

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Tiago Ferreira Machado

**SÍNTESE DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS COVALENTES  
(COFs) PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES E  
FÁRMACOS EM MEIO AQUOSO**

VOLUME 1

Dissertação no âmbito do Mestrado em Química, área de especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente, orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e co-orientada pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho, apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias.

Setembro de 2020



Tiago Ferreira Machado

**SÍNTESE DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS COVALENTES  
(COFs) PARA ADSORÇÃO DE POLUENTES E FÁRMACOS  
EM MEIO AQUOSO**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química  
Área de Especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente**

Orientação

Professor Doutor Artur José Monteiro Valente

Co-orientação

Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho

**Setembro 2020**

**Universidade de Coimbra**



*“All great work is preparing yourself for the accident to happen.”*

Sidney Lumet



## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Artur José Monteiro Valente, orientador deste projeto de tese, que foi sempre um tremendo apoio na busca das melhores soluções. Um agradecimento enorme pela confiança que depositou em mim, pela liberdade que me concedeu para desbravar o meu próprio caminho, pelos conselhos e sugestões que facultou sempre que o caminho se tornava difícil de trilhar, pelas oportunidades que me ofereceu que me fizeram aprender e crescer. Obrigado por ter tornado tudo isto muito mais fácil.

À Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho, co-orientadora mas nunca menos importante neste projeto, por ter sido absolutamente incansável durante todo este percurso. Um enorme obrigado por toda a dedicação, por toda a disponibilidade, por todo o apoio concedidos todos os dias, no laboratório e fora dele, por toda a preocupação, por todos os conselhos. Por tudo o que levo daqui, o meu muito obrigado.

Aos Grupos de Investigação de Química Orgânica e de Transporte em Polímeros da Universidade de Coimbra, onde tive o prazer de trabalhar durante esta caminhada. A todos vocês que me ajudaram, que me aconselharam, que me chatearam, que me fizeram rir, o meu muito obrigado. Saibam que fizeram disto uma enorme alegria; que começámos como colegas, mas saímos como amigos.

Um agradecimento especial ao Centro de Química de Coimbra e à Fundação para a Ciência e a Tecnologia, pela bolsa de investigação concedida, que financiou este projeto.

Um agradecimento também aos meus pais. Um agradecimento singelo, porque prolongar-me é sempre inútil, porque não é possível encontrar nas palavras a dimensão da importância que vocês sempre tiveram e sempre terão na minha vida. Um agradecimento simples por tudo o que não está aqui escrito, por tudo o que não cabe nesta página. Um agradecimento pequeno e modesto, mas sentido, por tudo aquilo que não se escreve.





# Índice

Agradecimentos .....	vii
Índice de Figuras.....	xi
Índice de Esquemas.....	xiii
Índice de Tabelas.....	xv
Resumo .....	xvii
Abstract .....	xix
Abreviaturas e Nomenclatura .....	xxi
Capítulo 1 .....	1
1. Introdução.....	1
1.1 Cristalinidade e Química Reticular .....	1
1.2 COFs – Estruturas Orgânicas Covalentes .....	3
1.3 Síntese de COFs – Blocos de Construção e Propriedades.....	8
1.4 Grupos Substituintes e Modificações Pós-Sintéticas de COFs .....	13
1.5 Aplicações de COFs .....	17
1.5.1 Adsorção de Gases.....	17
1.5.2 Adsorção de Poluentes em Meio Aquoso .....	23
1.5.3 Catálise Heterogênea .....	28
1.5.4 Sensores Químicos, Aplicações Eletrônicas e Outras.....	33
1.6 Fenômenos de Superfície: Sorção e Adsorção.....	34
1.7 COFs como Adsorventes de Poluentes e Fármacos .....	37
Capítulo 2 .....	39
2. Síntese de COFs.....	39
2.1 Síntese de COFs do Tipo $\beta$ -cetoenamina de Base TFP.....	40
2.1.1 Síntese de COFs Funcionalizados de Base TpBd-COF.....	44
2.1.2 Síntese de TpBd(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF – Funcionalização Pós-Sintética .....	49
2.2 Síntese de COFs do Tipo Diazo .....	50
Capítulo 3 .....	55
3. Caracterização de COFs.....	55
3.1 Espectroscopia de Infravermelho .....	55

3.2 Termogravimetria .....	59
3.3 Porosimetria .....	62
3.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento .....	63
3.5 Titulação e determinação de pK <sub>a</sub> .....	65
Capítulo 4 .....	67
4. Adsorção de Poluentes e Fármacos.....	67
4.1 Otimização das Condições de Tratamento Pós-Sintético de COFs .....	68
4.2 Adsorção de Diclofenac .....	69
4.2.1 Validação de um Método Analítico para Quantificação de Diclofenac .....	70
4.2.2 Estudos de Adsorção e Remoção de Diclofenac .....	73
4.3 Adsorção de Azul de Metileno .....	77
4.3.1 Efeito da Adsorção de Azul de Metileno na Caracterização dos COFs .....	82
4.4 Adsorção de Alaranjado de Metilo .....	86
Capítulo 5 .....	91
5. Conclusão.....	91
5.1 Síntese e Caracterização de COFs .....	91
5.2 Adsorção de Poluentes e Fármacos.....	93
Capítulo 6 .....	97
6. Experimental .....	97
6.1 Materiais e Equipamento .....	97
6.1.1 Reagentes .....	97
6.1.2 Instrumentação .....	98
6.2 Purificação e Secagem de Solventes.....	99
6.3 Síntese de COFs do tipo β-cetoenamina .....	99
6.4 Caracterização de COFs .....	109
6.5 Adsorção de Poluentes em Meio Aquoso .....	109
Referências .....	111
Anexos.....	121

# Índice de Figuras

Figura 1.1 Esquemática de sólidos (a) cristalino, (b) policristalino e (c) amorfo. ....	2
Figura 1.2 Célula unitária da estrutura MOF-5, adaptado de Sun <i>et al.</i> ....	3
Figura 1.3 Estruturas dos monómeros constituintes de (a) PI-COF-1 e (b) COF-320. ....	6
Figura 1.4 Monómeros (a) TAPM e (b) BDA e (c) estrutura 3D do COF-300. ....	10
Figura 1.5 Estruturas dos monómeros constituintes de (a) COF-42 e (b) Py-Azine COF. ....	11
Figura 1.6 Estrutura do 1,3,5-triformilfloroglucinol. ....	11
Figura 1.7 Estrutura do COF idealizado por Zhao <i>et al.</i> ....	19
Figura 1.8 Estrutura do ILCOF-1. ....	20
Figura 1.9 Estruturas dos vários monómeros usados por El-Mahdy <i>et al.</i> ....	21
Figura 1.10 Diaminas utilizadas na síntese de (a) Cz-COF e (b) Tz-COF. ....	22
Figura 1.11 Estrutura de HOOC-COF com íons $\text{Ca}^{2+}$ coordenados. ....	23
Figura 1.12 Estruturas dos monómeros constituintes de CS-COF-1. ....	24
Figura 1.13 Estrutura do grupo funcional presente em TPB-DMTP-COF-SH. ....	25
Figura 1.14 Estrutura de (a) $\text{TpBd}(\text{CF}_3)_2\text{-COF}$ e (b) ibuprofeno. ....	26
Figura 1.15 Estrutura de $\text{COF-SO}_3\text{H}$ . ....	27
Figura 1.16 Estrutura dos pontos de coordenação metálicos do COF- <i>salen</i> . ....	29
Figura 1.17 Estrutura do centro quiral catalítico de $[(\text{S})\text{-Py}]_x\text