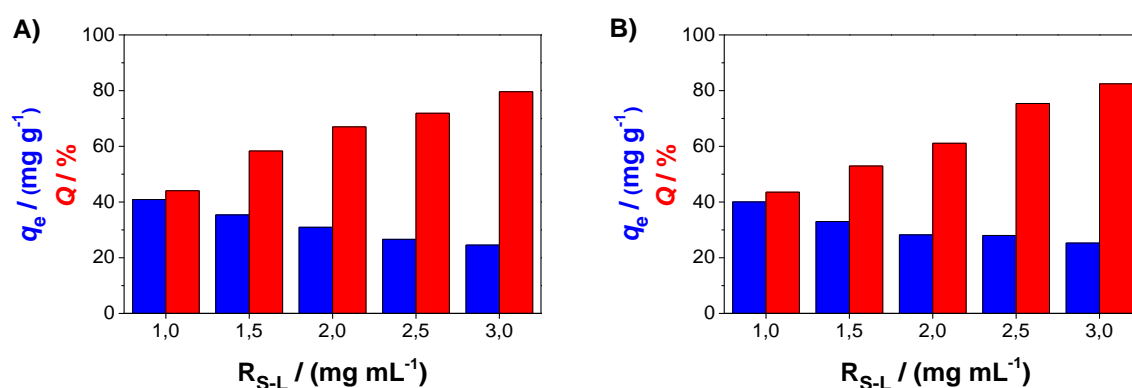


Figura 5.18. Efeito da razão sólido-líquido (R_{S-L}) na capacidade e eficiência de adsorção de MO, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, por parte dos **A)** T-POP1 e **B)** T-POP2.

A partir dos dados foi possível concluir acerca de uma tendência global semelhante para os dois adsorventes, uma vez que as eficiências de adsorção aumentaram com o aumento sucessivo da razão sólido-líquido, de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ até $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$. No caso do T-POP1 (figura 5.18A) as percentagens variaram desde 44,0% até 79,6%, enquanto com o T-POP2 (figura 5.18B) sofreram um crescimento de 43,6% para 82,4%. Por sua vez, entre as mesmas razões sólido-líquido, as capacidades de adsorção de ambos os polímeros diminuíram de forma contínua, entre $40,9 - 24,6 \text{ mg g}^{-1}$ e $40,1 - 25,3 \text{ mg g}^{-1}$, respetivamente, para o T-POP1 e o T-POP2. Assim, o aumento da razão sólido-líquido levou a um aumento das eficiências de remoção, mas provocou uma redução na capacidade de adsorção dos polímeros. No entanto, verificou-se que a relação entre as duas variáveis se manteve aproximadamente constante, pelo que foi escolhida a razão sólido-líquido intermédia de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ para os estudos de adsorção posteriores que consistiram numa avaliação das eficiências de adsorção com a concentração inicial de adsorvato e na construção das isotérmicas de adsorção e dos perfis cinéticos, de modo a obter uma visão mais profunda dos processos e do mecanismo de adsorção e a estabelecer uma estratégia mais eficaz para modelar a remoção de alaranjado de metilo de amostras aquosas.

Na figura 5.19 estão representadas as eficiências de adsorção do corante, obtidas usando os diferentes T-POPs como adsorventes, em função da concentração inicial de adsorvato, tendo-se partido de amostras com 10,0 mg de adsorvente dispersos em 5 mL de diferentes soluções de alaranjado de metilo (ou seja, numa razão sólido-líquido igual a 2,0 mg mL⁻¹). O gráfico descreve um comportamento bastante eficiente e semelhante dos polímeros na adsorção do corante, removendo-o praticamente na totalidade em soluções com concentrações iniciais de 10 mg L⁻¹ e 25 mg L⁻¹, uma vez que o seu teor final se encontrou abaixo do limite de detecção do método de quantificação, o que se traduz em eficiências de remoção superiores a 99,0% e 99,6%, respetivamente. Com o aumento da concentração, as percentagens de adsorção obtidas sofreram uma diminuição progressiva, particularmente para soluções com concentrações iniciais iguais ou superiores a 75 mg L⁻¹, o que se pode dever à saturação do polímero e à maior competição entre as interações corante–corante e corante–polímero, à medida que o teor de corante em solução aumenta. Observou-se, ainda, que as eficiências percentuais obtidas com o T-POP2 decresceram de forma mais significativa com o aumento da concentração comparativamente ao verificado com os restantes dois polímeros, como resultado de uma saturação mais rápida da superfície do polímero T-POP2, devido ao menor tamanho da interface desse adsorvente sólido (ou seja, apresenta um valor de S_{BET} mais reduzido).

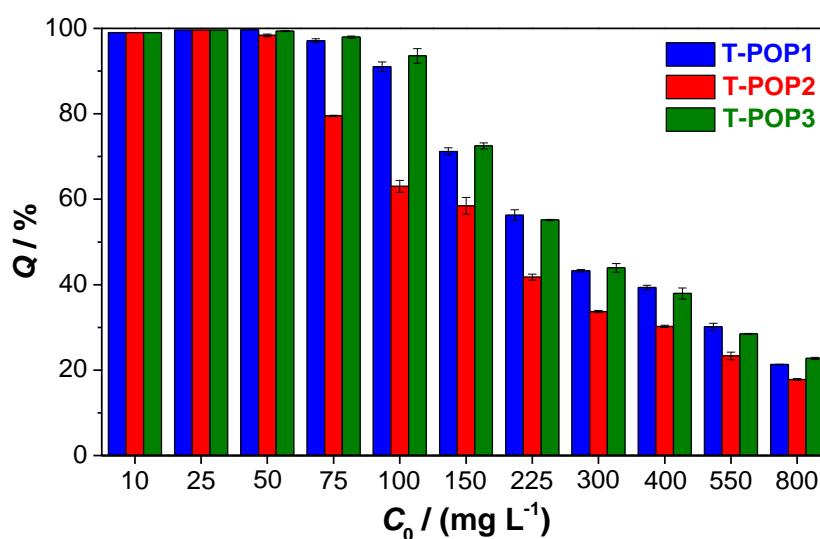


Figura 5.19. Efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de MO por parte dos T-POPs (a 25 °C).

As isotérmicas de adsorção obtidas para cada polímero adsorvente encontram-se representadas na figura 5.20. Entre os diferentes modelos avaliados para ajustar os dados experimentais (i.e., equação de Langmuir, de Freundlich e de Hill), apenas o que apresentou um melhor ajuste para cada sistema se encontra representado no gráfico. Por sua vez, os parâmetros estatísticos obtidos para cada modelo encontram-se compilados na tabela 5.6.

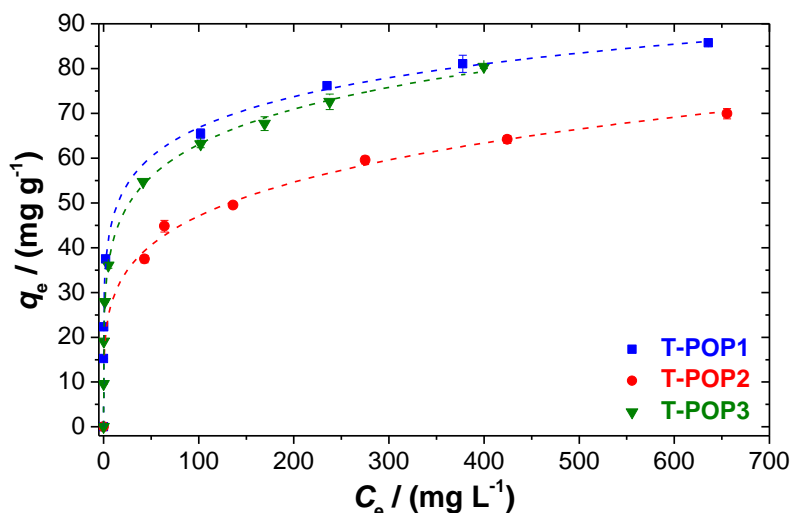


Figura 5.20. Isotérmicas de adsorção de MO, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes de diferentes modelos aos dados experimentais: equação de Hill (T-POP1 e T-POP3) e equação de Freundlich (T-POP2).

Tabela 5.6. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de MO.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente		
		T-POP1	T-POP2	T-POP3
Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m / (\text{mg g}^{-1})$	78 ± 6	71 ± 3	69 ± 5
	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	$0,5 \pm 0,3$	$0,024 \pm 0,004$	$0,4 \pm 0,2$
	R^2	0,8360	0,9303	0,8516
	AIC	18,0	9,1	20,9
Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$\frac{K_F}{(\text{mg}^{1-1/n_F} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_F})}$	$31,4 \pm 0,9$	18 ± 1	$26,5 \pm 0,6$
	$1/n_F$	$0,159 \pm 0,005$	$0,21 \pm 0,01$	$0,186 \pm 0,005$
	R^2	0,9970	0,9845	0,9977
	AIC	5,9	5,2	4,6
Hill $q_e = \frac{q_{S_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$q_{S_H} / (\text{mg g}^{-1})$	233 ± 65	152 ± 117	266 ± 72
	$K_D / ((\text{mg L}^{-1})^{n_H})$	6 ± 2	10 ± 5	9 ± 3
	n_H	$0,20 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,1$	$0,23 \pm 0,01$
	R^2	0,9991	0,9963	0,9992
	AIC	4,4	6,5	2,5

Através da análise da tabela 5.6, observou-se que a adsorção de alaranjado de metilo pelo T-POP1 e pelo T-POP3 é mais bem representada pela isotérmica de Hill, enquanto no caso do T-POP2, o melhor ajuste surgiu com o modelo de Freundlich, de acordo com a análise dos valores de AIC. Contudo, pela comparação dos valores de R^2 e AIC, verificou-se que, para os três sistemas em estudo, tanto o ajuste da equação de Hill como da isotérmica de Freundlich são bastante aceitáveis.

Os resultados de equilíbrio de adsorção da figura 5.20 apresentaram-se igualmente de acordo com os valores das eficiências de remoção (figura 5.19). O T-POP1, contendo apenas grupos amina na sua estrutura, e o T-POP3, funcionalizado com grupos amina, hidroxilo e carboxilo, mostraram um maior desempenho global, enquanto o T-POP2, com grupos amina e grupos hidroxilo, mas possuindo uma menor área superficial BET e volume de poros, apresentou uma menor capacidade

de adsorção. Estes resultados podem ser comprovados pelas maiores capacidades máximas de adsorção, calculadas a partir do ajuste do modelo de Hill para o T-POP1 e T-POP3, respectivamente, iguais a $(233 \pm 65) \text{ mg g}^{-1}$ e $(266 \pm 72) \text{ mg g}^{-1}$, comparativamente ao valor de $q_{S_H} = (152 \pm 117) \text{ mg g}^{-1}$ obtido com o T-POP2. Estes valores demonstram o elevado potencial de todos os materiais em processos de remoção deste corante de meios aquosos, em particular dos T-POP1 e T-POP3, por possuírem maiores áreas superficiais acessíveis às moléculas de adsorvato.

Pela isotérmica de adsorção de Hill, os valores do coeficiente de cooperatividade n_H inferiores a 1 sugerem ainda processos com cooperatividade desfavorável na ligação, que possivelmente serão controlados por quimissorção, dado os valores do fator de heterogeneidade ($1/n_F$), obtidos pelo ajuste do modelo de Freundlich, se apresentarem também inferiores à unidade.

As cinéticas de adsorção de alaranjado de metilo foram também realizadas para os vários T-POPs, na presença de uma solução de corante de 10 mg L^{-1} , e encontram-se representadas na figura 5.21.

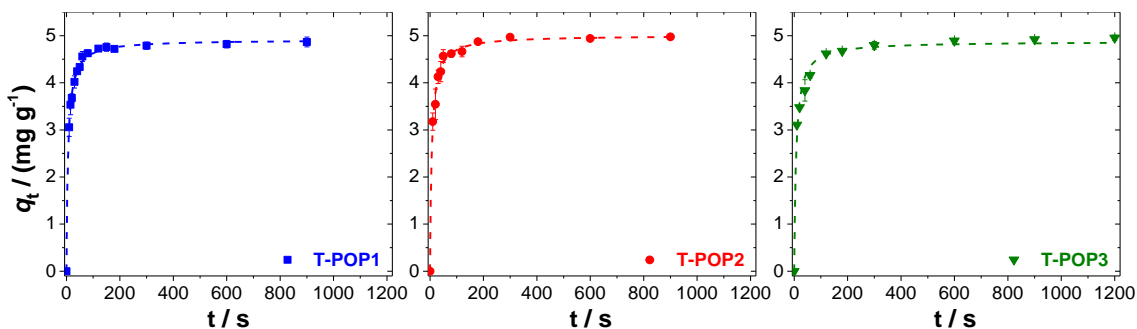


Figura 5.21. Cinéticas de adsorção de MO em diferentes polímeros, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, partindo de uma solução de corante de 10 mg L^{-1} . As linhas a tracejado representam o ajuste da equação de pseudo-segunda ordem.

Os perfis representados, semelhantes entre si, seguiram predominantemente um modelo cinético de pseudo-segunda ordem (ver tabela 5.7), o que permite, mais uma vez, inferir que se está perante processos de adsorção predominantemente afetados por quimissorção, nos quais ocorre efetivamente uma reação química na interface entre o adsorvato e o adsorvente. No entanto, uma equação de pseudo-segunda ordem não desconsidera a existência de processos de fisissorção.

Tabela 5.7. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos cinéticos para a adsorção de MO.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente		
		T-POP1	T-POP2	T-POP3
Pseudo-primeira ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	$4,65 \pm 0,06$	$4,7 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$5,3 \pm 0,4$	$4,9 \pm 0,6$	$4,95 \pm 0,01$
	R^2	0,9748	0,9649	0,9374
	AIC	-18,1	-10,9	-6,6
Pseudo-segunda ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	$4,91 \pm 0,02$	$5,01 \pm 0,05$	$4,88 \pm 0,07$
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$1,98 \pm 0,08$	$1,8 \pm 0,2$	$1,687 \pm 0,004$
	R^2	0,9982	0,9943	0,9876
	AIC	-35,1	-20,3	-14,4

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

A partir dos perfis cinéticos foi ainda possível verificar que os três polímeros provaram ser bastante eficientes, permitindo a remoção rápida de alaranjado de metilo presente em meios aquosos com baixas concentrações (10 mg L^{-1}), uma vez que o teor em solução se tornou inferior ao limite de detecção em apenas 15 minutos, para o caso dos T-POP1 e T-POP2, e 20 minutos com o T-POP3. Estes resultados comprovaram a elevada afinidade dos polímeros para com o alaranjado de metilo, o que se pode dever à possibilidade de formação de ligações de hidrogénio (capaz de explicar a quimissorção), ou a processos físicos devido à natureza aromática do corante e dos T-POPs, que favorece a ocorrência de interações π - π , e ao carácter aniónico do adsorvato (ao pH de trabalho), que pode conduzir ao estabelecimento de interações eletrostáticas entre o corante e os polímeros, de carga superficial positiva. Por sua vez, o valor de potencial zeta menos positivo do T-POP3 comparativamente aos restantes polímeros, devido à presença de grupos carboxilato, pode explicar o ligeiro retardar do processo de adsorção.

Finalmente, a reciclabilidade dos polímeros foi também testada. Para tal, uma massa de cada polímero (cerca de $10,0 \text{ mg}$) foi dispersa numa solução de alaranjado de metilo (10 mg L^{-1} , 5 mL) e sujeita a incubação a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas. Seguidamente realizou-se um ciclo de dessorção em condições de agitação, temperatura e tempo idênticas e usando uma mistura de água–etanol na proporção 1:1 (v/v) a $\text{pH} = 13,0$. Estes ensaios foram repetidos com o objetivo de avaliar eventuais alterações nas eficiências de remoção ao longo de um total de três ciclos de adsorção, tendo-se realizado uma etapa de dessorção entre cada ciclo, num total de duas, que mostraram eficiências, em geral, superiores a $82,7\%$. Por sua vez, as eficiências de adsorção obtidas em função do ciclo de reutilização são apresentadas na figura 5.22.

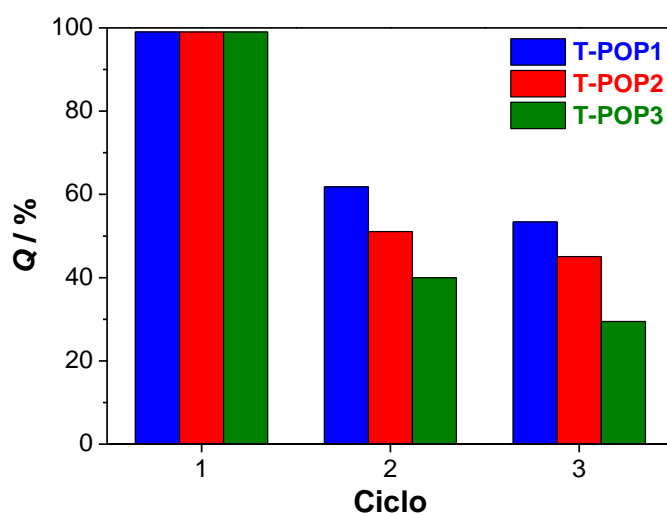


Figura 5.22. Dependência das eficiências de remoção em função dos ciclos de reutilização dos T-POPs como materiais adsorventes de MO (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Verificou-se que as eficiências de remoção superiores a 99% obtidas num primeiro ciclo de adsorção sofreram um decréscimo significativo numa segunda reutilização dos três materiais adsorventes (para valores entre $40 - 62\%$) e, posteriormente, num terceiro processo de adsorção, as

eficiências já mostraram uma redução mais suave, encontrando-se entre 30 – 53%. Estes resultados podem ser explicados pelo processo de dessorção implementado, pois foi necessário utilizar uma solução básica para conseguir diminuir a afinidade do adsorvato para com os polímeros, a qual se deverá possivelmente a uma diminuição da carga superficial positiva dos materiais adsorventes provocada pela desprotonação de átomos de azoto, incluindo dos grupos amina. Deste modo, as interações entre a superfície dos polímeros e o corante aniônico tenderão a reduzir-se em meio básico, levando à libertação parcial do adsorvato para a fase líquida. A redução mais significativa ocorrida na reutilização do T-POP3 pode ser derivada do seu valor de potencial zeta menos positivo à partida.

É ainda importante salientar que a descrição anterior pode constituir uma evidência da ocorrência de quimissorção, na qual se estabelecem interações químicas entre o corante e o polímero. Como resultado dessas interações mais fortes, a dessorção pode mostrar-se mais difícil de ocorrer e a fração de corante dessorvida pode constituir, em grande parte, aquela que apresenta uma menor energia de interação com o polímero (por ser resultado de processos de fisissorção).

5.4. Adsorção de azul de metileno

O azul de metileno (MB) é um corante orgânico catiónico do tipo tiazina, cujo nome IUPAC é cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazín-5-io e a fórmula química é $C_{16}H_{18}N_3S^+Cl^-$ (figura 5.23). Foi isolado pela primeira vez em 1876 e, deste então, tem sido utilizado para inúmeras aplicações, por exemplo, como inseticida e agente microbiano, mas em particular como corante na indústria têxtil ou na área da medicina como um antídoto para a intoxicação de cianeto e no tratamento da metemoglobinemia e historicamente da malária.^{290,291}

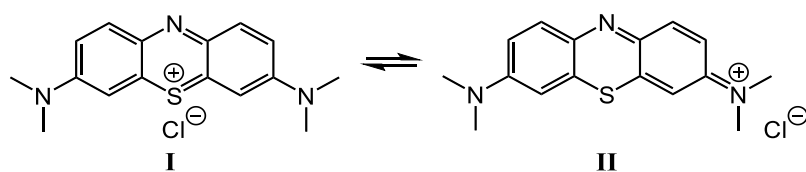


Figura 5.23. Estrutura molecular do azul de metileno (MB). A distribuição de carga encontra-se entre as duas formas de ressonância representadas (I e II).

No entanto, o azul de metileno apresenta efeitos nefastos quando descartado no ambiente devido a inúmeros fatores, entre os quais, a sua coloração, capaz de reduzir a penetração de luz nas águas; a sua toxicidade, acarretando inúmeros prejuízos, incluindo na saúde humana, uma vez que provoca náuseas, vômitos, problemas na visão e neoplasias; e a sua elevada estabilidade, que contribui para a sua baixa capacidade de biodegradação.²⁹² Assim, devido ao rápido desenvolvimento nos últimos anos das indústrias de corantes torna-se essencial a remoção destes analitos do meio ambiente, incluindo do azul de metileno, uma vez que estes se encontram, tipicamente, solubilizados em meios aquosos, onde, uma vez descartados, se vão acumulando. Nesse sentido, para conseguir

eliminar essas moléculas de corantes das águas é imprescindível a implementação de métodos tecnologicamente simples, económicos, versáteis e eficientes, como o uso de materiais adsorventes.

Os corantes são dos analitos mais facilmente reconhecidos num efluente, devido às suas fortes cores. Em particular, o azul de metileno confere uma cor azul intensa às águas quando nelas dissolvido e, como tal, essas soluções aquosas apresentarão uma banda de absorção com valor máximo de absorvância centrado a 663 nm, devido possivelmente ao envolvimento de transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem nas moléculas de corante na forma monomérica, embora a sua atribuição permaneça ainda controversa na literatura.²⁹³ Deste modo, torna-se, então, possível a determinação do teor de corante por espectroscopia de ultravioleta-visível, mesmo a concentrações reduzidas, para efeitos de avaliação da capacidade dos vários T-POPs na sua remoção de sistemas aquosos. Pela facilidade de síntese e quantificação, o azul de metileno é, à semelhança do alaranjado de metilo, considerado um corante padrão em estudos de descontaminação de águas.

Foi inicialmente elaborada uma curva de calibração, a partir das absorvâncias ao comprimento de onda de 663 nm, para a determinação do teor em azul de metileno nas diversas soluções aquosas em estudo (figura 5.24), tendo-se obtido um ajuste linear até à concentração de azul de metileno de 6,00 mg L⁻¹, com um valor de R^2 de 0,9995 e um coeficiente de absorção molar de (61670 ± 467) M⁻¹ cm⁻¹, encontrando-se os parâmetros estatísticos da curva validada na tabela 5.8.

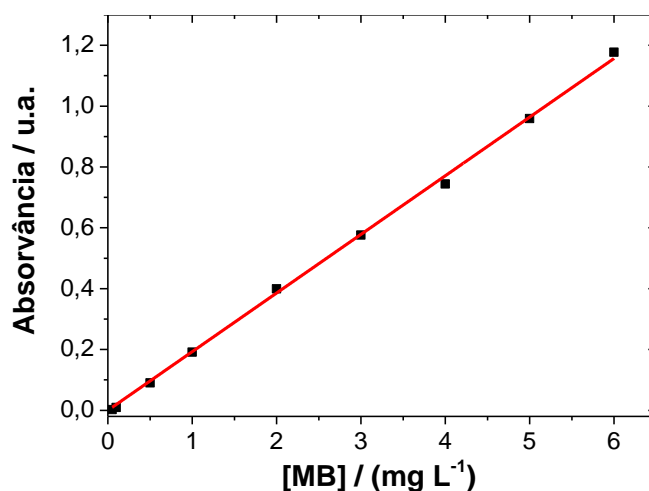


Figura 5.24. Curva de calibração de MB em água (espectroscopia de UV-vis a 663 nm).

Tabela 5.8. Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MB em água.

λ / nm	$b_1 (\sigma(b_1)) /$ L mg ⁻¹	R^2	$\epsilon (\sigma(\epsilon)) /$ M ⁻¹ cm ⁻¹	LOD / mg L ⁻¹	LOQ / mg L ⁻¹	Gama Analítica / mg L ⁻¹
663	0,193 (0,001)	0,9995	61670 (467)	0,06	0,08	0,05 – 6,00

Pela análise da tabela 5.8, é possível adiantar que o máximo de absorvância encontrado é coincidente com o que ocorre teoricamente para a forma de ressonância II das moléculas de corante (cuja estrutura molecular está representada na figura 5.23), a qual se estima que tenha um coeficiente

de absorção molar de $107800 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. No entanto, os espectros obtidos experimentalmente resultam de uma combinação dos espectros teóricos das formas de ressonância I e II, uma vez que em soluções aquosas de azul de metileno diluídas estão presentes ambas as formas, numa proporção que será determinada por uma constante de equilíbrio virtual dependente da temperatura. Assim, como o coeficiente de absorção molar estimado para a forma I de $44000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (a 650 nm) é significativamente inferior ao da forma II, os valores dos coeficientes de absorção molar reportados na literatura para soluções deste corante, quando presente na forma monomérica, encontram-se entre $40000 - 95600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, pelo que o valor obtido experimentalmente ($(61670 \pm 467) \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) encontra-se incluído nessa gama de valores.^{294,295}

Similarmente aos estudos realizados com o alaranjado de metilo, vários parâmetros, como a concentração inicial de adsorvato, o tempo de incubação e o material adsorvente, foram avaliados, com o objetivo de compreender mais em detalhe os processos de adsorção do azul de metileno e estabelecer uma estratégia mais eficaz, recorrendo aos polímeros em estudo, para o remover de sistemas aquosos. Todas as experiências de adsorção foram realizadas dispersando $10,0 \text{ mg}$ de adsorvente em 5 mL de uma solução de azul de metileno (razão sólido-líquido de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, nas mesmas condições realizadas no subcapítulo 5.3 para o alaranjado de metilo) e incubando as amostras a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 24 horas.

Inicialmente compararam-se as eficiências de remoção do corante azul de metileno por parte dos T-POPs sintetizados em função da concentração inicial do adsorvato (figura 5.25). Mais uma vez, observou-se uma tendência decrescente nas percentagens de adsorção à medida que o teor de corante aumentou em solução, o que pode ser resultado de um preenchimento da superfície do polímero cada vez mais próximo da capacidade máxima de adsorção, e do crescente predomínio de interações entre as moléculas de corante (com autoagregação em dímeros e eventualmente tetrâmeros)²⁹⁵, diminuindo a sua disponibilidade para a ligação ao polímero.

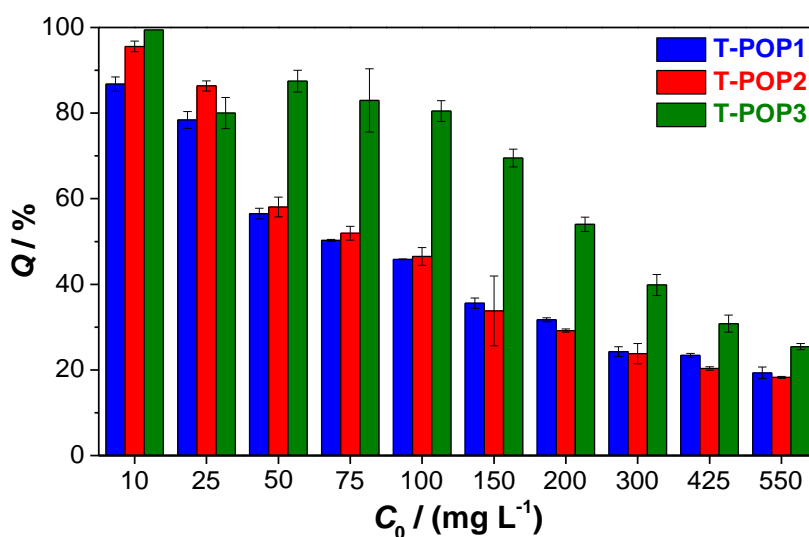


Figura 5.25. Efeito da concentração inicial na eficiência de remoção de MB por parte dos T-POPs (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

A partir da representação na figura 5.25 foi possível concluir também que o azul de metileno apresenta uma maior afinidade para com o T-POP3, resultando em eficiências de adsorção sempre mais elevadas comparativamente às obtidas com os polímeros T-POP1 e T-POP2, no intervalo de concentrações em estudo. Por exemplo, partindo de uma solução de corante de 10 mg L^{-1} , o T-POP3 foi capaz de remover o adsorvato até valores próximos ou mesmo inferiores ao limite de detecção, conduzindo a uma eficiência de aproximadamente 99,4%, enquanto, utilizando os adsorventes T-POP1 e T-POP2, se obtiveram eficiências de remoção ligeiramente inferiores e iguais a $(87 \pm 2)\%$ e $(96 \pm 1)\%$, respectivamente. Este resultado mostrou um evidente aumento da remoção de azul de metileno, em soluções menos concentradas, à medida que o grau de funcionalização dos polímeros aumenta, uma vez que o primeiro (T-POP1) possui apenas grupos amina, o segundo (T-POP2) é dotado de grupos amina e grupos hidroxilo e, por sua vez, o terceiro (T-POP3) apresenta não só grupos amina e grupos hidroxilo, mas também grupos carboxilo. Estes grupos funcionais adicionais (e.g., grupos hidroxilo e carboxilo), provenientes de uma estratégia pré-sintética de modificação dos monómeros, são capazes de diminuir a carga positiva da parede interna dos materiais mesoporosos resultantes, conduzindo ao aumento da interação entre o corante catiónico azul de metileno e os polímeros, que, tal como referido anteriormente, será especialmente maior para com o T-POP3, uma vez que este apresenta um valor de potencial zeta menos positivo, devido à presença de grupos carboxilato na estrutura, aliado a uma maior área superficial de entre os polímeros sintetizados.

Com o objetivo de compreender o mecanismo de adsorção foram posteriormente realizadas as isotérmicas de adsorção de azul de metileno utilizando os diferentes T-POPs como materiais adsorventes. As curvas, ajustadas pelo modelo que melhor relaciona os resultados obtidos experimentalmente, encontram-se representadas na figura 5.26, enquanto os parâmetros de ajuste das diferentes equações avaliadas estão descritos na tabela 5.9. Verificou-se que os modelos de adsorção dos diferentes polímeros diferem entre si. Assim, a isotérmica de adsorção de Hill é a que melhor descreve os resultados para o T-POP1, a isotérmica de Freundlich para o T-POP2, e a equação de Langmuir para o T-POP3. De acordo com o melhor ajuste para cada sistema, obtiveram-se capacidades máximas de adsorção de $(240 \pm 137) \text{ mg g}^{-1}$ para o T-POP1 e $(70 \pm 2) \text{ mg g}^{-1}$ para o T-POP3, apesar de na gama de concentrações em estudo ($\leq 550 \text{ mg L}^{-1}$) este último apresentar maiores capacidades de adsorção do corante. De realçar que embora as diferentes equações tenham origens teóricas ou empíricas, elas relacionam-se em casos particulares; por exemplo, a equação de Freundlich é um caso particular da equação de Hill. Por sua vez, o T-POP2, comparativamente ao T-POP1, apresentou um desempenho superior para concentrações mais baixas, com maiores eficiências e capacidades de adsorção, no entanto, os valores acabaram por se tornar inferiores aos obtidos com o T-POP1 para soluções mais concentradas, fazendo com que os resultados do equilíbrio de adsorção utilizando o T-POP2 tendam a evoluir para uma menor capacidade máxima de adsorção (conforme observado na figura 5.26), o que poderá dever-se às propriedades morfológicas e superficiais do polímero, nomeadamente menor área superficial específica e volume de poros.

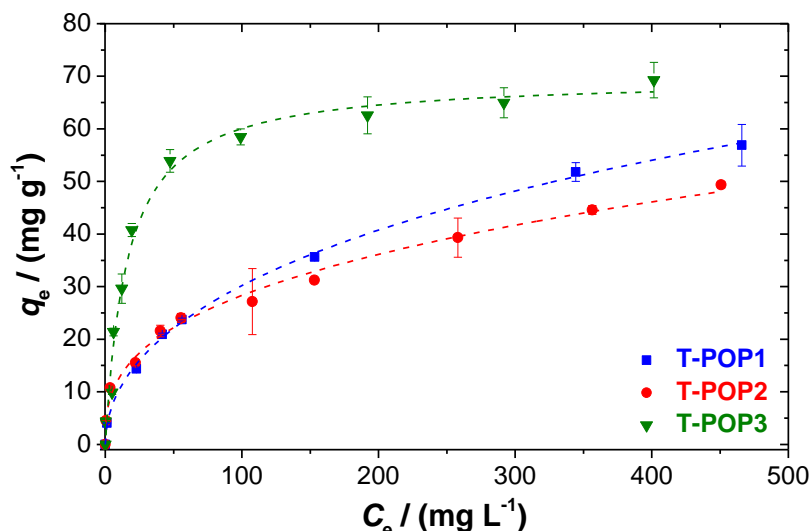


Figura 5.26. Isotérmicas de adsorção de MB, a 25 °C, por diferentes polímeros. As curvas a tracejado representam os ajustes de diferentes modelos aos dados experimentais: equação de Hill (T-POP1), equação de Freundlich (T-POP2) e equação de Langmuir (T-POP3).

Tabela 5.9. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos de isotérmicas para a adsorção de MB.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente		
		T-POP1	T-POP2	T-POP3
Langmuir $q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$q_m / (\text{mg g}^{-1})$	67 ± 4	52 ± 5	70 ± 2
	$K_L / (\text{L mg}^{-1})$	$0,010 \pm 0,002$	$0,015 \pm 0,005$	$0,062 \pm 0,008$
	R^2	0,9777	0,9028	0,9812
	AIC	9,5	16,2	13,3
Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n_F}$	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n_F} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/n_F})$	$4,0 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,5$	16 ± 3
	$1/n_F$	$0,43 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,04$
	R^2	0,9976	0,9906	0,8973
	AIC	2,7	6,0	20,7
Hill $q_e = \frac{q_{S_H} C_e^{n_H}}{K_D + C_e^{n_H}}$	$q_{S_H} / (\text{mg g}^{-1})$	240 ± 137	-	67 ± 3
	$K_D / ((\text{mg L}^{-1})^{n_H})$	72 ± 32	-	22 ± 9
	n_H	$0,51 \pm 0,05$	-	$1,2 \pm 0,2$
	R^2	0,9986	-	0,9855
	AIC	2,7	-	15,3

É ainda importante mencionar que para o sistema azul de metileno/T-POP1, o valor de $n_H = (0,51 \pm 0,05)$, obtido pelo ajuste da isotérmica de Hill, indica uma cooperatividade desfavorável na ligação. Por sua vez, relativamente ao processo de adsorção do corante tanto no T-POP1 como no T-POP2, este será predominantemente controlado por quimissorção, uma vez que os valores de $1/n_F$, pelos ajustes da isotérmica de Freundlich, são inferiores à unidade (tabela 5.9). Para o sistema corante/T-POP3 pode-se assumir igualmente que se está perante um caso de quimissorção, uma vez que o modelo de Langmuir (que melhor ajustou os dados) se mostra mais adequado para descrever este tipo de comportamentos. Através do ajuste da equação de Langmuir aos resultados experimentais obtidos para o terceiro polímero foi ainda possível calcular o valor da

energia de Gibbs padrão de adsorção, $\Delta G^0 = (-24,5 \pm 0,3) \text{ kJ mol}^{-1}$, pelo que será aceitável considerar a existência de homogeneidade da superfície porosa do adsorvente T-POP3, com adsorção em monocamada do corante, que ocorre espontaneamente.

Para complementar o estudo do mecanismo de adsorção investigou-se a evolução da capacidade de adsorção em função do tempo de incubação, na presença de uma solução de corante de 10 mg L^{-1} , de modo a traçar as curvas das cinéticas de adsorção de azul de metileno por parte dos três materiais adsorventes (figura 5.27).

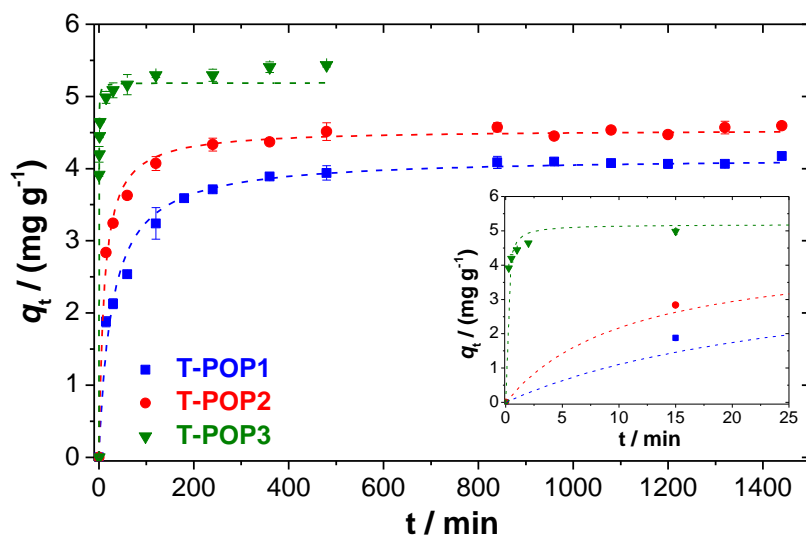


Figura 5.27. Cinéticas de adsorção de MB em diferentes polímeros, a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, partindo de uma solução de corante de 10 mg L^{-1} . As linhas a tracejado representam o ajuste da equação de pseudo-segunda ordem.

Para os três polímeros em estudo, a lei cinética de pseudo-segunda ordem foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais, como confirmado pelos valores de R^2 e AIC (tabela 5.10), sugerindo essencialmente um mecanismo de quimissorção, que pode ser justificado pelo estabelecimento de ligações de hidrogénio entre o corante e os átomos da superfície dos polímeros. Apesar do modelo cinético de segunda ordem ser predominante, o mesmo não exclui processos de fisissorção, nomeadamente por interações eletrostáticas ou empilhamento π - π . Por exemplo, as últimas interações não covalentes referidas ocorrem entre anéis aromáticos e podem ser facilmente representadas por uma cinética de segunda ordem.

Pelos perfis cinéticos verificou-se, ainda, que o patamar de equilíbrio para a adsorção de azul de metileno utilizando os T-POP1 e T-POP2 se começou a estabelecer passado cerca de 8 horas de incubação (480 minutos), altura na qual as eficiências de remoção rondavam, respetivamente, os 80% e 90%. Por outro lado, na presença do adsorvente T-POP3, o processo de adsorção foi significativamente mais rápido, e o patamar de equilíbrio iniciou-se em menos de 15 minutos, tempo após o qual a remoção já tinha ocorrido numa extensão próxima a 92%. Após as 8 horas, a remoção do azul de metileno por parte do T-POP3 foi praticamente total, com eficiências próximas de 99%.

Tabela 5.10. Parâmetros de ajuste de diferentes modelos cinéticos para a adsorção de MB.

Modelo	Parâmetros	Adsorvente		
		T-POP1	T-POP2	T-POP3
Pseudo-primeira ordem $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	$3,9 \pm 0,1$	$4,40 \pm 0,08$	$5,1 \pm 0,1$
	$k_1 / (\text{min}^{-1})$	$0,023 \pm 0,003$	$0,052 \pm 0,006$	$5,0 \pm 0,9$
	R^2	0,9338	0,9546	0,9474
	AIC	-12,4	-13,1	-8,1
Pseudo-segunda ordem $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$q_e / (\text{mg g}^{-1})$	$4,16 \pm 0,06$	$4,54 \pm 0,04$	$5,19 \pm 0,07$
	$k_2 / (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$0,0087 \pm 0,0009$	$0,020 \pm 0,002$	$1,9 \pm 0,3$
	R^2	0,9832	0,9926	0,9829
	AIC	-21,3	-24,1	-14,0

A reciclabilidade dos polímeros na remoção de azul de metileno em ciclos sucessivos foi também avaliada de forma análoga ao realizado na secção 5.3 para o alaranjado de metilo, encontrando-se as eficiências de remoção obtidas nos três ciclos de adsorção representadas na figura 5.28. Contudo, nesta situação, o processo de dessorção, entre etapas de adsorção, foi promovido utilizando apenas uma mistura de água–etanol na proporção 1:1 (v/v), uma vez que se verificou libertação de corante para a solução sem ser necessário proceder à alteração de pH.

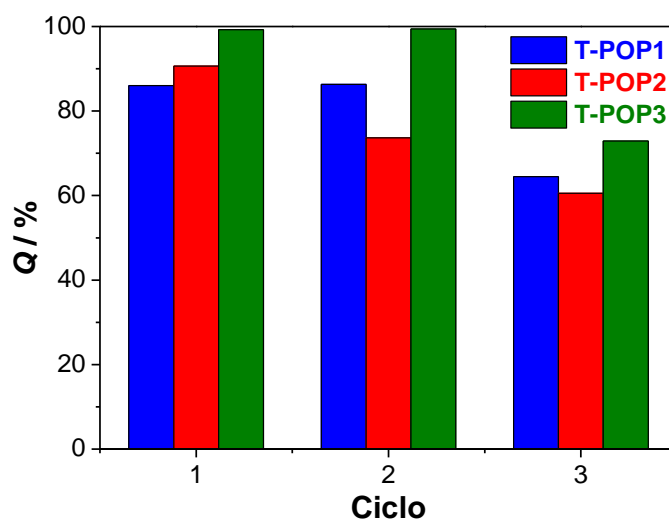


Figura 5.28. Dependência das eficiências de remoção em função dos ciclos de reutilização dos T-POPs como materiais adsorventes de MB (a 25 °C).

Relativamente à extensão das etapas de adsorção, foi observado que os polímeros apresentaram um maior potencial de reciclagem na remoção de azul de metileno em soluções de corante com concentração 10 mg L^{-1} , comparativamente ao sucedido com o alaranjado de metilo, uma vez que as eficiências de remoção obtidas na figura 5.28 se mostraram bastante superiores às verificadas na adsorção de alaranjado de metilo numa mesma etapa de reutilização (ciclos 2 e 3) (figura 5.22, secção 5.3). Tal facto pode ser resultado de um processo de dessorção mais facilitado do azul de metileno e sem recorrer a condições tão drásticas. Desta forma, utilizando os polímeros T-POP1 e T-POP3 foram obtidas eficiências de remoção idênticas nos dois primeiros ciclos de

adsorção do corante catiónico, de valores iguais a 86% para o T-POP1 e > 99% para o T-POP3; enquanto com o T-POP2 se verificou uma diminuição da eficiência de remoção de 91% para 74%, em condições semelhantes. Por sua vez, num terceiro processo de adsorção foi observado uma redução das eficiências de remoção para valores de 64%, 61% e 73%, respetivamente, utilizando os T-POP1, T-POP2 e T-POP3. Esses decréscimos percentuais podem dever-se a eventuais perdas de polímero e à saturação da sua superfície, devido à quantidade cumulativa de corante que nele fica retida, como resultado dos processos de dessorção não ser completos e mostrarem eficiências, respetivamente, iguais a 79% e 68% com o T-POP1, 82% e 74% com o T-POP2, e 67% e 73% com o T-POP3. Finalmente, pelas maiores percentagens de adsorção de azul de metileno ocorrerem sempre aquando da utilização do material adsorvente T-POP3 é possível comprovar, uma vez mais, acerca do melhor desempenho deste polímero para a remoção deste corante catiónico das águas.

5.5. Adsorção de alaranjado de metilo e azul de metileno

Os corantes alaranjado de metilo e azul de metileno são bastante utilizados em inúmeras aplicações, acabando por ser encontrados muitas vezes em águas residuais provenientes do uso comercial, industrial ou doméstico. Essas águas possuem as suas características naturais alteradas, pelo que requerem um tratamento adequado para remover os inúmeros poluentes que nelas estão contidos. Assim, os dois corantes em estudo podem encontrar-se ambos presentes num mesmo efluente, o que motivou a realização de experiências para avaliar o desempenho dos polímeros na remoção simultânea dos corantes de amostras aquosas, dado os excelentes resultados obtidos na adsorção em separado de cada um deles.

Para estes ensaios considerou-se uma solução aquosa em que os dois corantes se encontravam presentes numa concentração individual de 10 mg L⁻¹; no entanto, é de salientar a observação da neutralização parcial dos dois adsorvatos ao longo do tempo, o que levou à diminuição da concentração da solução de referência (na ausência de polímero) para 7 mg L⁻¹ de cada um dos corantes, ao fim das 24 horas de incubação a 120 rpm e 25 °C. Este valor final foi assumido como sendo o respetivo valor de C_0 . Por sua vez, para concentrações iniciais mais elevadas que 10 mg L⁻¹ ocorreu a formação de um precipitado esverdeado em solução aquando da mistura de ambos os corantes, pelo que não foi possível efetuar ensaios de adsorção simultânea partindo de soluções mais concentradas.

Para a realização das experiências de adsorção simultânea foram utilizados 10,0 mg de polímero (T-POP1, T-POP2 ou T-POP3) em 5 mL de solução contendo uma mistura de corantes e, a partir da análise das eficiências de adsorção representadas na figura 5.29, pode-se concluir que os três polímeros apresentaram uma excelente capacidade para a remoção simultânea de ambos os corantes, tornando praticamente incolor uma solução inicialmente esverdeada.

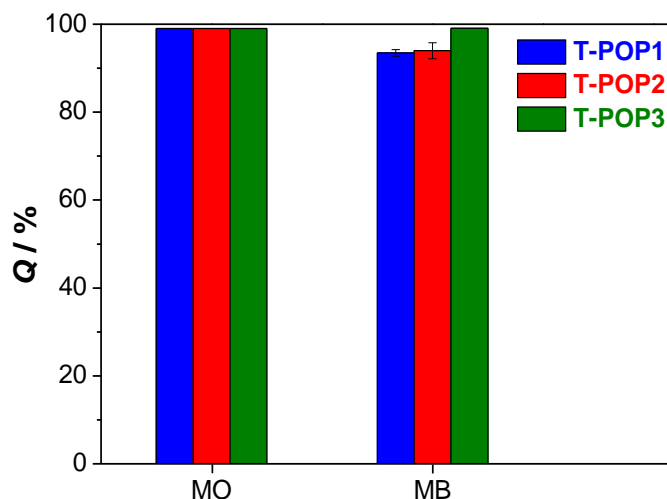


Figura 5.29. Eficiências obtidas para a remoção simultânea dos corantes MO e MB por parte dos T-POPs, a 25 °C, partindo de uma solução contendo uma concentração nominal de 10 mg L⁻¹ e real de 7 mg L⁻¹ (os valores correspondem a cada corante).

O T-POP1 foi capaz de remover o alaranjado de metilo para valores abaixo do limite de detecção e o azul de metileno numa eficiência de $(93,5 \pm 0,8)\%$. Por sua vez, o T-POP2 mostrou resultados idênticos ao T-POP1, com uma eficiência $> 99\%$ e de $(94 \pm 2)\%$ para a remoção do alaranjado de metilo e do azul de metileno, respetivamente, da mistura. Já o T-POP3 tornou indetetável a presença de ambos os corantes na solução, após as 24 horas de incubação, o que mostra o seu maior potencial para a remoção simultânea dos corantes de amostras de água.

Em resumo, o T-POP3 mostrou-se um material mais eficaz para a remoção quer do corante catiónico quer do corante aniónico, sendo a sua maior área superficial uma das características que determinou o seu elevado desempenho na adsorção. Para além disso, a funcionalização com grupos carboxilo favoreceu especialmente a interação com as espécies catiónicas, sem prejudicar a remoção do corante aniónico. Finalmente, apesar do T-POP3 possuir um menor diâmetro médio de poro (8,0 nm) face ao T-POP1 (14,2 nm) e T-POP2 (13,9 nm), esta característica não limitou o potencial do material, uma vez que o poro continuou suficiente grande para permitir um eventual alojamento dos analitos, dado o diâmetro entre 6 – 8 nm do alaranjado do metilo²⁸⁶ e o tamanho de $(1,34 \times 0,50 \times 0,42)$ nm do azul de metileno¹⁵⁶.

5.5.1. Efeito da adsorção de corantes na estrutura dos POPs

Espetroscopia de infravermelho

Os espectros de infravermelho dos dois corantes em estudo, alaranjado de metilo (MO) e azul de metileno (MB), foram comparados com os espectros de infravermelho dos três T-POPs, antes e após a sua utilização num processo de adsorção de alaranjado de metilo (T-POP+MO) ou de azul de metileno (T-POP+MB), em separado, e também após a remoção simultânea dos dois adsorvatos

(T-POP+MO+MB), de modo a identificar diferenças capazes de comprovar a incorporação dessas moléculas nas estruturas porosas dos polímeros (figura 5.30).

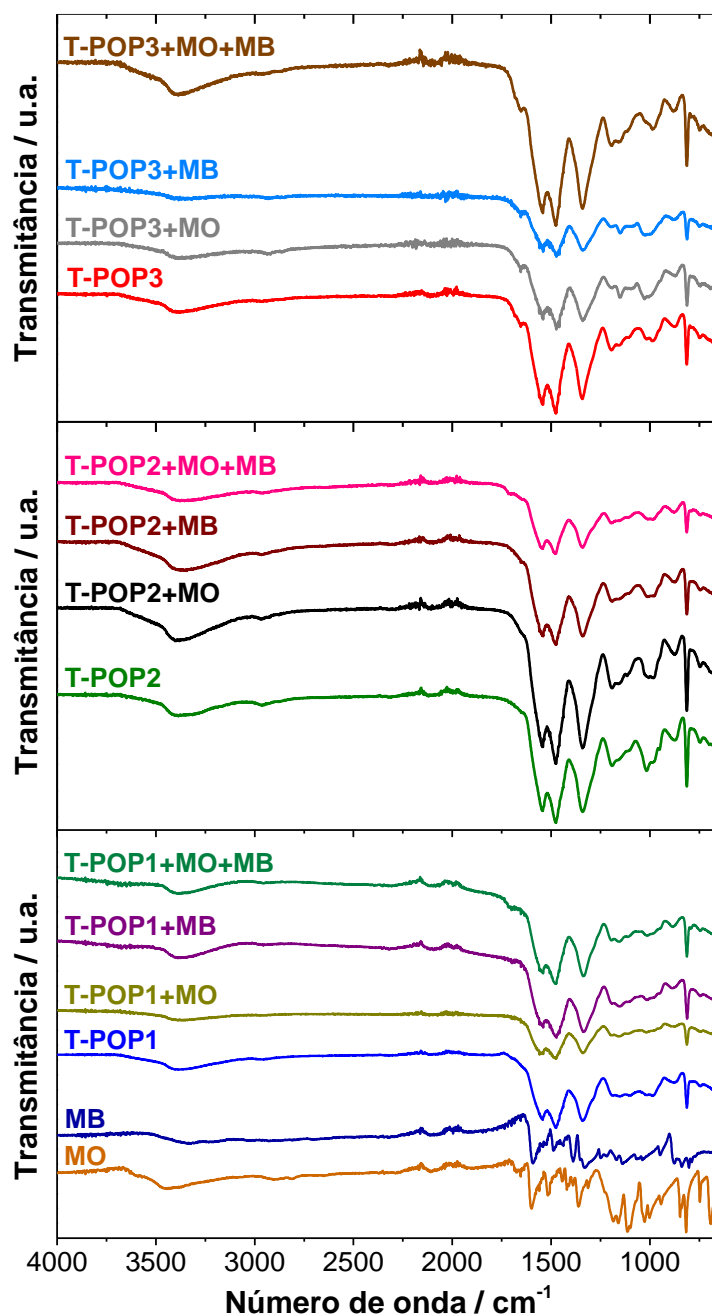


Figura 5.30. Espectros de infravermelho dos corantes MO e MB, e dos T-POPs antes e depois da adsorção de MO (T-POP+MO), MB (T-POP+MB), e MO e MB em simultâneo (T-POP+MO+MB).

Através da análise dos espectros presentes na figura 5.30 foi possível visualizar algumas alterações, como resultado do estabelecimento de novas interações com as moléculas do(s) corante(s) e da sua presença à superfície dos polímeros, o que permitiu confirmar a ocorrência do processo de adsorção. No entanto, os polímeros não sofreram modificações estruturais significativas, visíveis por FTIR-ATR, após a sua utilização como materiais adsorventes, uma vez que as bandas de absorção características dos grupos funcionais presentes nos T-POPs se mantiveram relativamente inalteradas.

Primeiramente, quando da adsorção de alaranjado de metilo nos polímeros, visualizou-se uma ligeira perda de definição e de identidade de algumas bandas de absorção localizadas na região entre 900 e 1300 cm^{-1} , devido ao seu alargamento, o qual se pode dever à sobreposição e mistura de picos de vibrações do corante com as bandas relativas ao polímero. Em particular, entre 1100 – 1200 cm^{-1} surgem as vibrações de alongação da ligação C – N e de alongação da ligação S = O características do alaranjado de metilo.²⁹⁶ Observou-se também, para o T-POP1+MO e T-POP3+MO, alguma “rugosidade” nas bandas centradas a 1475 e 1542 cm^{-1} , devidas às vibrações C = N dos anéis de triazina característicos dos polímeros, o que, mais uma vez, pode resultar do alaranjado de metilo sequestrado apresentar bandas de alongação C = C do esqueleto benzênico a 1517 e 1598 cm^{-1} , sendo uma nova evidência da efetividade do processo de adsorção.²⁸⁶ Por sua vez, no T-POP2+MO visualizou-se um ombro a 1653 cm^{-1} , que coincide com um pico verificado no espectro do alaranjado de metilo, atribuído às deformações C – H dos seus anéis aromáticos.²⁹⁷

A adsorção de azul de metileno nos polímeros provocou também um pequeno alargamento e indefinição de bandas na região de impressão digital, entre os 900 e 1300 cm^{-1} , bem como o aparecimento de algum ruído nas bandas características do polímero a 1475 e 1542 cm^{-1} , como resultado de uma possível interferência com bandas de absorção devidas a vibrações características da estrutura aromática do corante azul de metileno, que surgem, em particular, a 1167 cm^{-1} e entre 1388 – 1591 cm^{-1} .²⁹⁸

Como esperado, as ténues alterações espectrais previamente mencionadas ocorreram também nos materiais poliméricos provenientes da remoção simultânea dos corantes de soluções aquosas, que foram designados de T-POP+MO+MB. No caso dos polímeros T-POP1 e T-POP2, após adsorção de ambos os corantes, tornou-se ainda visível um ombro a aproximadamente 1710 cm^{-1} , que pode ser resultado de interações estabelecidas entre o polímero e os adsorvatos.

Em algumas situações, foram ainda observadas pequenas alterações na intensidade da banda centrada a 3400 cm^{-1} , devida a alongações N – H e O – H, o que pode indicar a formação de ligações de hidrogénio entre o polímero e o(s) adsorvato(s).

Termogravimetria

Com o objetivo de confirmar a ocorrência de adsorção dos corantes nos POPs realizaram-se também os termogramas e respetivos dTGs do alaranjado de metilo (MO) e azul de metileno (MB) para identificar as suas temperaturas características de perda de massa, de modo a proceder a uma posterior avaliação da retenção efetiva de moléculas desses corantes nas estruturas poliméricas, pela comparação das curvas de degradação térmica dos polímeros antes (T-POP) e após a adsorção de alaranjado de metilo (T-POP+MO), azul de metileno (T-POP+MB) ou de ambos os corantes (T-POP+MO+MB). Todos os termogramas encontram-se representados na figura 5.31.

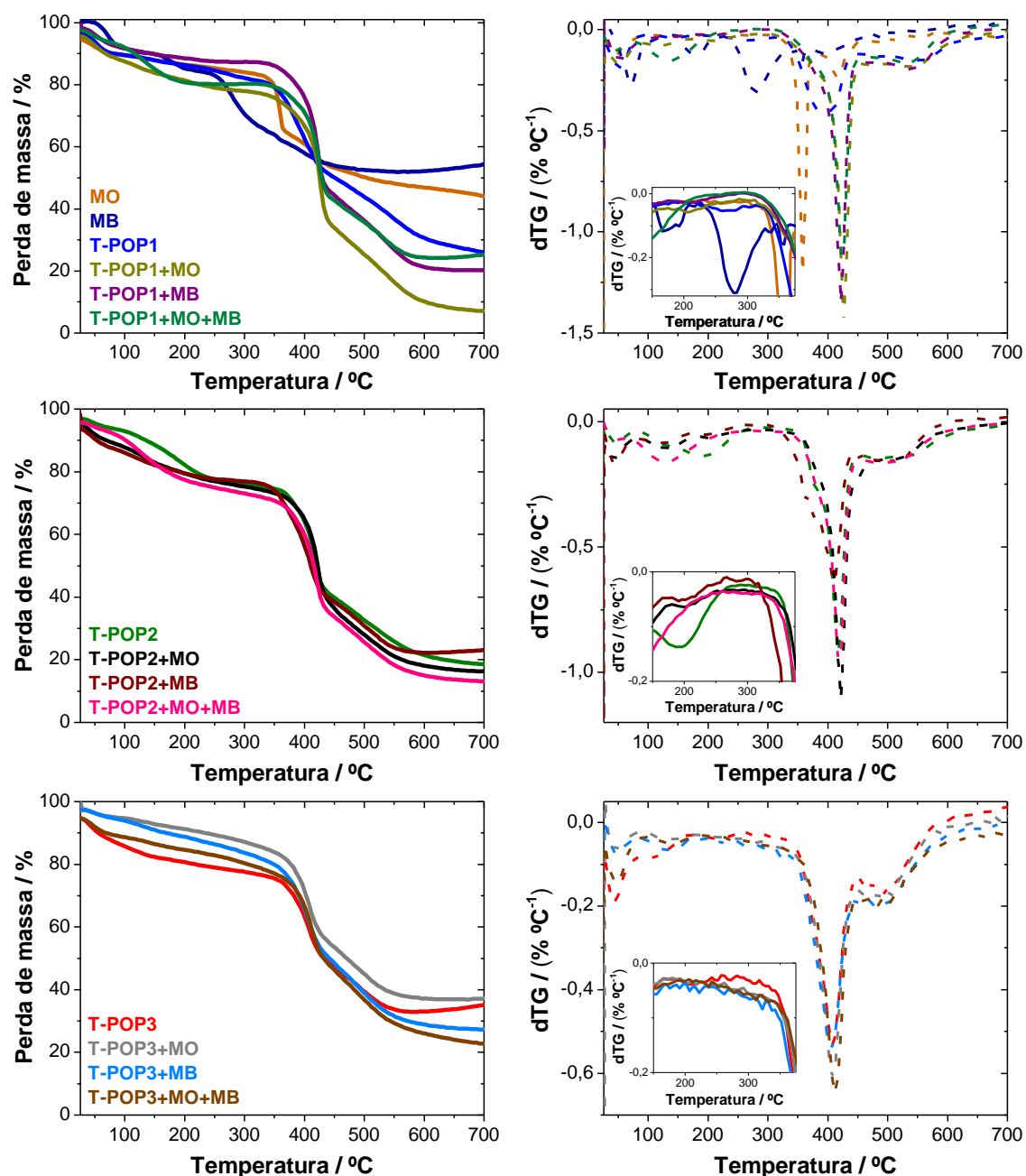


Figura 5.31. Termogramas (esquerda) e dTGs (direita) dos corantes MO e MB, e dos T-POPs antes e depois da adsorção de MO (T-POP+MO), MB (T-POP+MB), e MO e MB em simultâneo (T-POP+MO+MB).

Relativamente aos corantes, verificou-se que o alaranjado de metilo apresentou dois picos de degradação térmica centrados a 358 °C e 418 °C, ocorrendo a perda mais acentuada de massa à primeira temperatura mencionada. Estas temperaturas elevadas permitiram confirmar a elevada estabilidade térmica deste corante do tipo azoico. Por sua vez, na curva para o azul de metileno observaram-se perdas de massa mais significativas para valores de $T_{máx}$ iguais a 71 °C, 167 °C e 278 °C, as quais indicam a menor robustez deste corante quando sujeito a temperaturas mais elevadas. Contudo, o seu último evento térmico mostrou-se alargado e até próximo dos 470 °C.

Para os materiais poliméricos em estudo, os termogramas mostraram perfis de degradação térmica bastante semelhantes, surgindo o evento de maior perda de massa sempre centrado entre

402 – 427 °C (coincidente com a degradação térmica da melamina), pelo que a ocorrência de adsorção não alterou significativamente a estabilidade térmica dos polímeros. No entanto, a referida perda de massa iniciou-se, de forma suave, a temperaturas mais baixas nos polímeros após adsorção e, em alguns casos, apareceram também ombros nas curvas de dTG para valores de temperatura menores dentro do intervalo associado a essa perda de massa. Estas disparidades indicam possivelmente a degradação térmica das moléculas do(s) adsorvato(s) presentes nos polímeros, uma vez que quer o alaranjado de metilo quer o azul de metileno apresentaram eventos de degradação térmica praticamente coincidentes com a região de maior perda de massa dos polímeros originais, que ocorreu, em geral, entre 315 – 470 °C. Este facto justifica também a maior percentagem de perda de massa ocorrida nessa gama de temperaturas, nos materiais submetidos às experiências de adsorção, o que contribuiu igualmente para uma perda de massa global mais acentuada, entre os 25 – 700 °C, dado ter ocorrido não só degradação do polímero, mas também do(s) adsorvato(s) nele presente.

A retenção de moléculas nos poros dos polímeros após adsorção de azul de metileno foi também comprovada por ligeiras perdas de massa próximo a 278 °C, uma vez que esse evento é coincidente com a temperatura máxima de degradação do corante quando puro. Tal foi observado, por exemplo, nos T-POP2+MB, T-POP2+MO+MB, T-POP3+MB e T-POP3+MO+MB.

Microscopia eletrónica de varrimento

O efeito da adsorção de corantes na morfologia de superfície dos materiais foi estudado em termos microscópicos procedendo à análise por SEM de amostras dos três polímeros em estudo, dotados de características distintas, antes e após a adsorção de alaranjado de metilo (MO), de azul de metileno (MB) e dos dois corantes em simultâneo (MO+MB) de meios aquosos. De seguida são apresentadas as imagens obtidas por SEM dos materiais T-POP1 (figura 5.32), T-POP2 (figura 5.33) e T-POP3 (figura 5.34) na forma nativa e após as três experiências de adsorção distintas anteriormente referidas, que culminaram, respetivamente, nos materiais com as designações T-POP+MO, T-POP+MB e T-POP+MO+MB.

O polímero T-POP1 (figura 5.32A) apresenta uma estrutura homogénea e difusa, contudo mostra alguma rugosidade derivada da mesoporosidade do composto. É constituído por partículas de tamanhos próximos a 100 nm, que evidenciam uma morfologia esférica, também típica de materiais porosos. Em geral, a estrutura polimérica aparenta ser também bastante compacta. Por sua vez, após a ocorrência de adsorção de corante(s), as amostras de polímero resultantes, T-POP1+MO, T-POP1+MB e T-POP1+MO+MB (figuras 5.32B-D, respetivamente) mostraram algumas alterações morfológicas comparativamente ao T-POP1 inicial. Foi observada alguma erosão à superfície, maior no caso do polímero T-POP1+MB, e, conseqüentemente, as estruturas poliméricas sofreram uma expansão aquando do processo de adsorção, resultando numa ordenação menos compacta e com canais de maiores dimensões, possivelmente devido ao aumento da distância intermolecular aquando da penetração e difusão das moléculas do(s) corante(s) nos poros.

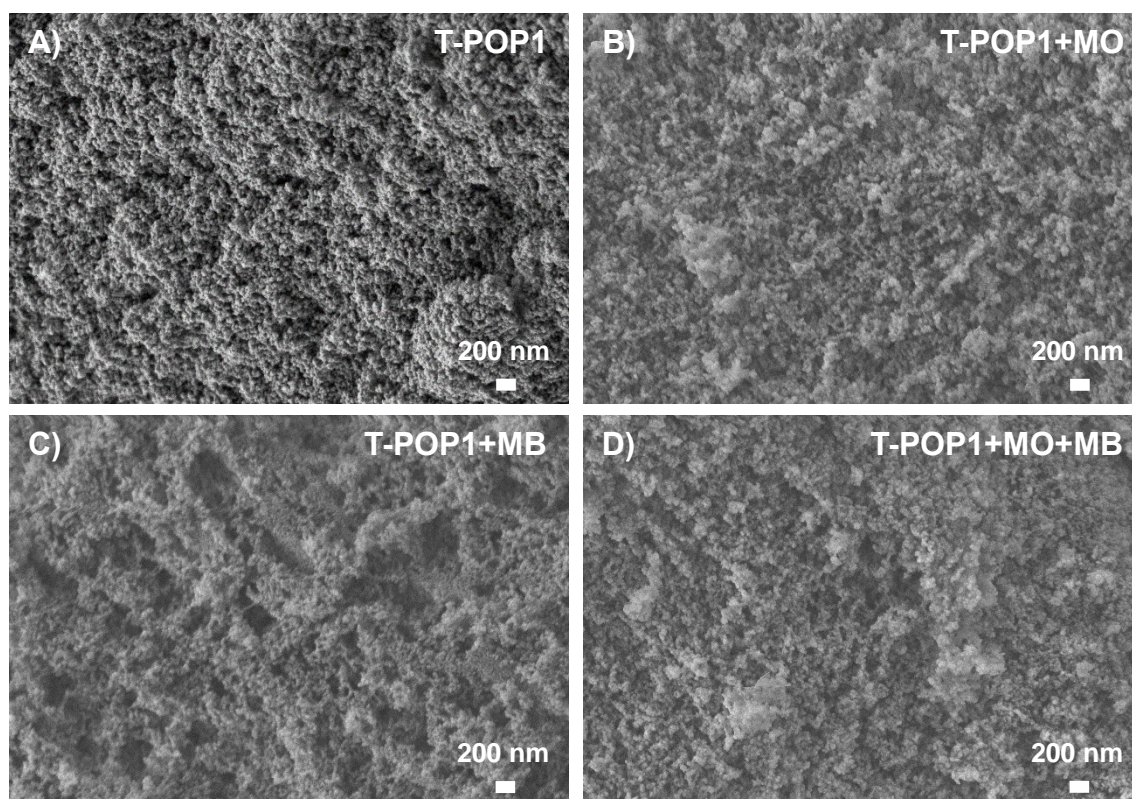


Figura 5.32. Imagens obtidas por SEM de **A)** T-POP1 nativo; e após adsorção de **B)** MO (T-POP1+MO), **C)** MB (T-POP1+MB) e **D)** MO e MB (T-POP1+MO+MB). Ampliação 20000 \times .

A superfície dos materiais tornou-se também mais heterogênea e observaram-se, ainda, partículas de maiores dimensões que podem indicar a presença de agregados de moléculas do(s) corante(s) à superfície do polímero ou a ocorrência de alguma agregação das nanopartículas porosas de T-POP1 aquando do processo de adsorção em meio aquoso. Adicionalmente, os pontos brilhantes visualizados podem resultar da formação de um sal, dado a natureza iónica do(s) adsorvato(s).

As imagens obtidas por SEM para o T-POP2 antes e após a adsorção (figura 5.33) mostraram também a ocorrência de modificações a nível morfológico, como resultado da elevada capacidade de adsorção de corantes por parte dos T-POPs. O T-POP2 nativo apresenta uma estrutura semelhante à do T-POP1, dado ser observada, uma vez mais, uma morfologia esférica, homogênea, difusa e relativamente rugosa, devido à presença de mesoporos. Adicionalmente, este polímero apresenta também partículas microscópicas com cerca de 100 nm de diâmetro. Neste caso, os processos de adsorção provocaram alterações visíveis por SEM semelhantes às descritas para o T-POP1, nomeadamente o aumento do distanciamento intermolecular aquando da adsorção e retenção de moléculas de corante(s) nos poros e cavidades, diminuindo o grau de compactação da estrutura polimérica; e a presença de agregados de maiores dimensões, que podem resultar da agregação de partículas poliméricas, da presença de agregados de moléculas do(s) corante(s) a cobrir a superfície do polímero ou da acumulação de sais, dado serem regiões mais brilhantes. Por sua vez, para o caso específico do T-POP2+MB visualiza-se uma estrutura mais erodida, com um padrão esponjoso e evidenciando um maior grau de aglomeração à superfície.

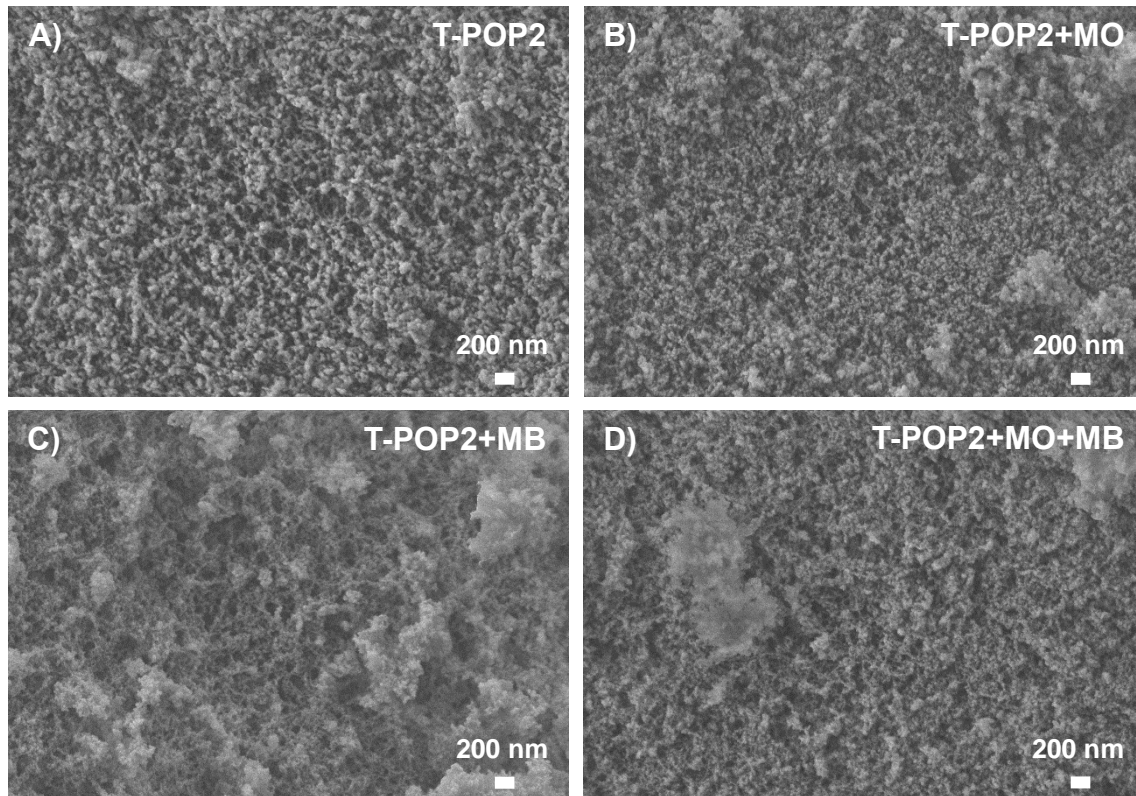


Figura 5.33. Imagens obtidas por SEM de **A)** T-POP2 nativo; e após adsorção de **B)** MO (T-POP2+MO), **C)** MB (T-POP2+MB) e **D)** MO e MB (T-POP2+MO+MB). Ampliação 20000 \times .

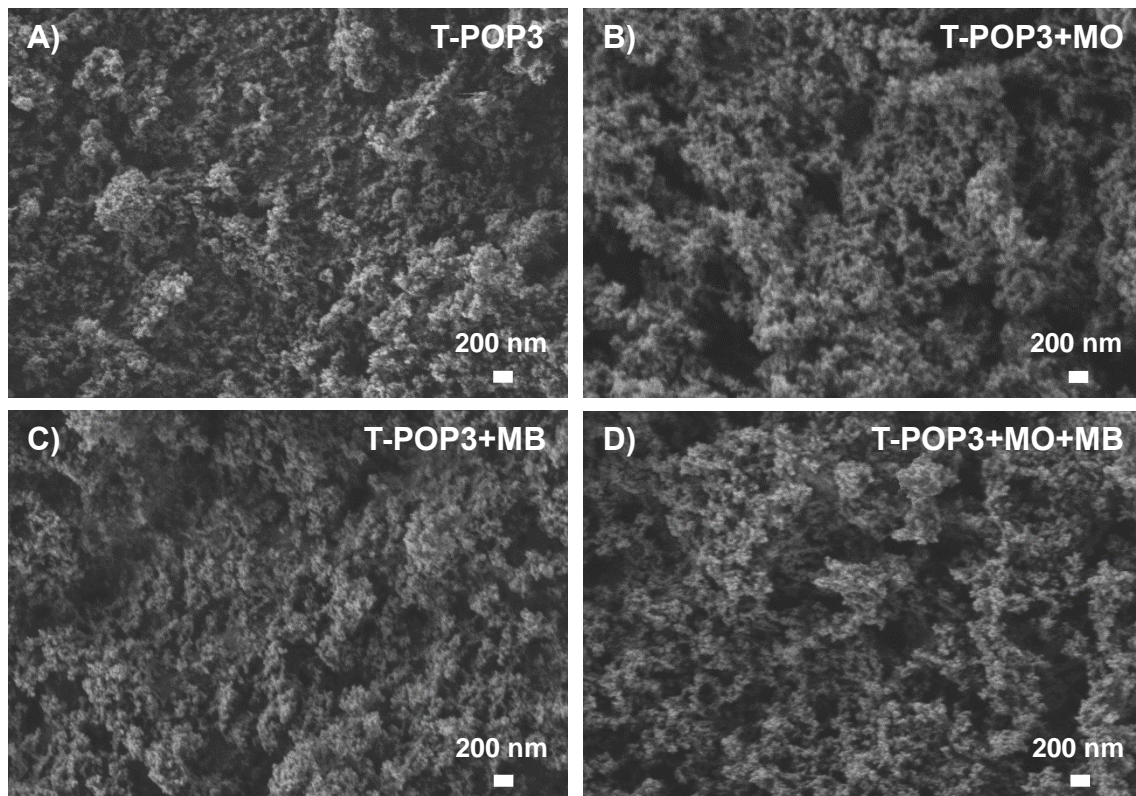


Figura 5.34. Imagens obtidas por SEM de **A)** T-POP3 nativo; e após adsorção de **B)** MO (T-POP3+MO), **C)** MB (T-POP3+MB) e **D)** MO e MB (T-POP3+MO+MB). Ampliação 20000 \times .

Capítulo 5. Adsorção de Metais Pesados e Corantes

Finalmente, a estrutura do material T-POP3 de partida (figura 5.34A) apresenta diferenças mais significativas comparativamente aos T-POP1 e T-POP2, uma vez que possui agregados de partículas de maiores e mais variadas dimensões e que se encontram dispostos aleatoriamente no espaço. Contudo, apesar da estrutura apresentar uma morfologia superficial mais heterogênea, a rugosidade à superfície revela mais uma vez a elevada porosidade do polímero. Nesta situação, os processos de adsorção não mostraram ter afetado a morfologia do material. No entanto, as estruturas poliméricas resultantes (figuras 5.34B-D) apresentaram-se menos compactas e com cavidades de maiores dimensões, uma vez que a penetração dos adsorvatos e a sua difusão ao longo dos poros conduz ao afastamento intermolecular.

Capítulo 6

6. Conclusão

A investigação desenvolvida ao longo deste projeto centrou-se na síntese de POFs amorfos (POPs) para aplicação em catálise heterogénea de reações de Henry e na adsorção de metais pesados e corantes em meio aquoso. A utilização dos materiais preparados em duas áreas distintas mostrou-se complementar por ambas constituírem estratégias promissoras para o combate contra a degradação do meio ambiente, que constitui um dos grandes problemas da sociedade atual. Por um lado, os POPs foram utilizados como catalisadores heterogéneos em reações de Henry no sentido de desenvolver uma metodologia sintética mais ecológica para a preparação de 2-nitroálcoois, uma classe de compostos importante em síntese química e com relevância biológica.^{252,253} Por outro lado, como os metais pesados e os corantes constituem frequentemente poluentes em águas superficiais, a utilização de POPs como materiais adsorventes mostrou-se vantajosa, pelos processos de adsorção constituírem uma tecnologia eficiente, económica, ambientalmente benéfica, operacionalmente fácil e seletiva para a remoção de contaminantes.¹²⁹

As conclusões apresentadas podem ser divididas em três diferentes áreas, a seguir discriminadas.

Síntese de POPs

Por reação de policondensação entre a melamina e um dialdeído (funcionalizado ou não funcionalizado), na razão molar 2:3 e através de um método solvotérmico convencional, foram obtidos três POPs com um rendimento mássico entre 53 – 68%. Inicialmente sintetizou-se o T-POP1, um polímero já descrito na literatura, por ser usado um dialdeído não funcionalizado e comercialmente disponível – o tereftalaldeído.^{51,72,229} Por sua vez, para a síntese dos novos polímeros prepararam-se dois dialdeídos funcionalizados por diformilação de Duff de fenóis, promovida por aquecimento convencional, nomeadamente dois derivados do isoftalaldeído: um contendo um grupo hidroxilo (com um rendimento de 21%) e outro simultaneamente com um grupo hidroxilo e carboxilo (com um rendimento de 66%). Estes dois monómeros serviram de base para a síntese dos materiais T-POP2 e T-POP3, respetivamente. No entanto, os métodos sintéticos convencionais usados, apesar de se mostrarem favoráveis para a preparação dos monómeros e dos polímeros, relativamente às técnicas de micro-ondas e mecanoquímica, apresentaram algumas limitações, devido à necessidade de utilização de temperaturas elevadas e de longos tempos reacionais.

Os polímeros sintetizados apresentaram excelentes propriedades finais, nomeadamente estruturas reticuladas, com uma elevada estabilidade térmica até ca. 400 °C, e ricas em átomos de

Capítulo 6. Conclusão

azoto, quer nos anéis de triazina quer na forma de grupos amina secundários formados na reação de polimerização. É de salientar também a mesoporosidade dos compostos e as suas elevadas áreas superficiais, embora o valor de $S_{\text{BET}} = 139,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ estimado para o T-POP2 seja claramente inferior ao obtido para o T-POP1 ($239,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e para o T-POP3 ($287,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Por sua vez, o T-POP3 apresentou um poro mais fechado (8,0 nm) comparativamente aos T-POP1 (14,2 nm) e T-POP2 (13,9 nm), dada a maior proximidade dos grupos formilo no monómero e a sua maior funcionalização (fatores válidos também para o T-POP2), bem como devido à presença de grupos carboxilo maioritariamente desprotonados e possivelmente na forma de sal. Esta maior densidade de cargas opostas no T-POP3 resultou numa morfologia superficial mais heterogénea e agregada face à dos T-POP1 e T-POP2, bem como numa superfície com menor densidade de carga positiva. No entanto, em geral, observaram-se partículas poliméricas coloidais e monodispersas e os valores de potencial zeta positivos devem-se possivelmente à protonação de átomos de azoto.

Catálise heterogénea de reações de Henry

Os polímeros T-POP1 e T-POP2 assim como os seus derivados metalados Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2 foram utilizados como catalisadores heterogéneos em reações de Henry com o objetivo de obter 2-nitroálcoois. De entre estes, os Cu@T-POPs com um maior teor em cobre(II) na estrutura apresentaram uma maior eficiência catalítica devido às suas características mais básicas e aos centros ácidos de cobre. Contudo, estes fatores contribuíram para um ligeiro decréscimo nas seletividades, face às obtidas com os T-POPs, por favorecerem também a posterior reação de eliminação de água.

Após a otimização de alguns parâmetros (e.g., solvente, temperatura, tempo de reação e tipo de catalisador), as melhores condições encontradas para as reações de Henry foram o aquecimento convencional a 40 °C durante 2 dias, na presença de um excesso de nitrometano como solvente e reagente e de um catalisador Cu@T-POP com maior teor em cobre(II). Deste modo, obtiveram-se boas conversões (até 97%) e seletividades para os nitroálcoois (até 100%), especialmente utilizando aldeídos aromáticos com grupos atratores de eletrões e substituídos em posição *para*, devido ao ataque nucleofílico do anião nitronato ser facilitado, respetivamente, pelo aumento da eletropositividade do carbono carbonílico e por um menor impedimento estereoquímico.

A atividade catalítica sofreu uma diminuição na reutilização dos catalisadores, devido a perdas de polímero nos processos de extração e lavagem, em particular, de partículas com menor grau de reticulação, e também como resultado da lixiviação de cobre(II) para a solução, no caso dos polímeros metalados. Os melhores resultados na reutilização surgiram utilizando o T-POP1 como material de partida, uma vez que este possui uma maior área superficial, diâmetro de poros e volume em poros face ao T-POP2. Em conclusão, o Cu@T-POP1, com maior teor em cobre(II) (obtido por metalização em metanol a 60 °C), constituiu, em termos gerais, o catalisador mais eficiente.

Adsorção de metais pesados e corantes

Os três POPs sintetizados, com estrutura do tipo poliamina, foram também avaliados na adsorção de cobre(II), cério(III), alaranjado de metilo e azul de metileno. A figura 6.1 sumaria as eficiências percentuais de remoção dos adsorvatos por parte dos polímeros em soluções aquosas, nas mesmas condições de teste: concentração inicial de adsorvato de 10 mg L^{-1} , razão sólido-líquido de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e ao pH da água milli-Q ($6,0 - 7,0$).

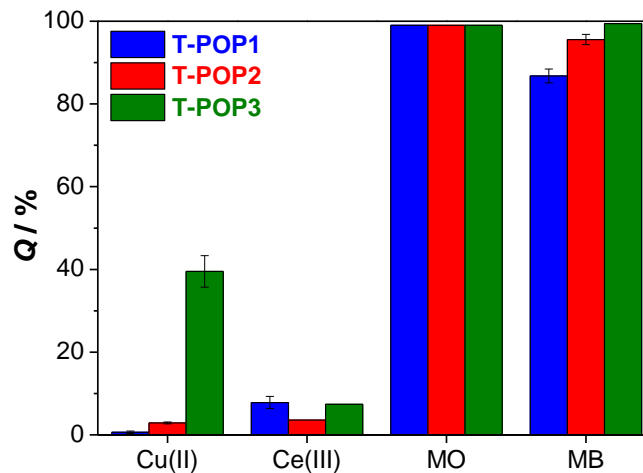


Figura 6.1. Eficiências de remoção dos diferentes adsorvatos por parte dos diferentes polímeros, a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, partindo de amostras com uma razão sólido-líquido de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, com uma concentração de adsorvato de 10 mg L^{-1} e utilizando água milli-Q como solvente ($\text{pH} = 6,0 - 7,0$).

As baixas eficiências de remoção dos metais cobre(II) e cério(III) de meios aquosos devem-se ao predomínio de forças repulsivas com os polímeros, de carga superficial positiva. No entanto, a presença de grupos carboxilato no T-POP3 conduziu a melhores resultados na adsorção de cobre(II) por parte deste polímero. Por sua vez, utilizando os três POPs obtiveram-se percentagens entre $52,0 - 64,1\%$ para a adsorção de cobre(II) em água a $\text{pH} = 7,0$, na qual existem espécies com menor densidade de carga positiva e que podem ser mais prontamente adsorvidas. Particularizando para os T-POP1 e T-POP2, obtiveram-se igualmente boas capacidades de adsorção de cobre(II) num álcool como solvente, razão pela qual se realizou a metalação dos polímeros nestas condições.

Os POPs mostraram-se, por sua vez, excelentes adsorventes do corante aniônico alaranjado de metilo, removendo-o de soluções aquosas de 10 mg L^{-1} com uma eficiência superior a 99% em apenas $15 - 20$ minutos. Foram também eficientes na remoção do corante catiónico azul de metileno em águas, tendo-se atingido eficiências de $(87 \pm 2)\%$, $(96 \pm 1)\%$ e ca. $99,4\%$, respetivamente, para os T-POP1, T-POP2 e T-POP3, partindo de soluções de 10 mg L^{-1} . Verificou-se, então, um aumento no desempenho dos polímeros na remoção do corante catiónico pela ordem de diminuição dos seus potenciais zeta, devendo-se as eficiências particularmente maiores obtidas com o T-POP3 a possíveis interações favoráveis via desprotonação dos seus grupos carboxilo, as quais contribuiriam igualmente para um processo de adsorção significativamente mais rápido neste polímero.

Capítulo 6. Conclusão

As capacidades de adsorção de alaranjado de metilo, iguais a (233 ± 65) mg g⁻¹, (152 ± 117) mg g⁻¹ e (266 ± 72) mg g⁻¹, respetivamente para os T-POP1, T-POP2 e T-POP3 (calculadas a partir do ajuste da isotérmica de Hill), mostraram um valor significativamente inferior para o T-POP2 devido à sua menor área superficial acessível aos analitos. A mesma conclusão foi obtida aquando da adsorção de azul de metileno. Por sua vez, apesar de na gama de concentrações estudadas (até 550 mg L⁻¹) o T-POP3 apresentar as maiores capacidades de adsorção de azul de metileno, a capacidade máxima de adsorção obtida para o T-POP3 de (70 ± 2) mg g⁻¹ foi inferior à estimada para o T-POP1 de (240 ± 137) mg g⁻¹, tendo os valores sido calculados a partir dos ajustes das equações de Langmuir e de Hill, respetivamente.

A equação cinética de pseudo-segunda ordem foi a que melhor modelou os dados da cinética de adsorção dos corantes, o que comprovou a ocorrência de quimissorção. Este processo químico possivelmente limitou a dessorção, que ocorreu apenas de forma parcial mesmo sujeitando os polímeros a condições mais drásticas (e.g., etanol e uma solução alcalina). Estes fatores podem ter sido responsáveis pelo decréscimo nas eficiências de adsorção em ciclos posteriores. A remoção simultânea dos dois corantes em água mostrou-se também promissora, especialmente com o T-POP3, que os tornou indetetáveis ao fim de 24 horas (partindo de soluções com concentração individual real de 7 mg L⁻¹). Assim, este polímero apresentou-se o mais vantajoso por possuir uma maior área superficial e grupos carboxilo, que favoreceram a interação com o corante catiónico, sem afetar a remoção do corante aniónico.

Em conclusão, os excelentes resultados obtidos com os polímeros sintetizados permitiram confirmar a enorme relevância desta classe de materiais para catálise heterogénea e para a remoção eficaz e seletiva de contaminantes de ambientes aquosos. Por sua vez, foi também possível comprovar que a introdução de diferentes grupos funcionais levou a materiais com propriedades diferentes e que afetaram o seu desempenho nas referidas aplicações.

Capítulo 7

7. Perspetivas Futuras

Este projeto permitiu o avanço do conhecimento em Ciência de Polímeros como catalisadores heterogêneos e materiais adsorventes para a remoção de contaminantes de ambientes aquosos. No entanto, foram identificadas algumas questões importantes durante este trabalho e, desta forma, são indicadas algumas propostas de tópicos a desenvolver em trabalhos futuros.

- Estudos de remoção de compostos pertencentes a outras famílias de poluentes emergentes de ambientes aquáticos, como o caso de antibióticos. Os antibióticos persistem, muitas vezes, aos métodos de tratamento de águas atuais e são frequentemente encontrados nas águas para consumo.^{299,300} Neste sentido, os POPs sintetizados, bem como novos e eficientes POPs poderão ser avaliados na remoção deste tipo de contaminantes. Poderão ser também investigados POPs com diferentes características para aumentar a capacidade de remoção de metais pesados, uma vez que os polímeros sintetizados neste projeto se mostraram limitados para adsorver esses analitos inorgânicos.
- Realização de testes de seletividade para soluções contendo diferentes poluentes e com diferentes concentrações, bem como estudos de remoção de poluentes em amostras de águas residuais provenientes de diferentes locais do país.
- Simulações computacionais, como uma ferramenta para prever o desempenho dos polímeros adsorventes na remoção dos poluentes e de forma a adquirir uma melhor compreensão dos mecanismos de adsorção.
- Otimização dos processos de dessorção de poluentes, utilizando diferentes solventes/soluções para promover a regeneração dos polímeros sem perda da sua integridade, de modo a realizar ciclos de adsorção–dessorção.
- Remoção de poluentes em fluxo contínuo como uma técnica rápida, segura, verde e eficiente para o aumento de escala, a nível laboratorial, dos processos de adsorção. Neste ponto, podem ser usadas colunas de enchimento e será possível um melhor controlo dos parâmetros experimentais (e.g., temperatura, caudal) face aos processos por colunas convencionais.
- Avaliação da versatilidade dos materiais poliméricos da família dos POPs, entre os quais os polímeros sintetizados neste projeto, para a catálise heterogênea de outros tipos de reações químicas. Otimização das condições reacionais, estudos da abrangência das reações a diferentes substratos e a realização de testes de reciclagem dos polímeros. Neste último tópico, podem ser usadas diferentes abordagens na tentativa de manter a atividade catalítica

Capítulo 7. Perspetivas Futuras

ao longo dos diferentes ciclos, inclusive na reação de Henry, nomeadamente, a utilização de diferentes solventes para promover a lavagem ou a imobilização dos polímeros numa matriz para minimizar a sua perda e eventualmente diminuir a lixiviação de metais para a solução.

Capítulo 8

8. Secção Experimental

Neste capítulo encontram-se detalhados os vários procedimentos experimentais utilizados para a preparação dos polímeros orgânicos porosos (POPs), incluindo a síntese e purificação dos monómeros e a modificação pós-sintética dos materiais poliméricos sólidos obtidos. São também especificados o conjunto de materiais utilizados, a instrumentação usada na síntese, caracterização e aplicação dos diversos compostos, e os métodos de purificação e secagem de solventes. As experiências de utilização dos POPs como catalisadores heterogêneos em reações de Henry são também descritas e englobam a otimização das condições reacionais, o estudo da abrangência da referida reação utilizando diversos aldeídos aromáticos e a reutilização dos catalisadores. Por sua vez, as metodologias utilizadas nos estudos de avaliação dos polímeros na adsorção de metais pesados e corantes, nomeadamente com o objetivo de obter as curvas de calibração, capacidades, isotérmicas e cinéticas de adsorção, e de realizar ciclos de adsorção–dessorção, encontram-se também pormenorizadas neste capítulo.

8.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes reagentes, solventes e outros materiais comercialmente disponíveis e obtidos aos fornecedores indicados: melamina (99%), tereftalaldeído (99%), 4-etilfenol (97%), ácido 4-hidroxibenzóico (99%), 2-nitrobenzaldeído (98%), 3-nitrobenzaldeído (99%), 2-clorobenzaldeído (99%), 2-metilbenzaldeído (97%), 2-bromobenzaldeído (98%), 4-metilbenzaldeído (97%), 4-bromobenzaldeído (99%), 1-naftaldeído (95%), 4-carboxibenzaldeído (97%), nitrato de cério(III) hexa-hidratado (99%) – adquiridos à Sigma-Aldrich; salicilaldeído (99%), ácido acético glacial ($\geq 99\%$), hidrogenoftalato de potássio ($\geq 99,9\%$), placas de sílica gel 60 F₂₅₄, papel indicador de pH, alaranjado de metilo – adquiridos à Merck; hexametenotetramina ($\geq 99\%$), nitrometano (99%), metanol ($\geq 99,8\%$), etanol ($\geq 99,8\%$) – adquiridos à Riedel-de Haën; acetato de formamidina (99%), anilina ($\geq 99,5\%$) – adquiridos à Acros Organics; anidrido acético ($\geq 99\%$), solução padrão 1000 mg L⁻¹ de Cu(II) em 0,5 M de ácido nítrico para F-AAS, azul de metileno – adquiridos à PanReac AppliChem; carbonato de sódio ($\geq 99,5\%$), sulfato de sódio anidro (99,7%), cloreto de sódio ($> 99\%$), ácido sulfúrico (96%), acetona ($> 99,6\%$), hidróxido de sódio (99,4%), parafina líquida – adquiridos a José Manuel Gomes dos Santos; ácido nítrico (65%), ácido clorídrico (37%) – adquiridos à Chem-Lab; sílica gel, 3-clorobenzaldeído, 3-metilbenzaldeído, 2-naftaldeído – adquiridos à Fluorochem; tetra-hidrofurano ($\geq 99,9\%$), ciclo-hexano ($\geq 99,8\%$) – adquiridos à

Capítulo 8. Seção Experimental

Carlo Erba; 4-nitrobenzaldeído (99%), mesitileno (> 98%) – adquiridos à Alfa Aesar; clorofórmio deuterado (CDCl₃, 99,8%), dimetilsulfóxido deuterado (DMSO-d₆, 99,8%) – adquiridos à Eurisotop; benzaldeído (98%, Thermo Fisher Scientific); 4-clorobenzaldeído (> 98%, Fluka); ácido trifluoroacético (99,9%, Abcr); dimetilsulfóxido (≥ 99,5%, Honeywell); acetato de cobre(II) mono-hidratado (≥ 98%, J. T. Baker); dehydol LS6 (Cognis GmbH) e filtros de acetato de celulose com tamanho de poro de 0,45 μm (Filter-Lab). Alguns solventes utilizados (acetato de etilo, hexano, diclorometano, 1,4-dioxano e isopropanol) foram secos e destilados, quando necessário, antes do seu uso, pelos procedimentos padrão descritos na seção 8.3. Os restantes reagentes adquiridos não sofreram qualquer purificação adicional, à exceção do tereftalaldeído (seção 8.4).

8.2. Instrumentação

Micro-ondas. As reações assistidas por micro-ondas foram realizadas num tubo de vidro de 10 mL e num dispositivo de micro-ondas *CEM Discover S-Class*, com monitorização constante de temperatura, pressão e potência, cujo valor máximo estabelecido foi de 250 W.

Ultrassons. Um equipamento de sonoquímica da *Bandelin Sonorex modelo RK100H*, com frequência de 35 kHz e potência de 80/160 W, foi utilizado sempre que houve a necessidade de recorrer à ação de ultrassons.

Moagem. A mecanoquímica foi efetuada num moinho de bolas da *RETSCH modelo MM400* utilizando vasos de moagem de aço inoxidável de 10 mL e, para cada vaso, usaram-se duas esferas em aço inoxidável com 7 mm de diâmetro. A moagem das misturas foi realizada com uma frequência de vibração de 25 Hz. Em cada ensaio foram submetidos dois vasos ao programa de moagem.

Espetroscopia de infravermelho. Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR) foram obtidos à temperatura ambiente, na gama de números de onda entre 4000 e 650 cm⁻¹, utilizando um espectrofotómetro FTIR da *Agilent Technologies Cary 630* em modo ATR.

Análise termogravimétrica (TGA). As medidas de TGA foram executadas num dispositivo da *Nietzsch Tarsus TG 209 F3*, utilizando 2 – 3 mg de amostra em cadinho de alumina (Al₂O₃) com uma purga de azoto de fluxo igual a 50 mL min⁻¹, entre 25 – 700 °C e a uma velocidade de varrimento de 10 °C min⁻¹.

Espetroscopia de ressonância magnética nuclear. Os espectros de ressonância magnética nuclear protónica (¹H-RMN) foram efetuados à temperatura ambiente num espectrómetro *Bruker Avance III*, 400 MHz. Foram utilizados CDCl₃ ou DMSO-d₆ como solventes deuterados e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno, vindo os desvios químicos expressos em ppm e as constantes de acoplamento (*J*) em Hz. Esta técnica foi usada para a caracterização de compostos sintetizados e para a determinação das conversões e seletividades para as reações de Henry realizadas.

Espetroscopia de absorção atômica com atomização em chama (F-AAS). As leituras das absorvâncias de diferentes soluções de Cu(II) foram efetuadas usando uma lâmpada de cátodo oco de cobre ($\lambda = 325$ nm; slit = 37 mm) em chama de ar/acetileno (percurso óptico ~ 10 cm), num espectrómetro de absorção atômica *Unicam Solaar 939*.

Espetroscopia de ultravioleta-visível. As medições de espectroscopia de ultravioleta-visível (UV-vis) foram efetuadas num espectrofotómetro da *Shimadzu UV-2600i* na faixa de comprimentos de onda entre os 200 e 800 nm, utilizando uma cuvette de quartzo de percurso óptico 1 cm.

Espetrofluorimetria. Os espectros de fluorescência foram obtidos em modo varrimento, a 18 °C, utilizando um fluorímetro da *Perkin Elmer modelo LS 45* e células de quartzo com percurso óptico de 1 cm. Para a obtenção dos espectros de emissão e excitação de luminescência foram testados diferentes comprimentos de onda de excitação e emissão, respetivamente. O espectro de excitação de fluorescência representado foi obtido entre 225 – 350 nm, utilizando o comprimento de onda de emissão de 402 nm. Nos estudos de quantificação de Ce(III), os espectros de emissão de fluorescência foram efetuados com excitação a 272 nm e recolha de emissão no intervalo entre 300 – 500 nm.

Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e espectroscopia de raios X por energia dispersiva (SEM/EDS). As amostras sujeitas a análise por SEM e SEM/EDS foram congeladas em azoto líquido e liofilizadas por 24 horas num dispositivo da *Labconco Freezone 4.5*. Posteriormente, as imagens SEM, para o estudo das morfologias dos materiais, foram obtidas num microscópio eletrónico de varrimento de emissão de campo FE-SEM *Zeiss Merlin Gemini 2*, em vácuo e a 1 ou 2 kV, após as amostras serem cobertas com filme de ouro. As análises de composição química por EDS foram realizadas no FE-SEM, equipado com um espectrómetro de EDS (SEM/EDS).

Área de superfície e porosimetria. As isotérmicas de adsorção–desorção de azoto dos polímeros foram realizadas num dispositivo da *Micromeritics ASAP 2000*, com o objetivo de determinar as áreas superficiais específicas (S_{BET}) dos polímeros sólidos, o volume específico de poros (V_p) e o tamanho dos seus poros (d_p). Os cálculos foram efetuados mediante o modelo de Brunauer–Emmett–Teller (BET), através do qual o diâmetro médio dos poros é dado por $\left(\frac{4 V_p}{S_{\text{BET}}}\right)$.

Dispersão dinâmica e eletroforética de luz. A análise de tamanho médio de partícula por dispersão dinâmica de luz (DLS) e as medidas de potencial zeta foram realizadas usando 1 mL de dispersão dos polímeros em água milli-Q, a 25 °C, num dispositivo da *Malvern Zetasizer NanoZS*. As medidas de DLS foram efetuadas utilizando um ângulo de dispersão de 173° e o diâmetro médio das partículas foi calculado antes e depois da análise de potencial zeta, de modo a verificar o efeito do potencial efetivo de 151 V aplicado. As dimensões das partículas foram obtidas a partir dos valores de distribuição da intensidade, por meio do método dos cumulantes. Por sua vez, as medições dos valores de potencial zeta foram efetuadas por eletroforese e, a partir da mobilidade eletroforética, obtiveram-se os resultados experimentais utilizando a relação de Smoluchowski.

Potenciometria. Para a titulação do T-POP contendo grupos carboxilo, uma massa de 15,2 mg de POP foi suspensa em 25 mL de água ultrapura e titulada, sob agitação magnética, com uma solução de NaOH 0,584 mM, previamente padronizada com uma solução de hidrogenoftalato de potássio 5 mM. Foi utilizado um medidor de pH da *Radiometer Copenhagen MeterLab PHM240*.

8.3. Purificação e secagem de solventes

Os solventes diclorometano, 1,4-dioxano, hexano, isopropanol e acetato de etilo foram secos e destilados antes do seu uso pelos procedimentos padrão, sempre que necessário.

O diclorometano foi seco por refluxo na presença de cloreto de cálcio(II), destilado e conservado sobre peneiros moleculares 4 Å.

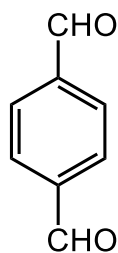
O 1,4-dioxano e o hexano foram secos por refluxo na presença de fios de sódio e benzofenona, e posteriormente destilados e armazenados sobre peneiros moleculares 4 Å.

O isopropanol (*i*-PrOH) foi refluxado com hidreto de cálcio, destilado e armazenado sobre peneiros moleculares 4 Å.

O acetato de etilo foi refluxado durante 3 horas na presença de carbonato de potássio e, de seguida, destilado.

Todos os outros solventes utilizados foram adquiridos comercialmente e usados diretamente, sem qualquer purificação adicional.

8.4. Síntese de POPs usando melamina



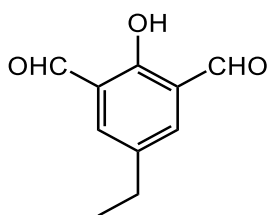
Tereftalaldeído (2.1)

O tereftalaldeído é um dialdeído que pode conter impurezas, nomeadamente ácido tereftálico, proveniente da sua oxidação por exposição ao ar atmosférico ao longo do tempo. Para obter o tereftalaldeído com elevada pureza procedeu-se à sua recristalização através do método patenteado por Yoon *et al.*³⁰¹.

Num gobelé dissolveram-se 5,00 g de tereftaldeído em 40 mL de metanol, sob agitação e com ligeiro aquecimento, e filtrou-se a fração ácida não dissolvida. Adicionaram-se, posteriormente, 200 mL de água como não-solvente para precipitar o aldeído, que foi filtrado e seco em vácuo.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm): 8,05 (s, 4H, H-Ar); 10,13 (s, 2H, CHO).

IV (cm⁻¹): 769, 813, 1009, 1090, 1098, 1196, 1299, 1334, 1367, 1385, 1431, 1498, 1687, 2758, 2806, 2865.



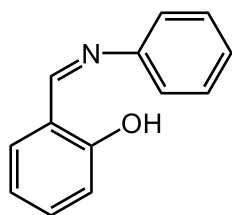
4-etil-2,6-diformilfenol (2.2)

A síntese do dialdeído **2.2** foi adaptada do procedimento geral de diformilação de Duff descrito por Lindoy *et al.*²²⁵.

Num balão de fundo redondo foram dissolvidos 4-etilfenol (4,18 g; 34,2 mmol) e hexametilenotetramina (9,60 g; 68,5 mmol) em ácido trifluoroacético (60 mL). A solução resultante foi mantida em refluxo (100 °C) com agitação magnética e sob atmosfera inerte (N₂), durante 24 horas. Decorrido esse tempo, a mistura reacional arrefecida foi vertida para um erlenmeyer contendo ácido clorídrico 4 M (50 mL) e agitada durante 10 minutos, tendo sido seguidamente extraída com diclorometano (2 × 150 mL). As fases orgânicas combinadas foram posteriormente sujeitas a extrações com ácido clorídrico 4 M (2 × 100 mL), água destilada (200 mL) e, por último, com uma solução saturada de cloreto de sódio (200 mL). A fração orgânica final foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada a pressão reduzida e evaporada, permitindo a obtenção de um resíduo sólido amarelo acastanhado. O produto puro foi obtido por recristalização em ciclo-hexano a quente, seguido de filtração a pressão reduzida do precipitado formado por arrefecimento em gelo. Obteve-se um sólido fino amarelo com um rendimento de 21%.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm): 1,27 (t, 3H, CH₃, *J* = 7,6 Hz); 2,69 (q, 2H, CH₂, *J* = 7,6 Hz); 7,80 (s, 2H, H-Ar); 10,23 (s, 2H, CHO); 11,47 (s, 1H, OH).

IV (cm⁻¹): 744, 789, 908, 972, 1003, 1066, 1154, 1201, 1267, 1298, 1326, 1377, 1403, 1444, 1456, 1596, 1661, 1679, 2777, 2868, 2932, 2967, 3142.



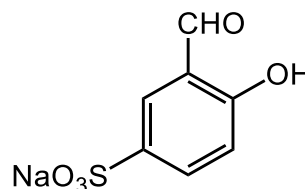
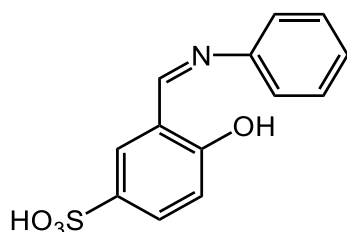
Salicilidenoanilina (2.3)

A preparação da imina **2.3** como forma de proteção do grupo carbonilo do salicilaldeído foi conseguida através da adaptação das metodologias desenvolvidas por Serra *et al.*²³³ e Hager *et al.*²³⁴.

Num balão de fundo redondo misturou-se salicilaldeído (5,02 g; 41,1 mmol; 4,29 mL) e anilina (3,84 g; 41,2 mmol; 3,76 mL) em 70 mL de etanol. Adicionou-se sílica (12,36 g; 205,7 mmol) e a mistura foi colocada num banho de ultrassons à temperatura ambiente até a reação estar completa (1 hora e 30 minutos). A monitorização do processo foi feita por TLC usando uma mistura de acetato de etilo/hexano na proporção 1:4 (v/v) como eluente. Finda a reação, a sílica foi filtrada a pressão reduzida, lavada com diclorometano e o filtrado foi evaporado a pressão reduzida. Ao sólido resultante, após evaporação, adicionou-se água destilada com agitação e, após a mistura se tornar translúcida, procedeu-se ao seu arrefecimento num banho de gelo para promover a cristalização do produto amarelo pretendido, que foi filtrado a pressão reduzida, lavado com pequenas quantidades de água fria e seco na estufa a 40 °C. O composto **2.3** foi obtido com um rendimento quantitativo (> 99%).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃, ppm): 6,94 (td, 1H, H-Ar, *J* = 7,6 Hz; 1,2 Hz); 7,02 (d, 1H, H-Ar, *J* = 8,0 Hz); 7,29 (m, 3H, H-Ar); 7,40 (m, 4H, H-Ar); 8,64 (s, 1H, HC=N); 13,26 (s, 1H, OH).

IV (cm⁻¹): 690, 736, 752, 780, 818, 845, 866, 895, 918, 944, 979, 1001, 1023, 1032, 1073, 1149, 1170, 1184, 1274, 1358, 1401, 1452, 1482, 1567, 1589, 1614, 2852, 2885, 2981, 3056, 3080, 3330, 3346.



Ácido 4-hidroxi-3-((fenilimino)metil)benzenossulfónico (2.4) e 3-formil-4-hidroxibenzenosulfonato de sódio (2.5)

A estratégia usada para a sulfonação da salicilidenoanilina **2.3** e posterior transformação no composto **2.4** foi efetuada de acordo com o descrito por Hager *et al.*²³⁴.

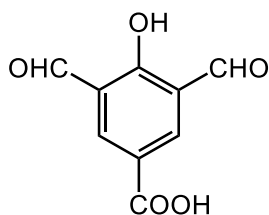
A um balão de fundo redondo contendo ácido sulfúrico concentrado a 96% (10 mL), sob agitação magnética, adicionou-se cuidadosa e lentamente salicilidenoanilina **2.3** (3,50 g; 17,7 mmol) e, em seguida, a mistura reacional foi colocada em refluxo a 100 – 105 °C por um período de 2 horas e 30 minutos. Terminado o tempo de reação, a solução quente foi vertida para um erlenmeyer com água fria (100 mL), levando à precipitação imediata de um sólido amarelo. A suspensão obtida foi novamente aquecida (aproximadamente durante 5 minutos) até ocorrer redissolução do composto para formar uma solução de coloração laranja brilhante. Procedeu-se à filtração por gravidade a quente das partículas não dissolvidas e o filtrado foi deixado arrefecer até à temperatura ambiente, tendo cristalizado um produto de cor castanha-amarelada, que foi isolado por filtração e lavagem com pequenas porções de água fria. Apesar de não se ter conseguido obter o sólido **2.4** pretendido de forma pura, a reação teve um rendimento de, aproximadamente, 39%.

Seguidamente, partindo do composto **2.4** promoveu-se a desproteção ao grupo carbonilo e a formação do sal de sódio (composto **2.5**) através da conjugação das metodologias reportadas por Hager *et al.*²³⁴, Choudary *et al.*²³⁵ e Botsivali *et al.*²³⁶.

O reagente **2.4** (1,49 g; 5,39 mmol) foi dissolvido em água destilada (10 mL) em ebulição (100 °C), contida num balão de fundo redondo. Seguidamente adicionaram-se pequenas porções de carbonato de sódio até cessar a evolução de dióxido de carbono. A mistura reacional foi mantida em aquecimento até à ebulição e simultaneamente fez-se passar azoto (N₂) de forma contínua para remover a anilina formada durante a desproteção por hidrólise em meio básico. O processo ocorreu até o vapor de água libertado deixar de apresentar resposta alcalina ao papel indicador de pH (cerca de 2 horas) e, dado a transformação ocorrer em sistema aberto, a água quente foi restabelecida, sempre que necessário, de modo a manter o seu volume aproximadamente constante. Após o término da reação, adicionou-se lentamente ácido acético glacial à mistura arrefecida até se atingir um pH próximo de 5 e, posteriormente, etanol (6 mL) e a solução foi deixada em repouso num banho de gelo durante algumas horas. Os cristais bege-amarelados precipitados foram filtrados a pressão reduzida, lavados com etanol frio e secos ao ar, tendo-se obtido um rendimento no final de 66%. A caracterização do produto final **2.5** por espectroscopia de ¹H-RMN e espectroscopia de infravermelho encontra-se descrita abaixo.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 6,52 (d, 1H, H–Ar, *J* = 8,8 Hz); 7,38 (dd, 1H, H–Ar, *J* = 8,8 Hz; 2,4 Hz); 7,65 (d, 1H, H–Ar, *J* = 2,4 Hz); 10,08 (s, 1H, CHO).

IV (cm⁻¹): 741, 758, 778, 850, 906, 915, 928, 975, 1019, 1034, 1103, 1136, 1169, 1214, 1238, 1287, 1316, 1371, 1407, 1466, 1547, 1560, 1636, 1648, 2900, 3377.



Ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico (2.6)

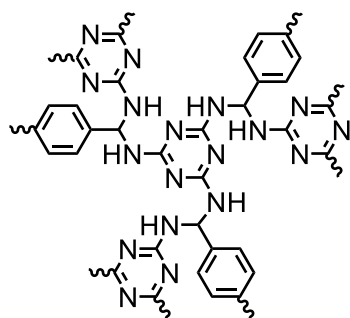
Para a preparação do dialdeído **2.6** foram testadas duas abordagens sintéticas distintas: a) usando acetato de formamidina e anidrido acético numa adaptação do procedimento de Mehr *et al.*²²⁷ e b) através da reação de Duff com hexametenotetramina e ácido trifluoroacético.²²⁶ No entanto, apenas a abordagem b), reportada por Alqarni *et al.*, foi bem-sucedida.

a) Num balão de fundo redondo, aqueceu-se sob agitação magnética acetato de formamidina (683 mg; 6,56 mmol; 8 equivalentes) em 1,4-dioxano (15 mL) até se atingir uma temperatura de 100 °C. Nesse ponto, adicionou-se anidrido acético (1,24 mL; 13,1 mmol; 16 equivalentes) e a suspensão foi agitada continuamente até completa dissolução do acetato de formamidina (tipicamente 30 minutos). Seguidamente, juntou-se ácido 4-hidroxibenzoico (113 mg; 0,820 mmol; 1 equivalente), acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e o sistema foi deixado em aquecimento a 100 °C durante 2 dias. Findo esse período, procedeu-se à evaporação a pressão reduzida e a 50 °C da mistura reacional. O resíduo remanescente foi primeiramente agitado em água (15 mL) a 60 °C por 2 horas e, posteriormente, acrescentou-se ácido clorídrico 1 M (15 mL; 15,0 mmol; 18,3 equivalentes) e deixou-se em agitação contínua durante 18 horas, à temperatura ambiente. Finalmente, evaporou-se parte do volume da mistura e tratou-se com ácido clorídrico 4 M para promover a precipitação. Conforme comprovado por espectroscopia de ¹H-RMN, obteve-se uma mistura dos produtos mono- e di-formilados, com um rendimento próximo a 9%.

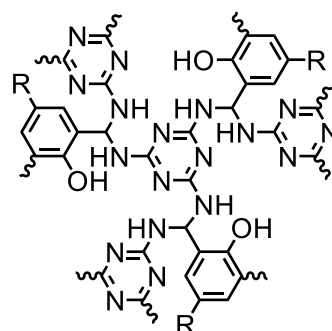
b) Dissolveram-se, num balão de fundo redondo, ácido 4-hidroxibenzoico (1,10 g; 8,0 mmol) e hexametenotetramina (8,97 g; 64,0 mmol) em ácido trifluoroacético (40 mL) e a mistura reacional foi mantida em refluxo (110 °C) com agitação magnética e sob atmosfera inerte (N₂) durante 72 horas. Findo esse tempo e após arrefecimento, verteu-se a solução para um erlenmeyer contendo ácido clorídrico 4 M (200 mL) e agitou-se vigorosamente durante 30 minutos. De seguida, a mistura foi deixada em repouso durante 72 horas, para permitir a formação de precipitado. O produto sólido formado foi filtrado a pressão reduzida, lavado com água destilada (3 × 20 mL) e seco em vácuo. Obteve-se um sólido amarelo puro (produto **2.6**) com um rendimento de 66%, cuja caracterização por espectroscopia de ¹H-RMN e espectroscopia de infravermelho é disponibilizada posteriormente.

¹H-RMN (400 MHz, DMSO-d₆, ppm): 8,55 (s, 2H, H-Ar); 10,30 (s, 2H, CHO).

IV (cm⁻¹): 727, 771, 796, 810, 931, 942, 1002, 1124, 1166, 1204, 1264, 1295, 1348, 1365, 1388, 1587, 1647, 1685, 1717, 2765, 2874, 3040, 3063, 3308.



T-POP1

R = CH₂CH₃ (T-POP2) ou COOH (T-POP3)

Síntese geral de T-POPs usando melamina e dialdeídos pelo método convencional

O procedimento sintético utilizado foi adaptado da estratégia descrita por Mu *et al.*²²⁴.

Na síntese dos polímeros porosos T-POP1, T-POP2 e T-POP3, por síntese solvotérmica convencional, a melamina (0,3847 g; 3,05 mmol; 1 equivalente) e o respectivo dialdeído (4,58 mmol; 1,5 equivalentes) – tereftalaldeído recristalizado (**2.1**), 4-etil-2,6-diformilfenol (**2.2**) ou ácido 3,5-diformil-4-hidroxibenzoico (**2.6**) – foram dissolvidos em 20 mL de dimetilsulfóxido e 7,50 mL de ácido acético 3 M, num balão de fundo redondo. Acoplou-se um condensador de refluxo ao balão e a mistura foi deixada em aquecimento a 140 °C, com recurso a um banho de parafina, em atmosfera inerte (N₂) e sob agitação magnética durante 48 horas (T-POP1 e T-POP3) ou 72 horas (T-POP2). Concluído o tempo de reação e após arrefecimento, o precipitado formado foi filtrado a pressão reduzida e lavado com tetra-hidrofurano, acetona e, por fim, metanol. Obtiveram-se os produtos finais na forma de pós finos de cores branca (T-POP1), bege (T-POP2) e amarela (T-POP3), com rendimentos de 61%, 68% e 53%, respetivamente, calculados a partir das massas dos reagentes e do produto.

IV_{T-POP1} (cm⁻¹): 669, 747, 813, 875, 986, 1016, 1103, 1153, 1189, 1342, 1475, 1542, 2960, 3391.

IV_{T-POP2} (cm⁻¹): 669, 745, 813, 875, 952, 988, 1016, 1113, 1153, 1192, 1342, 1475, 1542, 2960, 3384.

IV_{T-POP3} (cm⁻¹): 672, 750, 813, 876, 988, 1014, 1107, 1156, 1196, 1342, 1475, 1542, 1653, 2960, 3393.

8.5. Metalização de T-POPs com Cu(OAc)₂ · H₂O

Os polímeros T-POP1 e T-POP2 foram modificados com Cu(II), por reação com acetato de cobre(II) mono-hidratado (Cu(OAc)₂ · H₂O), permitindo a construção dos derivados poliméricos Cu@T-POP1 e Cu@T-POP2. Tal abordagem pós-sintética foi realizada por dois processos experimentais distintos.

Capítulo 8. Secção Experimental

i) Num balão de fundo redondo, adicionou-se o polímero previamente preparado (200,0 mg) a uma solução de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (39,9 mg; 0,20 mmol) em 60 mL de etanol. A mistura reacional foi agitada à temperatura ambiente durante 24 horas e, posteriormente, filtrada a pressão reduzida e lavada com uma quantidade idêntica de etanol. O produto obtido ($\text{Cu}@T\text{-POP}^*$) foi sujeito a secagem a 40 °C na estufa antes da sua utilização.¹⁷⁹ Após estudos de adsorção, foram determinadas quantidades máximas de $\text{Cu}(\text{II})$ adsorvidas de (51 ± 1) mg por grama de T-POP1 e (49 ± 1) mg por grama de T-POP2, que equivalem, respetivamente, a (161 ± 4) e (153 ± 3) mg de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adsorvidos num grama de polímero e a eficiências de adsorção de aproximadamente 32% e 27%.

ii) O T-POP de partida (200,0 mg) foi adicionado a uma solução de $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (159,7 mg; 0,80 mmol) em 60 mL de metanol, contida num balão de fundo redondo e, de seguida, colocou-se a suspensão em refluxo a 60 °C e sob agitação magnética por um período de 24 horas. Decorrido esse tempo e após arrefecimento, o polímero metalado ($\text{Cu}@T\text{-POP}^{**}$) foi filtrado a pressão reduzida, lavado com metanol e acetona e seco numa estufa a 40 °C. A utilização de temperatura e de uma solução mais concentrada de metal nesta estratégia ii) permitiu a retenção de um maior teor em $\text{Cu}(\text{II})$ nos polímeros, respetivamente, iguais a (217 ± 10) e (178 ± 10) mg g^{-1} para os T-POP1 e T-POP2, respetivamente, o correspondente a (682 ± 30) e (559 ± 32) mg g^{-1} em $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a eficiências de adsorção de $(85 \pm 4)\%$ e $(70 \pm 4)\%$.

8.6. Procedimento geral para as reações de Henry

Otimização das condições de reação

Para as reações de Henry, de adição de nitrometano a aldeídos aromáticos (benzaldeído e 4-nitrobenzaldeído) foram testadas cinco condições reacionais distintas:

i) Reações de controlo na ausência de qualquer catalisador foram realizadas adicionando 4-nitrobenzaldeído (0,1209 g; 0,80 mmol) e 2 mL de nitrometano num balão de fundo redondo. A mistura reacional foi deixada à temperatura ambiente e sob agitação magnética por 7 dias; a 60 °C durante 2 dias; ou foi sujeita a aquecimento por micro-ondas a 60 °C durante 2 horas.

ii) Adicionaram-se 4-nitrobenzaldeído (0,1209 g; 0,80 mmol), nitrometano (2 mL) e o catalisador $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8,3 mg) num tubo de vidro de micro-ondas ou num balão de fundo redondo e a reação foi promovida, sob agitação magnética, por irradiação de micro-ondas a 60 °C durante 2 horas ou por aquecimento convencional a diferentes temperaturas (40 °C e 60 °C) por um período de 48 horas.

iii) O aldeído substrato (0,80 mmol) e nitrometano (108 μL ; 2,00 mmol) foram dissolvidos em isopropanol (2 mL ou 4 mL) num balão de fundo redondo ou num tubo de vidro de micro-ondas.

Seguidamente, adicionaram-se 20,0 mg do catalisador T-POP1 e a mistura reacional foi sujeita a diferentes temperaturas por síntese solvotérmica convencional ou por irradiação de micro-ondas, com agitação magnética, durante diferentes períodos de tempo.

iv) Num balão de fundo redondo ou num tubo de vidro de micro-ondas foram adicionados o aldeído substrato (0,80 mmol), um largo excesso de nitrometano (2 mL), como solvente e reagente, e 20,0 mg do catalisador (T-POP1, Cu@T-POP1, T-POP2 e Cu@T-POP2). A mistura reacional foi aquecida, por síntese convencional ou por irradiação de micro-ondas, a diferentes temperaturas, com agitação magnética, durante períodos de tempo distintos.

v) A reação entre 4-nitrobenzaldeído (0,1209 g; 0,80 mmol) e nitrometano (108 μ L; 2,00 mmol) catalisada pelos polímeros T-POP1 ou Cu@T-POP1* (20,0 mg) foi promovida por ação mecânica recorrendo ao uso do moinho de bolas, a uma frequência de 25 Hz e durante um intervalo de tempo de 2 horas.

Procedimento geral para a reação de Henry entre aldeídos aromáticos e nitrometano

A reação de Henry foi estendida a diferentes aldeídos aromáticos utilizando as condições experimentais otimizadas e os quatro catalisadores heterogéneos em estudo (T-POP1, Cu@T-POP1**, T-POP2 e Cu@T-POP2**). Em geral, adicionaram-se o aldeído substrato (0,80 mmol), um excesso de nitrometano (2 mL), como solvente e reagente, e o catalisador (20,0 mg) num frasco de vidro. Seguidamente, a mistura reacional foi agitada durante 48 horas, à temperatura de 40 °C ou 60 °C.

Análise das misturas reacionais

Nos ensaios de otimização das condições de reação, as misturas reacionais foram seguidas periodicamente por cromatografia em camada fina (TLC) utilizando como eluente uma mistura de acetato de etilo/hexano na proporção 1:3 (v/v).

Em termos gerais, findo o tempo de reação, procedeu-se à recuperação do catalisador heterogéneo por filtração da mistura reacional a pressão reduzida, seguido de lavagem com diclorometano. O filtrado foi evaporado num evaporador rotativo. O sólido obtido após evaporação foi dissolvido em CDCl_3 e analisado por espectroscopia de ^1H -RMN para determinar a conversão da reação e a seletividade para o respetivo 2-nitroálcool.

Para o cálculo da conversão da reação e seletividade para o 2-nitroálcool, eq. (13) e (14), respetivamente, usaram-se as áreas dos picos correspondentes ao próton da função CHO característica do aldeído (A_{CHO}), ao próton do carbono que contém o grupo hidroxilo particular do 2-nitroálcool (A_{CH}) e ao próton com maior desvio químico atribuível à função $\text{R} = \text{C} - \text{H}$ do nitroalceno ($A_{\text{R}=\text{C}-\text{H}}$).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_{\text{CH}} + A_{\text{R=C-H}}}{A_{\text{CHO}} + A_{\text{CH}} + A_{\text{R=C-H}}} \times 100 \quad (13)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{A_{\text{CH}}}{A_{\text{CH}} + A_{\text{R=C-H}}} \times 100 \quad (14)$$

Reciclagem dos catalisadores

Os ciclos de reutilização dos catalisadores heterogêneos (T-POP1, Cu@T-POP1**, T-POP2 e Cu@T-POP2**) foram realizados implementando as condições reacionais otimizadas para a reação de Henry entre o 4-nitrobenzaldeído e o nitrometano, ou seja, aquecimento convencional a 40 °C ou 60 °C, durante 48 horas. Foi escolhido o 4-nitrobenzaldeído como aldeído substrato dado os melhores resultados obtidos, em todas as situações, com este composto. No total, para cada catalisador, foram realizados 5 – 6 ciclos de reutilização.

Após cada reação, a mistura resultante foi sujeita a centrifugação durante 10 minutos a 8000 rpm, seguida de decantação da fase líquida. O sólido remanescente no recipiente reacional (correspondente ao polímero utilizado como catalisador) foi lavado três vezes com diclorometano e, entre lavagens, procedeu-se a centrifugação e decantação de forma idêntica à realizada inicialmente, com o objetivo de separar as fases sólida e líquida. Após as lavagens, o catalisador sobranete contido no recipiente reacional foi seco numa estufa a 40 °C, antes de ser adicionada uma nova fração de reagentes (4-nitrobenzaldeído e nitrometano) para realizar um novo ciclo catalítico. Por sua vez, as fases líquidas combinadas foram evaporadas num evaporador rotativo, e o sólido obtido foi dissolvido em CDCl₃ e sujeito a análise por espectroscopia de ¹H-RMN para determinar as percentagens de conversão e de 2-nitroálcool formado em cada etapa de reciclagem.

8.7. Adsorção de metais pesados e corantes

Para a construção das curvas de calibração, de modo a estimar o teor de adsorvato presente nas diferentes soluções, preparou-se uma solução *stock* concentrada de cada adsorvato (em água milli-Q ou etanol), ou partiu-se de uma solução padrão do referido analito disponível comercialmente. Procedeu-se à preparação entre 8 e 10 soluções padrão numa gama de concentrações intermédias, por diluição direta da solução-mãe, com água milli-Q ou etanol. Seguidamente, procedeu-se à análise das soluções anteriores por F-AAS, espectroscopia de UV-vis ou espectrofluorimetria, dependendo do analito em estudo. Através da representação das absorvâncias ou intensidades de luminescência lidas em função da concentração obtiveram-se as curvas pretendidas, que foram validadas estatisticamente, e os seus parâmetros foram utilizados para determinar os limiares analíticos.

Por sua vez, os estudos de determinação das eficiências e isotérmicas de adsorção de todos os analitos foram realizados por procedimentos semelhantes. Em primeiro lugar, a partir de uma solução *stock* mais concentrada do adsorvato em análise prepararam-se, por diluição, soluções com concentrações intermédias (em geral, entre 10 mg L⁻¹ e 800 mg L⁻¹), em água milli-Q ou etanol. Seguidamente, pesaram-se, em frascos de amostra, massas de T-POPs (entre 7,5 e 15,0 mg) aos quais se adicionou, respetivamente, 5 mL ou 10 mL de cada uma das soluções de adsorvato previamente preparadas, com concentrações diferentes, de modo a manter contante, para cada situação, um valor de razão sólido-líquido igual a 1,0 mg mL⁻¹, 1,5 mg mL⁻¹ ou 2,0 mg mL⁻¹. Noutra conjunto de frascos de amostra foram preparadas as amostras de referência adicionando apenas um volume idêntico (5 mL ou 10 mL) de cada solução de adsorvato, na ausência de polímero. Todas as amostras foram incubadas durante 24 horas a 120 rpm e 25 °C. Findo o tempo de incubação, as amostras contendo polímero foram filtradas através de um filtro de acetato de celulose com diâmetro de poro 0,45 µm e, genericamente, as soluções foram diluídas até uma concentração intermédia da gama analítica utilizada na curva de calibração, para tornar possível a quantificação do teor em adsorvato presente em cada uma delas, por interpolação, a partir da respetiva equação de ajuste. Por comparação das concentrações das amostras utilizadas nos estudos de adsorção com a concentração da respetiva solução de referência foi possível obter as eficiências de adsorção e construir as curvas de isotérmica de adsorção. Os testes foram realizados em duplicado.

Adsorção de metais pesados

A quantificação do processo de adsorção é, em seguida, descrito. Para quantificar Cu(II) em água, procedeu-se à preparação de 8 soluções padrão com concentrações entre 1,00 e 30,00 mg L⁻¹, em água milli-Q, por diluição a partir de uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹ de Cu(II) em 0,5 M de ácido nítrico para F-AAS. Seguidamente, as absorvâncias das soluções anteriores foram lidas, em triplicado, por F-AAS a 325 nm. Previamente à quantificação por F-AAS, todas as soluções, incluindo amostras branco, soluções padrão e amostras aquosas de Cu(II) em análise, foram acidificadas com 10% (v/v) de uma solução de ácido nítrico 1 M. Por sua vez, para a elaboração de uma curva de calibração para a quantificação do ião Cu(II) em etanol, preparou-se uma solução *stock* de 500,4 mg L⁻¹ em Cu(II) a partir de acetato de cobre(II) mono-hidratado, usando etanol como solvente e, por diluição da solução *stock*, procedeu-se à preparação de 10 soluções padrão, em etanol, de concentrações entre 25,0 e 400,3 mg L⁻¹ que foram analisadas por espectroscopia de UV-vis, tendo-se obtido um espectro único para cada solução, entre os 200 e 800 nm. Como todas as soluções apresentavam um espectro de UV-vis bem definido, utilizou-se o máximo de absorvância, a 702 nm, para os procedimentos de quantificação.

Capítulo 8. Seção Experimental

A determinação do teor em Ce(III) presente em soluções aquosas contendo este íon foi realizada por espectrofluorimetria, tendo-se recolhido um espectro de emissão de luminescência único para cada amostra, entre 300 – 500 nm, após excitação ao comprimento de onda de 272 nm. Primeiramente preparou-se uma solução *stock* de Ce(III) em água (100 mg L^{-1}) por dissolução de nitrato de cério(III) hexa-hidratado e, seguidamente, procedeu-se à diluição dessa solução, com água ultrapura, de modo a obter 9 soluções padrão com concentrações entre 0,10 e $1,60 \text{ mg L}^{-1}$. Para a construção da curva de calibração utilizaram-se os valores da intensidade de luminescência máxima de cada solução padrão previamente preparada, que ocorreram para o comprimento de onda de 357 nm.

Os testes de eficiência de adsorção em água foram não só realizados em função da concentração das soluções de referência (C_0), mas também em função do pH da solução para o caso concreto de remoção dos metais pesados (Cu(II) e Ce(III)) presentes em sistemas aquosos. Esta análise de adsorção foi efetuada para os três T-POPs sintetizados (T-POP1, T-POP2 e T-POP3), utilizando uma razão sólido-líquido de $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$ e soluções aquosas de Cu(II) ou Ce(III) com valores de pH compreendidos entre 2,0 e 8,0, de concentração inicial 100 mg L^{-1} . Novamente as suspensões resultantes foram incubadas sob agitação a 120 rpm, por 24 horas a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Foram também efetuados estudos de adsorção de Cu(II) em água por parte dos polímeros T-POP1 e T-POP2 na presença de diferentes concentrações do surfactante não iónico éter monododecil hexaetilenoglicol (C_{12}E_6 , Dehydol LS6), abaixo da sua concentração micelar crítica ($70 - 80 \text{ } \mu\text{M}$). Mais uma vez foram preparadas suspensões com uma razão sólido-líquido de $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$, utilizando soluções aquosas de Cu(II) (100 mg L^{-1}), às quais se adicionou um pequeno volume de solução 4 mM do referido surfactante, para que a sua concentração na amostra final fosse $20 \text{ } \mu\text{M}$, $40 \text{ } \mu\text{M}$ ou $60 \text{ } \mu\text{M}$.

Os polímeros T-POP1 e T-POP2 foram também modificados com Cu(II), por reação com acetato de cobre(II) mono-hidratado ($\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) em metanol a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, de modo a obter os derivados Cu@T-POP1** e Cu@T-POP2**, utilizados como catalisadores. Para determinar a quantidade de Cu(II) sequestrada nos T-POPs, o seu equivalente em $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e a respetiva eficiência de adsorção procedeu-se à digestão ácida dos polímeros metalados. Para tal, num balão de fundo redondo adicionaram-se Cu@T-POP1** ou Cu@T-POP2** ($20,0 \text{ mg}$) e ácido nítrico a 65% (5 mL), e a mistura reacional foi mantida em refluxo a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação magnética, durante 4 horas (até se tornar translúcida). Findo o tempo de reação, adicionou-se ácido nítrico à solução resultante para perfazer um volume de 15 mL e, seguidamente, procedeu-se a nova diluição adequada (num fator entre 10 e 20 vezes) para permitir a correta quantificação por F-AAS.

Adsorção de corantes

Para os corantes alaranjado de metilo e azul de metileno, preparou-se uma solução *stock* (100 mg L^{-1}) de cada adsorvato, em água milli-Q, e, posteriormente, diluiu-se a solução de alaranjado de metilo, de modo a preparar 8 soluções padrão de concentrações entre $0,10$ e $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, e a solução de azul de metileno, para obter 9 soluções padrão de concentrações entre $0,05$ e $6,00 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando, em ambas as situações, água milli-Q como solvente. As soluções padrão foram analisadas por espectroscopia de UV-vis e para efeitos de construção de curvas de calibração e estudos de quantificação obtiveram-se espectros únicos para cada solução e utilizaram-se os valores máximos de absorvância a 463 nm e 663 nm , respetivamente, para o alaranjado de metilo e o azul de metileno.

A capacidade e eficiência de remoção de alaranjado de metilo por parte dos polímeros foi analisada utilizando várias razões sólido-líquido (entre $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$). Para tal, pesaram-se, para frascos de amostra, diferentes massas de T-POP1 ou T-POP2 (entre $10,0 - 30,0 \text{ mg}$) e adicionaram-se, em todos eles, 10 mL de solução de adsorvato de concentração 100 mg L^{-1} .

A cinética de adsorção dos corantes alaranjado de metilo e azul de metileno por parte dos T-POPs preparados foi também estudada. Para a construção dos perfis cinéticos foram pesadas massas de POPs (aproximadamente $10,0 \text{ mg}$) para frascos de amostra distintos, cada qual correspondendo a uma alíquota em função do tempo. No instante $t = 0$ foram adicionados 5 mL de solução aquosa de adsorvato (10 mg L^{-1}) a cada frasco e as suspensões foram colocadas em incubação a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ao longo do tempo (entre 10 segundos e 24 horas), as amostras foram sendo recolhidas e filtradas. As soluções remanescentes e a solução inicial foram analisadas por espectroscopia de UV-vis, com o objetivo de determinar a evolução das capacidades de adsorção ao longo do tempo. Para intervalos de tempo de adsorção de azul de metileno mais curtos foi adicionalmente necessário proceder à diluição adequada das amostras, para garantir que a sua concentração se encontrava dentro da gama analítica. Os ensaios foram realizados em duplicado.

Efetuaram-se também estudos de adsorção simultânea dos corantes azul de metileno e alaranjado de metilo, em duplicado. Este procedimento experimental envolveu a incubação, a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, de suspensões com uma razão sólido-líquido de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, preparadas utilizando cerca de $10,0 \text{ mg}$ do polímero adsorvente (T-POP1, T-POP2 ou T-POP3) e 5 mL de soluções aquosas contendo ambos os corantes, num valor de concentração nominal de 10 mg L^{-1} e concentração real de 7 mg L^{-1} cada.

Para a realização de ciclos de adsorção–dessorção de alaranjado de metilo ou azul de metileno nos polímeros T-POP1, T-POP2 e T-POP3, utilizados como adsorventes, foram inicialmente incubadas, durante 24 horas a 120 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$, suspensões contendo uma razão sólido-líquido de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$, ou seja, $10,0 \text{ mg}$ de polímero dispersos em 5 mL de solução do respetivo adsorvato (10 mg L^{-1}). Decorrido esse tempo, procedeu-se à centrifugação da amostra e decantação da fração

Capítulo 8. Secção Experimental

líquida. Ao sólido restante foram adicionados 10 mL de uma mistura água–etanol na proporção 1:1 (v/v) ou de uma mistura água–etanol na proporção 1:1 (v/v) a pH = 13,0, para promover, respetivamente, a dessorção parcial do azul de metileno ou do alaranjado de metilo incorporado nos T-POPs, e as amostras foram incubadas nas mesmas condições empregues no processo de adsorção. Após o processo de dessorção, procedeu-se de forma idêntica para separar novamente a fase sólida e a fase líquida, e o polímero remanescente foi seco numa estufa a 65 °C. Finalmente foi colocado um novo volume (5 mL) da solução de adsorvato (10 mg L⁻¹) para a realização de um novo ciclo de adsorção em condições idênticas às anteriores. No total, realizaram-se 3 ciclos de adsorção e 2 etapas de dessorção. As soluções líquidas iniciais e obtidas após cada processo de adsorção e dessorção foram armazenadas e analisadas por espectroscopia de UV-vis.

Bibliografia

1. Culp, J. T. Flexible solid sorbents for CO₂ capture and separation. in *Novel Materials for Carbon Dioxide Mitigation Technology* 149–176 (Elsevier, 2015).
2. Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A. & McNaught, A. *Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. (IUPAC, 2009).
3. Modak, A., Bhanja, P., Selvaraj, M. & Bhaumik, A. Functionalized porous organic materials as efficient media for the adsorptive removal of Hg(II) ions. *Environmental Science: Nano* **7**, 2887–2923 (2020).
4. Zhu, G. & Ren, H. *Porous Organic Frameworks: Design, Synthesis and Their Advanced Applications*. (Springer Berlin Heidelberg, 2015).
5. Machado, T. F., Serra, M. E. S., Murtinho, D., Valente, A. J. M. & Naushad, Mu. Covalent organic frameworks: synthesis, properties and applications—an overview. *Polymers (Basel)* **13**, 970 (2021).
6. Yu, J., Corma, A. & Li, Y. Functional porous materials chemistry. *Advanced Materials* **32**, 2006277 (2020).
7. Enghag, P. *Encyclopedia of the Elements: Technical Data - History - Processing - Applications*. (Wiley, 2004).
8. Flanigen, E. M. Chapter 2 Zeolites and molecular sieves: an historical perspective. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. van Bekkum, H., Flanigen, E. M. & Jansen, J. C.) vol. 58 13–34 (Elsevier, 1991).
9. Braga, A. A. C. & Morgon, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova* **30**, 178–188 (2007).
10. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. & Beck, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **359**, 710–712 (1992).
11. Selvam, P., Bhatia, S. K. & Sonwane, C. G. Recent advances in processing and characterization of periodic mesoporous MCM-41 silicate molecular sieves. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **40**, 3237–3261 (2001).
12. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402**, 276–279 (1999).
13. Chui, S. S.-Y., Lo, S. M.-F., Charmant, J. P. H., Orpen, A. G. & Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science (1979)* **283**, 1148–1150 (1999).
14. Langmi, H. W., Ren, J. & Musyoka, N. M. Metal–organic frameworks for hydrogen storage. in *Compendium of Hydrogen Energy* 163–188 (Elsevier, 2016).

Bibliografia

15. Davankov, A. V., Rogozhin, S. V. & Tsjurupa, M. P. Macronet polystyrene structures for ionites and method of producing same. *US Patent 3729457* (1970).
16. Xu, S., Luo, Y. & Tan, B. Recent development of hypercrosslinked microporous organic polymers. *Macromolecular Rapid Communications* **34**, 471–484 (2013).
17. Côté, A. P. *et al.* Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science (1979)* **310**, 1166–1170 (2005).
18. Ben, T. *et al.* Targeted synthesis of a porous aromatic framework with high stability and exceptionally high surface area. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 9457–9460 (2009).
19. Trewin, A. & Cooper, A. I. Porous organic polymers: distinction from disorder? *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 1533–1535 (2010).
20. Holst, J. R. & Cooper, A. I. Ultrahigh surface area in porous solids. *Advanced Materials* **22**, 5212–5216 (2010).
21. Ren, H. & Zhu, G. Porous organic frameworks: synthetic strategy and their applications. *Acta Chimica Sinica* vol. 73 587–599 (2015).
22. Deng, L., Zhang, J. & Gao, Y. Synthesis, properties, and their potential application of covalent organic frameworks (COFs). in *Mesoporous Materials - Properties and Applications* 1–27 (2019).
23. Zhang, S. *et al.* Porous organic frameworks: advanced materials in analytical chemistry. *Advanced Science* **5**, 1801116 (2018).
24. Zafar, R., Maqbool, M. & Shabbir, S. Design, synthesis and characterization of porous organic frameworks. *Journal of Space Technology* **V**, 63–67 (2015).
25. Bavykina, A. Porous organic frameworks in catalysis. (PhD Thesis, Delft University of Technology, 2017).
26. Ren, S. *et al.* Porous, fluorescent, covalent triazine-based frameworks via room-temperature and microwave-assisted synthesis. *Advanced Materials* **24**, 2357–2361 (2012).
27. O’Keeffe, M., Peskov, M. A., Ramsden, S. J. & Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets. *Accounts of Chemical Research* **41**, 1782–1789 (2008).
28. Zou, X., Ren, H. & Zhu, G. Topology-directed design of porous organic frameworks and their advanced applications. *Chemical Communications* **49**, 3925–3936 (2013).
29. Yuan, D., Lu, W., Zhao, D. & Zhou, H. C. Highly stable porous polymer networks with exceptionally high gas-uptake capacities. *Advanced Materials* **23**, 3723–3725 (2011).
30. Yaghi, O. M. Reticular chemistry - construction, properties, and precision reactions of frameworks. *J Am Chem Soc* **138**, 15507–15509 (2016).
31. Feng, X., Ding, X. & Jiang, D. Covalent organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **41**, 6010–6022 (2012).
32. Sun, C.-J., Wang, P.-F., Wang, H. & Han, B.-H. All-thiophene-based conjugated porous organic polymers. *Polymer Chemistry* **7**, 5031–5038 (2016).

33. El-Kaderi, H. M. *et al.* Designed synthesis of 3D covalent organic frameworks. *Science (1979)* **316**, 268–272 (2007).
34. Kuhn, P., Antonietti, M. & Thomas, A. Porous, covalent triazine-based frameworks prepared by ionothermal synthesis. *Angewandte Chemie - International Edition* **47**, 3450–3453 (2008).
35. Zhang, W. *et al.* Highly energy- and time-efficient synthesis of porous triazine-based framework: microwave-enhanced ionothermal polymerization and hydrogen uptake. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 6413–6415 (2010).
36. Gomes, C. *et al.* Advanced mechanochemistry device for sustainable synthetic processes. *ACS Omega* **5**, 10868–10877 (2020).
37. Zhang, P. & Dai, S. Mechanochemical synthesis of porous organic materials. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 16118–16127 (2017).
38. Ma, X. & Scott, T. F. Approaches and challenges in the synthesis of three-dimensional covalent-organic frameworks. *Communications Chemistry* **1**, 98 (2018).
39. Jackson, K. T., Reich, T. E. & El-Kaderi, H. M. Targeted synthesis of a porous borazine-linked covalent organic framework. *Chemical Communications* **48**, 8823–8825 (2012).
40. Nath, B. *et al.* A new azodioxy-linked porphyrin-based semiconductive covalent organic framework with I2 doping-enhanced photoconductivity. *CrystEngComm* **18**, 4259–4263 (2016).
41. Beaudoin, D., Maris, T. & Wuest, J. D. Constructing monocrystalline covalent organic networks by polymerization. *Nature Chemistry* **5**, 830–834 (2013).
42. Zhuang, X. *et al.* A two-dimensional conjugated polymer framework with fully sp²-bonded carbon skeleton. *Polymer Chemistry* **7**, 4176–4181 (2016).
43. Roeser, J. *et al.* Anionic silicate organic frameworks constructed from hexacoordinate silicon centres. *Nature Chemistry* **9**, 977–982 (2017).
44. Yahiaoui, O. *et al.* 3D anionic silicate covalent organic framework with srs topology. *J Am Chem Soc* **140**, 5330–5333 (2018).
45. Huang, X., Sun, C. & Feng, X. Crystallinity and stability of covalent organic frameworks. *Science China Chemistry* **63**, 1367–1390 (2020).
46. Smith, B. J., Overholts, A. C., Hwang, N. & Dichtel, W. R. Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks. *Chemical Communications* **52**, 3690–3693 (2016).
47. Lei, Z. *et al.* Highly stable dioxin-linked metallophthalocyanine covalent organic frameworks. *Chinese Chemical Letters* **32**, 3799–3802 (2021).
48. Puthiaraj, P., Cho, S. M., Lee, Y. R. & Ahn, W. S. Microporous covalent triazine polymers: efficient Friedel-Crafts synthesis and adsorption/storage of CO₂ and CH₄. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 6792–6797 (2015).

Bibliografia

49. Wang, W., Yuan, Y., Sun, F.-X. & Zhu, G.-S. Targeted synthesis of novel porous aromatic frameworks with selective separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂. *Chinese Chemical Letters* **25**, 1407–1410 (2014).
50. Wang, K. *et al.* Covalent triazine frameworks via a low-temperature polycondensation approach. *Angewandte Chemie - International Edition* **56**, 14149–14153 (2017).
51. Schwab, M. G. *et al.* Catalyst-free preparation of melamine-based microporous polymer networks through Schiff base chemistry. *J Am Chem Soc* **131**, 7216–7217 (2009).
52. Budd, P. M. *et al.* Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chemical Communications* **4**, 230–231 (2004).
53. Zhou, J. X. *et al.* Azo-linked porous organic polymers: robust and time-efficient synthesis via NaBH₄-mediated reductive homocoupling on polynitro monomers and adsorption capacity towards aniline in water. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 5608–5612 (2018).
54. Jiang, J. X. *et al.* Conjugated microporous poly(aryleneethynylene) networks. *Angewandte Chemie - International Edition* **46**, 8574–8578 (2007).
55. Jiang, J. X. *et al.* Microporous poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) networks: synthesis, properties, and atomistic simulation. *Macromolecules* **42**, 2658–2666 (2009).
56. Yan, Z. *et al.* Construction and sorption properties of pyrene-based porous aromatic frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **173**, 92–98 (2013).
57. Wang, Z. *et al.* Nanoporous porphyrin polymers for gas storage and separation. *Macromolecules* **45**, 7413–7419 (2012).
58. Xu, Y., Nagai, A. & Jiang, D. Core–shell conjugated microporous polymers: a new strategy for exploring color-tunable and -controllable light emissions. *Chemical Communications* **49**, 1591–1593 (2013).
59. Zhang, L., Lin, T., Pan, X., Wang, W. & Liu, T. X. Morphology-controlled synthesis of porous polymer nanospheres for gas absorption and bioimaging applications. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 9861–9869 (2012).
60. Jeon, H. J. *et al.* Highly selective CO₂-capturing polymeric organic network structures. *Advanced Energy Materials* **2**, 225–228 (2012).
61. Rose, M. *et al.* New element organic frameworks via Suzuki coupling with high adsorption capacity for hydrophobic molecules. *Soft Matter* **6**, 3918–3923 (2010).
62. Zhang, Q., Zhang, S. & Li, S. Novel functional organic network containing quaternary phosphonium and tertiary phosphorus. *Macromolecules* **45**, 2981–2988 (2012).
63. Xiang, Z. & Cao, D. Synthesis of luminescent covalent-organic polymers for detecting nitroaromatic explosives and small organic molecules. *Macromolecular Rapid Communications* **33**, 1184–1190 (2012).
64. Ren, H. *et al.* Synthesis of a porous aromatic framework for adsorbing organic pollutants application. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 10348–10353 (2011).

65. Kassab, R. M., Jackson, K. T., El-Kadri, O. M. & El-Kaderi, H. M. Nickel-catalyzed synthesis of nanoporous organic frameworks and their potential use in gas storage applications. *Research on Chemical Intermediates* **37**, 747–757 (2011).
66. Schmidt, J., Werner, M. & Thomas, A. Conjugated microporous polymer networks via Yamamoto polymerization. *Macromolecules* **42**, 4426–4429 (2009).
67. Kuhn, P., Forget, A., Su, D., Thomas, A. & Antonietti, M. From microporous regular frameworks to mesoporous materials with ultrahigh surface area: dynamic reorganization of porous polymer networks. *J Am Chem Soc* **130**, 13333–13337 (2008).
68. Hug, S., Tauchert, M. E., Li, S., Pachmayr, U. E. & Lotsch, B. v. A functional triazine framework based on N-heterocyclic building blocks. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 13956–13964 (2012).
69. Wang, W. *et al.* Synthesis of porous aromatic framework with tuning porosity via ionothermal reaction. *Dalton Transactions* **41**, 3933–3936 (2012).
70. Chaikittisilp, W. *et al.* Porous siloxane-organic hybrid with ultrahigh surface area through simultaneous polymerization-destruction of functionalized cubic siloxane cages. *J Am Chem Soc* **133**, 13832–13835 (2011).
71. Zhu, Y., Long, H. & Zhang, W. Imine-linked porous polymer frameworks with high small gas (H₂, CO₂, CH₄, C₂H₂) uptake and CO₂/N₂ selectivity. *Chemistry of Materials* **25**, 1630–1635 (2013).
72. Kim, J. J., Lim, C. R., Reddy, B. M. & Park, S. E. Hierarchical porous organic polymer as an efficient metal-free catalyst for acetalization of carbonyl compounds with alcohols. *Molecular Catalysis* **451**, 43–50 (2018).
73. El-Ghazawy, R. A. *et al.* Preparation and characterization of melamine-based porous Schiff base polymer networks for hydrogen storage. *Journal of Polymer Research* **21**, 480 (2014).
74. Sandín, R., González-Lucas, M., Sobarzo, P. A., Terraza, C. A. & Maya, E. M. Microwave-assisted melamine-based polyaminals and their application for metal cations adsorption. *European Polymer Journal* **155**, 110562 (2021).
75. Tsyurupa, M. P. & Davankov, V. A. Hypercrosslinked polymers: basic principle of preparing the new class of polymeric materials. *Reactive and Functional Polymers* **53**, 193–203 (2002).
76. Li, B. *et al.* A new strategy to microporous polymers: knitting rigid aromatic building blocks by external cross-linker. *Macromolecules* **44**, 2410–2414 (2011).
77. Luo, Y., Li, B., Wang, W., Wu, K. & Tan, B. Hypercrosslinked aromatic heterocyclic microporous polymers: a new class of highly selective CO₂ capturing materials. *Advanced Materials* **24**, 5703–5707 (2012).
78. Wood, C. D. *et al.* Hydrogen storage in microporous hypercrosslinked organic polymer networks. *Chemistry of Materials* **19**, 2034–2048 (2007).

Bibliografia

79. Luo, Y., Zhang, S., Ma, Y., Wang, W. & Tan, B. Microporous organic polymers synthesized by self-condensation of aromatic hydroxymethyl monomers. *Polym. Chem.* **4**, 1126–1131 (2013).
80. McKeown, N. B., Makhseed, S. & Budd, P. M. Phthalocyanine-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications* **2**, 2780–2781 (2002).
81. McKeown, N. B., Hanif, S., Msayib, K., Tattershall, C. E. & Budd, P. M. Porphyrin-based nanoporous network polymers. *Chemical Communications* **2**, 2782–2783 (2002).
82. Yuan, Y., Yang, Y. & Zhu, G. Multifunctional porous aromatic frameworks: state of the art and opportunities. *EnergyChem* **2**, 100037 (2020).
83. Xu, Y., Jin, S., Xu, H., Nagai, A. & Jiang, D. Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. *Chemical Society Reviews* **42**, 8012–8031 (2013).
84. Ben, T. & Qiu, S. Porous aromatic frameworks: synthesis, structure and functions. *CrystEngComm* **15**, 17–26 (2013).
85. Yuan, Y. *et al.* Molecularly imprinted porous aromatic frameworks serving as porous artificial enzymes. *Advanced Materials* **30**, 1800069 (2018).
86. Lyle, S. J., Waller, P. J. & Yaghi, O. M. Covalent organic frameworks: organic chemistry extended into two and three dimensions. *Trends in Chemistry* **1**, 172–184 (2019).
87. Nagai, A. *et al.* Pore surface engineering in covalent organic frameworks. *Nature Communications* **2**, 536 (2011).
88. Xu, H. *et al.* Catalytic covalent organic frameworks via pore surface engineering. *Chem. Commun.* **50**, 1292–1294 (2014).
89. Bunck, D. N. & Dichtel, W. R. Postsynthetic functionalization of 3D covalent organic frameworks. *Chemical Communications* **49**, 2457–2459 (2013).
90. Waller, P. J. *et al.* Chemical conversion of linkages in covalent organic frameworks. *J Am Chem Soc* **138**, 15519–15522 (2016).
91. Liu, H. *et al.* Covalent organic frameworks linked by amine bonding for concerted electrochemical reduction of CO₂. *Chem* **4**, 1696–1709 (2018).
92. Haase, F. *et al.* Topochemical conversion of an imine- into a thiazole-linked covalent organic framework enabling real structure analysis. *Nature Communications* **9**, 2600 (2018).
93. Yuan, Y., Sun, F., Li, L., Cui, P. & Zhu, G. Porous aromatic frameworks with anion-templated pore apertures serving as polymeric sieves. *Nature Communications* **5**, 4260 (2014).
94. Ma, H. *et al.* Novel lithium-loaded porous aromatic framework for efficient CO₂ and H₂ uptake. *J. Mater. Chem. A* **1**, 752–758 (2013).
95. Ma, H. *et al.* Post-metalation of porous aromatic frameworks for highly efficient carbon capture from CO₂ + N₂ and CH₄ + N₂ mixtures. *Polymer Chemistry* **5**, 144–152 (2014).
96. Lu, W. *et al.* Building multiple adsorption sites in porous polymer networks for carbon capture applications. *Energy & Environmental Science* **6**, 3559–3564 (2013).

97. Lu, W. *et al.* Polyamine-tethered porous polymer networks for carbon dioxide capture from flue gas. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 7480–7484 (2012).
98. Zhang, Y., Li, B. & Ma, S. Dual functionalization of porous aromatic frameworks as a new platform for heterogeneous cascade catalysis. *Chemical Communications* **50**, 8507–8510 (2014).
99. Sun, Q., Aguila, B., Song, Y. & Ma, S. Tailored porous organic polymers for task-specific water purification. *Accounts of Chemical Research* **53**, 812–821 (2020).
100. Lv, S.-W. *et al.* Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials. *Journal of Environmental Sciences* **80**, 169–185 (2019).
101. Wang, Q. *et al.* Advances in magnetic porous organic frameworks for analysis and adsorption applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **132**, 116048 (2020).
102. Xiong, S. *et al.* Covalent-organic frameworks (COFs)-based membranes for CO₂ separation. *Journal of CO₂ Utilization* **41**, 101224 (2020).
103. El-Hassan, H. Accelerated carbonation curing as a means of reducing carbon dioxide emissions. in *Cement Industry - Optimization, Characterization and Sustainable Application* vol. 32 1–26 (IntechOpen, 2021).
104. Xie, K., Fu, Q., Qiao, G. G. & Webley, P. A. Recent progress on fabrication methods of polymeric thin film gas separation membranes for CO₂ capture. *Journal of Membrane Science* **572**, 38–60 (2019).
105. Gutknecht, V., Snæbjörnsdóttir, S. Ó., Sigfússon, B., Aradóttir, E. S. & Charles, L. Creating a carbon dioxide removal solution by combining rapid mineralization of CO₂ with direct air capture. *Energy Procedia* **146**, 129–134 (2018).
106. Lei, L. *et al.* Carbon membranes for CO₂ removal: status and perspectives from materials to processes. *Chemical Engineering Journal* **401**, 126084 (2020).
107. Tarhan, C. & Çil, M. A. A study on hydrogen, the clean energy of the future: hydrogen storage methods. *Journal of Energy Storage* **40**, 102676 (2021).
108. Gerboni, R. Introduction to hydrogen transportation. in *Compendium of Hydrogen Energy* 283–299 (Woodhead Publishing, 2016).
109. Ozdemir, J. *et al.* Covalent organic frameworks for the capture, fixation, or reduction of CO₂. *Frontiers in Energy Research* **7**, 77 (2019).
110. Sharma, A., Malani, A., Medhekar, N. v. & Babarao, R. CO₂ adsorption and separation in covalent organic frameworks with interlayer slipping. *CrystEngComm* **19**, 6950–6963 (2017).
111. Suresh, V. M., Bonakala, S., Atreya, H. S., Balasubramanian, S. & Maji, T. K. Amide functionalized microporous organic polymer (Am-MOP) for selective CO₂ sorption and catalysis. *ACS Applied Materials and Interfaces* **6**, 4630–4637 (2014).
112. Wang, L. *et al.* A thiadiazole-functionalized covalent organic framework for efficient CO₂ capture and separation. *Microporous and Mesoporous Materials* **224**, 95–99 (2016).
113. Lu, W. *et al.* Sulfonate-grafted porous polymer networks for preferential CO₂ adsorption at low pressure. *J Am Chem Soc* **133**, 18126–18129 (2011).

Bibliografia

114. Furukawa, H. & Yaghi, O. M. Storage of hydrogen, methane, and carbon dioxide in highly porous covalent organic frameworks for clean energy applications. *J Am Chem Soc* **131**, 8875–8883 (2009).
115. Li, A. *et al.* Lithium-doped conjugated microporous polymers for reversible hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition* **49**, 3330–3333 (2010).
116. Katsoulidis, A. P. & Kanatzidis, M. G. Mesoporous hydrophobic polymeric organic frameworks with bound surfactants. Selective adsorption of C₂H₆ versus CH₄. *Chemistry of Materials* **24**, 471–479 (2012).
117. Ma, H. *et al.* A 3D microporous covalent organic framework with exceedingly high C₃H₈/CH₄ and C₂ hydrocarbon/CH₄ selectivity. *Chemical Communications* **49**, 9773–9775 (2013).
118. Ma, H., Ren, H., Meng, S., Sun, F. & Zhu, G. Novel porphyrinic porous organic frameworks for high performance separation of small hydrocarbons. *Scientific Reports* **3**, 2611 (2013).
119. Li, B. *et al.* Introduction of π -complexation into porous aromatic framework for highly selective adsorption of ethylene over ethane. *J Am Chem Soc* **136**, 8654–8660 (2014).
120. Lee, G.-Y. *et al.* Amine-functionalized covalent organic framework for efficient SO₂ capture with high reversibility. *Scientific Reports* **7**, 557 (2017).
121. Chen, S. *et al.* A 3D ultramicroporous porous organic frameworks for SO₂ and aromatic sulfides capture with high capacity and selectivity. *Chemical Engineering Journal* **429**, 132480 (2022).
122. van Humbeck, J. F. *et al.* Ammonia capture in porous organic polymers densely functionalized with Brønsted acid groups. *J Am Chem Soc* **136**, 2432–2440 (2014).
123. Kang, D. W. *et al.* Emerging porous materials and their composites for NH₃ gas removal. *Advanced Science* **7**, 2002142 (2020).
124. Fernandes, S. P. S., Romero, V., Espiña, B. & Salonen, L. M. Tailoring covalent organic frameworks to capture water contaminants. *Chemistry – A European Journal* **25**, 6461–6473 (2019).
125. Demiral, H. & Güngör, C. Adsorption of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from grape bagasse. *Journal of Cleaner Production* **124**, 103–113 (2016).
126. Aydın, H., Bulut, Y. & Yerlikaya, Ç. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management* **87**, 37–45 (2008).
127. Russo, V. *et al.* Applications of metal organic frameworks in wastewater treatment: a review on adsorption and photodegradation. *Frontiers in Chemical Engineering* **2**, 1–23 (2020).
128. Li, B., Zhang, Y., Ma, D., Shi, Z. & Ma, S. Mercury nano-trap for effective and efficient removal of mercury(II) from aqueous solution. *Nature Communications* **5**, 5537 (2014).
129. Aguila, B. *et al.* Efficient mercury capture using functionalized porous organic polymer. *Advanced Materials* **29**, 1700665 (2017).

130. Sun, Q. *et al.* Postsynthetically modified covalent organic frameworks for efficient and effective mercury removal. *J Am Chem Soc* **139**, 2786–2793 (2017).
131. Yang, G., Han, H., Du, C., Luo, Z. & Wang, Y. Facile synthesis of melamine-based porous polymer networks and their application for removal of aqueous mercury ions. *Polymer (Guildf)* **51**, 6193–6202 (2010).
132. Xu, H., Gao, J. & Jiang, D. Stable, crystalline, porous, covalent organic frameworks as a platform for chiral organocatalysts. *Nature Chemistry* **7**, 905–912 (2015).
133. Meri-Bofi, L. *et al.* Thiol grafted imine-based covalent organic frameworks for water remediation through selective removal of Hg(II). *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 17973–17981 (2017).
134. Tan, M. X., Sum, Y. N., Ying, J. Y. & Zhang, Y. A mesoporous poly-melamine-formaldehyde polymer as a solid sorbent for toxic metal removal. *Energy & Environmental Science* **6**, 3254–3259 (2013).
135. Li, C., Duan, H., Wang, X., Meng, X. & Qin, D. Fabrication of porous resins via solubility differences for adsorption of cadmium (II). *Chemical Engineering Journal* **262**, 250–259 (2015).
136. Wang, J. *et al.* Controllable synthesis of hierarchical mesoporous/microporous nitrogen-rich polymer networks for CO₂ and Cr(VI) ion adsorption. *RSC Adv.* **4**, 16224–16232 (2014).
137. Lv, Z., Liang, C., Cui, J., Zhang, Y. & Xu, S. A facile route for the synthesis of mesoporous melamine-formaldehyde resins for hexavalent chromium removal. *RSC Advances* **5**, 18213–18217 (2015).
138. Taskin, O. S. *et al.* Polybenzoxazine: a powerful tool for removal of mercury salts from water. *Chemistry - A European Journal* **20**, 10953–10958 (2014).
139. Li, B., Su, F., Luo, H.-K., Liang, L. & Tan, B. Hypercrosslinked microporous polymer networks for effective removal of toxic metal ions from water. *Microporous and Mesoporous Materials* **138**, 207–214 (2011).
140. Wang, J., Xu, L., Meng, Y., Cheng, C. & Li, A. Adsorption of Cu²⁺ on new hyper-crosslinked polystyrene adsorbent: batch and column studies. *Chemical Engineering Journal* **178**, 108–114 (2011).
141. Cheng, C., Wang, J. N., Xu, L. & Li, A. M. Preparation of new hyper cross-linked chelating resin for adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *Chinese Chemical Letters* **23**, 245–248 (2012).
142. Tian, Y. & Zhu, G. Porous aromatic frameworks (PAFs). *Chemical Reviews* **120**, 8934–8986 (2020).
143. Kamcev, J. *et al.* Functionalized porous aromatic frameworks as high-performance adsorbents for the rapid removal of boric acid from water. *Advanced Materials* **31**, 1808027 (2019).
144. Huve, J. *et al.* Porous sorbents for the capture of radioactive iodine compounds: a review. *RSC Advances* **8**, 29248–29273 (2018).

Bibliografia

145. Soelberg, N. R. *et al.* Radioactive iodine and krypton control for nuclear fuel reprocessing facilities. *Science and Technology of Nuclear Installations* **2013**, 1–12 (2013).
146. Li, X., Chen, G. & Jia, Q. Highly efficient iodine capture by task-specific polyethylenimine impregnated hypercrosslinked polymers. *J Taiwan Inst Chem Eng* **93**, 660–666 (2018).
147. Liao, Y., Weber, J., Mills, B. M., Ren, Z. & Faul, C. F. J. Highly efficient and reversible iodine capture in hexaphenylbenzene-based conjugated microporous polymers. *Macromolecules* **49**, 6322–6333 (2016).
148. Dang, Q.-Q., Wang, X.-M., Zhan, Y.-F. & Zhang, X.-M. An azo-linked porous triptycene network as an absorbent for CO₂ and iodine uptake. *Polymer Chemistry* **7**, 643–647 (2016).
149. Li, H., Ding, X. & Han, B.-H. Porous azo-bridged porphyrin-phthalocyanine network with high iodine capture capability. *Chemistry - A European Journal* **22**, 11863–11868 (2016).
150. Pei, C., Ben, T., Xu, S. & Qiu, S. Ultrahigh iodine adsorption in porous organic frameworks. *J. Mater. Chem. A* **2**, 7179–7187 (2014).
151. Lan, Y., Tong, M., Yang, Q. & Zhong, C. Computational screening of covalent organic frameworks for the capture of radioactive iodine and methyl iodide. *CrystEngComm* **19**, 4920–4926 (2017).
152. A, S. *et al.* Highly efficient and reversible iodine capture using a metalloporphyrin-based conjugated microporous polymer. *Chem. Commun.* **50**, 8495–8498 (2014).
153. Yan, Z., Yuan, Y., Tian, Y., Zhang, D. & Zhu, G. Highly efficient enrichment of volatile iodine by charged porous aromatic frameworks with three sorption sites. *Angewandte Chemie* **127**, 12924–12928 (2015).
154. Kuhn, P., Krüger, K., Thomas, A. & Antonietti, M. “Everything is surface”: tunable polymer organic frameworks with ultrahigh dye sorption capacity. *Chemical Communications* 5815–5817 (2008).
155. Wang, T. *et al.* Adsorption removal of organic dyes on covalent triazine framework (CTF). *Microporous and Mesoporous Materials* **187**, 63–70 (2014).
156. Zhu, X. *et al.* Efficient removal of organic dye pollutants using covalent organic frameworks. *AIChE Journal* **63**, 3470–3478 (2017).
157. Zhang, L. *et al.* Facile synthesis of ultrastable porous aromatic frameworks by Suzuki–Miyaura coupling reaction for adsorption removal of organic dyes. *Chemistry – A European Journal* **25**, 3903–3908 (2019).
158. Yan, K., Chen, J., Li, X., Wang, Q. & Kuang, G. Carboxylic acid enriched porous organic polymer as a platform for highly efficient removal of methylene blue from aqueous solution. *Macromolecular Chemistry and Physics* **221**, 1900553 (2020).
159. Wang, Y. *et al.* Porous polyimide framework: a novel versatile adsorbent for highly efficient removals of azo dye and antibiotic. *Reactive and Functional Polymers* **103**, 9–16 (2016).
160. Guan, X. *et al.* Chemically stable polyarylether-based covalent organic frameworks. *Nature Chemistry* **11**, 587–594 (2019).

161. Song, S., Ai, J., Hu, A., Liao, G. & Wang, D. Synthesis of carboxyl-modified hyper-cross-linked polymers with conspicuous removal capability for various water-soluble contaminants. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **9**, 106047 (2021).
162. Guo, Y. *et al.* Triazine-triphenylphosphine based porous organic polymer as sorbent for solid phase extraction of nitroimidazoles from honey and water. *Journal of Chromatography A* **1649**, 462238 (2021).
163. Zhao, Y. *et al.* An ultrastable crystalline acylhydrazone-linked covalent organic framework for efficient removal of organic micropollutants from water. *Chemistry – A European Journal* **27**, 9391–9397 (2021).
164. Huang, L., Mao, N., Yan, Q., Zhang, D. & Shuai, Q. Magnetic covalent organic frameworks for the removal of diclofenac sodium from water. *ACS Applied Nano Materials* **3**, 319–326 (2020).
165. Guo, H., Li, H., Jing, C. & Wang, X. Soluble polymers with intrinsic porosity for efficient removal of phenolic compounds from water. *Microporous and Mesoporous Materials* **319**, 111068 (2021).
166. Zhou, S. *et al.* Preparation of new triptycene- and pentyptycene-based crosslinked polymers and their adsorption behavior towards aqueous dyes and phenolic organic pollutants. *Separation and Purification Technology* **278**, 119495 (2021).
167. Liu, W. *et al.* Benzoxazine porous organic polymer as an efficient solid-phase extraction adsorbent for the enrichment of chlorophenols from water and honey samples. *J Chromatogr Sci* **59**, 396–404 (2021).
168. Wang, W. *et al.* Triazine-based porous organic framework as adsorbent for solid-phase microextraction of some organochlorine pesticides. *Journal of Chromatography A* **1602**, 83–90 (2019).
169. Lei, H., Hu, Y. & Li, G. Magnetic poly(phenylene ethynylene) conjugated microporous polymer microspheres for bactericides enrichment and analysis by ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* **1580**, 22–29 (2018).
170. Bai, W. *et al.* Facile synthesis of porous organic polymers (POPs) membrane via click chemistry for efficient PM_{2.5} capture. *Separation and Purification Technology* **258**, 118049 (2021).
171. Sen, A. *et al.* Imidazolium-functionalized chemically robust ionic porous organic polymers (iPOPs) toward toxic oxo-pollutants capture from water. *Chemistry – A European Journal* **27**, 13442–13449 (2021).
172. Jiao, S. *et al.* Evaluation of an ionic porous organic polymer for water remediation. *ACS Applied Materials & Interfaces* **13**, 39404–39413 (2021).

Bibliografia

173. Wang, X.-M. *et al.* Nitrogen-rich covalent organic frameworks as solid-phase extraction adsorbents for separation and enrichment of four disinfection by-products in drinking water. *Journal of Chromatography A* **1619**, 460916 (2020).
174. Wang, W. *et al.* Stable covalent organic frameworks as efficient adsorbents for high and selective removal of an aryl-organophosphorus flame retardant from water. *ACS Applied Materials and Interfaces* **10**, 30265–30272 (2018).
175. Romero, V. *et al.* Recyclable magnetic covalent organic framework for the extraction of marine biotoxins. *Nanoscale* **11**, 6072–6079 (2019).
176. Bhunia, A. *et al.* High adsorptive properties of covalent triazine-based frameworks (CTFs) for surfactants from aqueous solution. *Chemical Communications* **51**, 484–486 (2015).
177. Wang, X.-S. *et al.* A porous covalent porphyrin framework with exceptional uptake capacity of saturated hydrocarbons for oil spill cleanup. *Chemical Communications* **49**, 1533–1535 (2013).
178. Roduner, E. Understanding catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 8226–8239 (2014).
179. Tahir, N. *et al.* High-nitrogen containing covalent triazine frameworks as basic catalytic support for the Cu-catalyzed Henry reaction. *Journal of Catalysis* **375**, 242–248 (2019).
180. Mackintosh, H. J., Budd, P. M. & McKeown, N. B. Catalysis by microporous phthalocyanine and porphyrin network polymers. *J. Mater. Chem.* **18**, 573–578 (2008).
181. Shultz, A. M., Farha, O. K., Hupp, J. T. & Nguyen, S. T. Synthesis of catalytically active porous organic polymers from metalloporphyrin building blocks. *Chemical Science* **2**, 686–689 (2011).
182. Nagai, A. *et al.* A squaraine-linked mesoporous covalent organic framework. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 3770–3774 (2013).
183. Chen, L., Yang, Y. & Jiang, D. CMPs as scaffolds for constructing porous catalytic frameworks: a built-in heterogeneous catalyst with high activity and selectivity based on nanoporous metalloporphyrin polymers. *J Am Chem Soc* **132**, 9138–9143 (2010).
184. Zhong, M. *et al.* Cooperative activation of cobalt-salen complexes for epoxide hydration promoted on flexible porous organic frameworks. *Chemistry - A European Journal* **23**, 11504–11508 (2017).
185. Li, H. *et al.* Synthesis of covalent organic frameworks via in-situ salen skeleton formation for catalytic applications. *Journal of Materials Chemistry A* **7**, 5482–5492 (2019).
186. Zhang, Y. & Riduan, S. N. Functional porous organic polymers for heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 2083–2094 (2012).
187. Ding, S. Y. *et al.* Construction of covalent organic framework for catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J Am Chem Soc* **133**, 19816–19822 (2011).
188. Jiang, J.-X. *et al.* Metal-organic conjugated microporous polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **50**, 1072–1075 (2011).

189. Palkovits, R., Antonietti, M., Kuhn, P., Thomas, A. & Schüth, F. Solid catalysts for the selective low-temperature oxidation of methane to methanol. *Angewandte Chemie International Edition* **48**, 6909–6912 (2009).
190. Xie, Z., Wang, C., deKrafft, K. E. & Lin, W. Highly stable and porous cross-linked polymers for efficient photocatalysis. *J Am Chem Soc* **133**, 2056–2059 (2011).
191. Chan-Thaw, C. E. *et al.* Covalent triazine framework as catalytic support for liquid phase reaction. *Nano Letters* **10**, 537–541 (2010).
192. Bavykina, A. v. *et al.* Shaping covalent triazine frameworks for the hydrogenation of carbon dioxide to formic acid. *ChemCatChem* **8**, 2217–2221 (2016).
193. Bavykina, A. v., Goesten, M. G., Kapteijn, F., Makkee, M. & Gascon, J. Efficient production of hydrogen from formic acid using a covalent triazine framework supported molecular catalyst. *ChemSusChem* **8**, 809–812 (2015).
194. Zhang, Y., Riduan, S. N. & Ying, J. Y. Microporous polyisocyanurate and its application in heterogeneous catalysis. *Chemistry - A European Journal* **15**, 1077–1081 (2009).
195. Schmidt, J., Weber, J., Epping, J. D., Antonietti, M. & Thomas, A. Microporous conjugated poly(thienylene arylene) networks. *Advanced Materials* **21**, 702–705 (2009).
196. Li, B. *et al.* Highly dispersed Pd catalyst locked in knitting aryl network polymers for Suzuki-Miyaura coupling reactions of aryl chlorides in aqueous media. *Advanced Materials* **24**, 3390–3395 (2012).
197. Verde-Sesto, E. *et al.* Novel efficient catalysts based on imine-linked mesoporous polymers for hydrogenation and cyclopropanation reactions. *Journal of Materials Chemistry* **22**, 24637–24643 (2012).
198. Puthiaraj, P. & Pitchumani, K. Triazine-based mesoporous covalent imine polymers as solid supports for copper-mediated Chan-Lam cross-coupling N-arylation reactions. *Chemistry - A European Journal* **20**, 8761–8770 (2014).
199. Roy, S. *et al.* Cu(II) anchored nitrogen-rich covalent imine network (CuII-CIN-1): an efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the synthesis of organoselenides from aryl boronic acids in a green solvent. *RSC Adv.* **4**, 46075–46083 (2014).
200. Du, X. *et al.* Tröger's base-functionalised organic nanoporous polymer for heterogeneous catalysis. *Chemical Communications* **46**, 970–972 (2010).
201. Cho, H. C. *et al.* Tubular microporous organic networks bearing imidazolium salts and their catalytic CO₂ conversion to cyclic carbonates. *Chem. Commun.* **47**, 917–919 (2011).
202. Cai, S., Zhu, D., Zou, Y. & Zhao, J. Porous polymers bearing functional quaternary ammonium salts as efficient solid catalysts for the fixation of CO₂ into cyclic carbonates. *Nanoscale Research Letters* **11**, 321 (2016).
203. Peng, Y. *et al.* Synthesis of a sulfonated two-dimensional covalent organic framework as an efficient solid acid catalyst for biobased chemical conversion. *ChemSusChem* **8**, 3208–3212 (2015).

Bibliografia

204. Goesten, M. G. *et al.* Sulfonated porous aromatic frameworks as solid acid catalysts. *ChemCatChem* **8**, 961–967 (2016).
205. Wang, C. A. *et al.* “Bottom-up” embedding of the Jørgensen-Hayashi catalyst into a chiral porous polymer for highly efficient heterogeneous asymmetric organocatalysis. *Chemistry - A European Journal* **18**, 6718–6723 (2012).
206. Ma, L., Wanderley, M. M. & Lin, W. Highly porous cross-linked polymers for catalytic asymmetric diethylzinc addition to aldehydes. *ACS Catalysis* **1**, 691–697 (2011).
207. Yang, D.-H., Tao, Y., Ding, X. & Han, B.-H. Porous organic polymers for electrocatalysis. *Chemical Society Reviews* **51**, 761–791 (2022).
208. Wang, T.-X., Liang, H.-P., Anito, D. A., Ding, X. & Han, B.-H. Emerging applications of porous organic polymers in visible-light photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **8**, 7003–7034 (2020).
209. Chen, L., Honsho, Y., Seki, S. & Jiang, D. Light-harvesting conjugated microporous polymers: rapid and highly efficient flow of light energy with a porous polyphenylene framework as antenna. *J Am Chem Soc* **132**, 6742–6748 (2010).
210. Dogru, M. *et al.* A photoconductive thienothiophene-based covalent organic framework showing charge transfer towards included fullerene. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 2920–2924 (2013).
211. Guo, J. *et al.* Conjugated organic framework with three-dimensionally ordered stable structure and delocalized π clouds. *Nature Communications* **4**, 2736 (2013).
212. Xu, H. & Jiang, D. Crossing the channel. *Nature Chemistry* **6**, 564–566 (2014).
213. Yuan, Y. *et al.* Targeted synthesis of porous aromatic frameworks and their composites for versatile, facile, efficacious, and durable antibacterial polymer coatings. *Advanced Materials* **25**, 6619–6624 (2013).
214. Guo, B. *et al.* Highly dispersed sulfur in a porous aromatic framework as a cathode for lithium–sulfur batteries. *Chemical Communications* **49**, 4905–4907 (2013).
215. Zhang, H., Li, G., Liao, C., Cai, Y. & Jiang, G. Bio-related applications of porous organic frameworks (POFs). *Journal of Materials Chemistry B* **7**, 2398–2420 (2019).
216. Lin, R., Villacorta Hernandez, B., Ge, L. & Zhu, Z. Metal organic framework based mixed matrix membranes: an overview on filler/polymer interfaces. *Journal of Materials Chemistry A* **6**, 293–312 (2018).
217. Vareda, J. P., Valente, A. J. M. & Durães, L. Heavy metals in Iberian soils: removal by current adsorbents/amendments and prospective for aerogels. *Advances in Colloid and Interface Science* **237**, 28–42 (2016).
218. Bai, J. *et al.* A novel functional porous organic polymer for the removal of uranium from wastewater. *Microporous and Mesoporous Materials* **306**, 110441 (2020).
219. Foo, K. Y. & Hameed, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* **156**, 2–10 (2010).

220. Ringot, D. *et al.* In vitro biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: comparison of isotherm models. *Bioresource Technology* **98**, 1812–1821 (2007).
221. Ho, Y. S. & McKay, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* **70**, 115–124 (1998).
222. Filho, C. M. C. *et al.* Synthesis, characterization and sorption studies of aromatic compounds by hydrogels of chitosan blended with β -cyclodextrin- and PVA-functionalized pectin. *RSC Advances* **8**, 14609–14622 (2018).
223. Wei, H. *et al.* The microwave-assisted solvothermal synthesis of a crystalline two-dimensional covalent organic framework with high CO₂ capacity. *Chemical Communications* **51**, 12178–12181 (2015).
224. Mu, X. *et al.* Novel melamine/o-phthalaldehyde covalent organic frameworks nanosheets: enhancement flame retardant and mechanical performances of thermoplastic polyurethanes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**, 23017–23026 (2017).
225. Lindoy, L. F., Meehan, G. v. & Svenstrup, N. Mono- and diformylation of 4-substituted phenols: a new application of the Duff reaction. *Synthesis (Stuttg)* **1998**, 1029–1032 (1998).
226. Alqarni, S. A. A. Synthesis and characterization of Schiff-base complexes as medical imaging precursors. (Diagnostic Radiograph Master Thesis, University of Hull, 2018).
227. Mehr, S. H. M., Depmeier, H., Fukuyama, K., Maghami, M. & MacLachlan, M. J. Formylation of phenols using formamidine acetate. *Organic and Biomolecular Chemistry* **15**, 581–583 (2017).
228. Taskin, O. S., Dadashi-Silab, S., Kiskan, B., Weber, J. & Yagci, Y. Highly efficient and reusable microporous Schiff base network polymer as a heterogeneous catalyst for CuAAC click reaction. *Macromolecular Chemistry and Physics* **216**, 1746–1753 (2015).
229. Taskin, O. S. *et al.* Melamine-based microporous polymer for highly efficient removal of copper(II) from aqueous solution. *Polymer International* **65**, 439–445 (2016).
230. Greenwood, J. & Baddeley, C. J. Formation of imine oligomers on au under ambient conditions investigated by scanning tunneling microscopy. *Langmuir* **29**, 653–657 (2013).
231. Li, C. *et al.* Covalent organic frameworks (COFs)-incorporated thin film nanocomposite (TFN) membranes for high-flux organic solvent nanofiltration (OSN). *Journal of Membrane Science* **572**, 520–531 (2019).
232. Ullah, S. *et al.* Synthesis and characterization of melamine formaldehyde resins for decorative paper applications. *Journal of the Chinese Chemical Society* **62**, 182–190 (2015).
233. Serra, M. E. S. *et al.* Ultrasound-mediated synthesis of camphoric acid-based chiral salens for the enantioselective trimethylsilylcyanation of aldehydes. *Chirality* **22**, 425–431 (2009).
234. Hager, E. B., Makhubela, B. C. E. & Smith, G. S. Aqueous-phase hydroformylation of 1-octene using hydrophilic sulfonate salicylaldehyde dendrimers. *Dalton Transactions* **41**, 13927–13935 (2012).

Bibliografia

235. Choudary, B. M. *et al.* Catalytic asymmetric epoxidation of unfunctionalised olefins using silica, LDH and resin-supported sulfonato-Mn(salen) complex. *Advanced Synthesis & Catalysis* **348**, 493–498 (2006).
236. Botsivali, M., Evans, D. F., Missen, P. H. & Upton, M. W. Studies on singlet oxygen in aqueous solution. Part 2. Water-soluble square-planar nickel complexes as quenchers. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 1147–1149 (1985).
237. Tahir, N. *et al.* High-nitrogen containing covalent triazine frameworks as basic catalytic support for the Cu-catalyzed Henry reaction (Supporting Information). *Journal of Catalysis* **375**, 242–248 (2019).
238. Jiang, Q., Xu, P., Feng, J. & Sun, M. Application of covalent organic porous polymers-functionalized basalt fibers for in-tube solid-phase microextraction. *Molecules* **25**, 5788 (2020).
239. Coates, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* 1–23 (John Wiley & Sons, Ltd, 2006).
240. Ning, Y.-Cheng. Interpretation of infrared spectra. in *Interpretation of Organic Spectra* 129–146 (Wiley, 2011).
241. Stuart, B. Organic molecules. in *Infrared spectroscopy : fundamentals and applications* (eds. Ando, D. J. & Stuart, B. H.) 71–93 (J. Wiley, 2004).
242. Chirayil, C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George, S. C. & Thomas, S. Instrumental techniques for the characterization of nanoparticles. in *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization* vol. 3 1–36 (Elsevier Inc., 2017).
243. Yang, S.-T. *et al.* Extractive fermentation for the production of carboxylic acids. in *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources* 421–446 (Elsevier, 2007).
244. Donohue, M. D. & Aranovich, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science* **76–77**, 137–152 (1998).
245. AlOthman, Z. A review: fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials* **5**, 2874–2902 (2012).
246. Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential – what they are and what they are not? *Journal of Controlled Release* **235**, 337–351 (2016).
247. Utzeri, G., Matias, P. M. C., Murtinho, D. & Valente, A. J. M. Cyclodextrin-based nanosponges: overview and opportunities. *Frontiers in Chemistry* **10**, 859406 (2022).
248. Hynes, L. *et al.* Melamine adsorption on carbon materials: impact of carbon texture and surface chemistry. *Materials Advances* **1**, 262–270 (2020).
249. Ji, Z. Use of compositional and combinatorial nanomaterial libraries for biological studies. *Science Bulletin* **61**, 755–771 (2016).
250. Li, J. J. Henry nitroaldol reaction. in *Name Reactions: A Collection of Detailed Mechanisms and Synthetic Applications: Fourth Expanded Edition* 284–285 (Springer Berlin Heidelberg, 2009).

251. Bosica, G. & Polidano, K. Solvent-free Henry and Michael reactions with nitroalkanes promoted by potassium carbonate as a versatile heterogeneous catalyst. *Journal of Chemistry* **2017**, 1–9 (2017).
252. Rosini, G. The Henry (nitroaldol) reaction. in *Comprehensive Organic Synthesis: Selectivity, Strategy & Efficiency in Modern Organic Chemistry* (eds. Trost, B. M. & Fleming, I.) vol. 2 321–340 (1991).
253. Zhang, S., Li, Y., Xu, Y. & Wang, Z. Recent progress in copper catalyzed asymmetric Henry reaction. *Chinese Chemical Letters* **29**, 873–883 (2018).
254. Abdellatif, M. H. & Mohamed, H. M. Henry reaction between benzaldehyde and nitromethane over solid base catalysts: a green protocol. *Green and Sustainable Chemistry* **8**, 139–155 (2018).
255. Cai, X. *et al.* Copper-incorporated porous organic polymer as efficient and recyclable catalyst for azide-alkyne cycloaddition. *Microporous and Mesoporous Materials* **310**, 110671 (2021).
256. Rénio, M. R. R. *et al.* (3S,4S)-N-substituted-3,4-dihydropyrrolidines as ligands for the enantioselective Henry reaction. *Applied Organometallic Chemistry* **35**, e6175 (2021).
257. Evans, D. A. *et al.* A new copper acetate-bis(oxazoline)-catalyzed, enantioselective Henry reaction. *J Am Chem Soc* **125**, 12692–12693 (2003).
258. Drabina, P., Harmand, L. & Sedlak, M. Enantioselective Henry reaction catalyzed by supported transition metal complexes. *Current Organic Synthesis* **11**, 879–888 (2014).
259. Ma, Z. *et al.* Copper(II) arylhydrazone complexes as catalysts for C–H activation in the Henry reaction in water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **426**, 526–533 (2017).
260. Rice, J. E. Functional groups. in *Organic Chemistry Concepts and Applications for Medicinal Chemistry* 51–65 (Elsevier, 2014).
261. Stasyuk, O. A., Szatyłowicz, H., Krygowski, T. M. & Fonseca Guerra, C. How amino and nitro substituents direct electrophilic aromatic substitution in benzene: an explanation with Kohn–Sham molecular orbital theory and Voronoi deformation density analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 11624–11633 (2016).
262. Wong, E. Steric effects on reactivity in some naphthalene derivatives. (PhD Thesis, University of Canterbury, New Zealand, 1957).
263. Han, X. *et al.* Chiral induction in covalent organic frameworks. *Nature Communications* **9**, 1294 (2018).
264. Kolsi, L. E., Yli-Kauhaluoma, J. & Moreira, V. M. Catalytic, tunable, one-step bismuth(III) triflate reaction with alcohols: dehydration versus dimerization. *ACS Omega* **3**, 8836–8842 (2018).
265. Decreto-Lei n.º 152/2017. *Diário da República n.º 235/2017, Série I de 07/12/2017* (Ministério do Ambiente, Lisboa).
266. Tsybizova, A. *et al.* Speciation behavior of copper(II) acetate in simple organic solvents - revealing the effect of trace water. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2014**, 1407–1412 (2014).

Bibliografia

267. Plankensteiner, N., Kautek, W. & Dimopoulos, T. Aqueous spray pyrolysis of Cu₂O films: influence of reducing agent and acetic acid addition. *ChemNanoMat* **6**, 663–671 (2020).
268. Kyuzou, M., Mori, W. & Tanaka, J. Electronic structure and spectra of cupric acetate monohydrate revisited. *Inorganica Chimica Acta* **363**, 930–934 (2010).
269. Wen, T., Qu, F., Li, N. B. & Luo, H. Q. A facile, sensitive, and rapid spectrophotometric method for copper(II) ion detection in aqueous media using polyethyleneimine. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, S1680–S1685 (2017).
270. Nascimento, R., Lima, A., Vidal, C., Melo, D. & Raulino, G. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. (Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2020).
271. Cuppett, J. D. Evaluation of copper speciation and water quality factors that affect aqueous copper tasting response. *Chemical Senses* **31**, 689–697 (2006).
272. Wu, Q., Chen, J., Clark, M. & Yu, Y. Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures. *Applied Surface Science* **311**, 264–272 (2014).
273. Fil, B. A. & Ozmetin, C. Adsorption of cationic dye from aqueous solution by clay as an adsorbent: thermodynamic and kinetic studies. *J.Chem.Soc.Pak* **34**, 896–906 (2012).
274. Gera, R. *et al.* Emergence of electric fields at the water–C12E6 surfactant interface. *J Am Chem Soc* **143**, 15103–15112 (2021).
275. Kato, M., Jonassen, H. B. & Fanning, J. C. Copper(II) complexes with subnormal magnetic moments. *Chemical Reviews* **64**, 99–128 (1964).
276. Glebov, E. M. *et al.* Photochemistry of copper(II) polyfluorocarboxylates and copper(II) acetate as their hydrocarbon analogues. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **133**, 177–183 (2000).
277. Rodríguez-Laguna, N., Reyes-García, L. I., Moya-Hernández, R., Rojas-Hernández, A. & Gómez-Balderas, R. Chemical speciation of the system Cu(II)-indomethacin in ethanol and water by UV-vis spectrophotometry. *Journal of Chemistry* **2016**, 1–12 (2016).
278. Abraham, J., Jose, B., Jose, A. & Thomas, S. Characterization of green nanoparticles from plants. in *Phytonanotechnology* 21–39 (Elsevier, 2020).
279. Serunting, M. A., Rusnadi, R., Setyorini, D. A. & Ramadan, B. S. An effective cerium (III) ions removal method using sodium alginate-coated magnetite (Alg-Fe₃O₄) nanoparticles. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua* **67**, 754–765 (2018).
280. Dahle, J. & Arai, Y. Environmental geochemistry of cerium: applications and toxicology of cerium oxide nanoparticles. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **12**, 1253–1278 (2015).
281. Alguacil, F. J., García-Díaz, I., Escudero Baquero, E., Rodríguez Largo, O. & López, F. A. On the adsorption of cerium(III) using multiwalled carbon nanotubes. *Metals (Basel)* **10**, 1057 (2020).

282. Zhang, H. *et al.* Fluorescent probes for “off–on” sensitive and selective detection of mercury ions and L-cysteine based on graphitic carbon nitride nanosheets. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 2093–2100 (2015).
283. Presuel-Moreno, F. J., Wang, H., Jakab, M. A., Kelly, R. G. & Scully, J. R. Computational modeling of active corrosion inhibitor release from an Al-Co-Ce metallic coating. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, B486 (2006).
284. Nakada, R., Tanaka, M., Tanimizu, M. & Takahashi, Y. Aqueous speciation is likely to control the stable isotopic fractionation of cerium at varying pH. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **218**, 273–290 (2017).
285. Farhan Hanafi, M. & Sapawe, N. A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes. *Materials Today: Proceedings* **31**, A141–A150 (2020).
286. Wu, L. *et al.* Study on the adsorption properties of methyl orange by natural one-dimensional nano-mineral materials with different structures. *Scientific Reports* **11**, 10640 (2021).
287. Youssef, N. A., Shaban, S. A., Ibrahim, F. A. & Mahmoud, A. S. Degradation of methyl orange using Fenton catalytic reaction. *Egyptian Journal of Petroleum* **25**, 317–321 (2016).
288. Thomas, O. & Brogat, M. Organic constituents. in *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater* 73–138 (Elsevier, 2017).
289. Silva, W., Monezi, N., Leão Neto, V. & Takashima, K. Kinetic behavior of some azo dyes decolorization by variation of zinc oxide and titanium dioxide concentrations. *Química Nova* **41**, 268–272 (2017).
290. Wainwright, M. & Crossley, K. B. Methylene blue - a therapeutic dye for all seasons? *Journal of Chemotherapy* **14**, 431–443 (2002).
291. Ginimuge, P. R. & Jyothi, S. D. Methylene blue: revisited. *J Anaesthesiol Clin Pharmacol* **26**, 517–520 (2010).
292. Mohammadi, A. A. *et al.* Metal-organic framework Uio-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology* **14**, 1959–1968 (2017).
293. Kostjukova, L. O., Leontieva, S. v. & Kostjukov, V. v. Vibronic absorption spectrum and electronic properties of methylene blue in aqueous solution: TD-DFT study. *Journal of Molecular Liquids* **336**, 116369 (2021).
294. Fernández-Pérez, A., Valdés-Solís, T. & Marbán, G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; the resonance virtual equilibrium hypothesis. *Dyes and Pigments* **161**, 448–456 (2019).
295. Fernandez-Perez, A. & Marban, G. Visible light spectroscopic analysis of methylene blue in water; what comes after dimer? *ACS Omega* **5**, 29801–29815 (2020).
296. Shen, T. *et al.* A TiO₂ modified abiotic–biotic process for the degradation of the azo dye methyl orange. *RSC Advances* **5**, 58704–58712 (2015).

Bibliografia

297. Cyril, N., George, J. B., Joseph, L. & Sylas, V. P. Catalytic degradation of methyl orange and selective sensing of mercury ion in aqueous solutions using green synthesized silver nanoparticles from the seeds of *Derris trifoliata*. *Journal of Cluster Science* **30**, 459–468 (2019).
298. Pradhan, A. C., Paul, A. & Rao, G. R. Sol-gel-cum-hydrothermal synthesis of mesoporous Co-Fe@Al₂O₃-MCM-41 for methylene blue remediation. *Journal of Chemical Sciences* **129**, 381–395 (2017).
299. Rodriguez-Mozaz, S. *et al.* Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International* **140**, 105733 (2020).
300. Viana, P. *et al.* Identification of antibiotics in surface-groundwater. A tool towards the ecopharmacovigilance approach: a Portuguese case-study. *Antibiotics* **10**, 888 (2021).
301. Yoon, H., Lee, W., Chae, J. & Lee, D. Purification method of terephthalaldehyde. *US Patent 2006/0167320 A1* (2006).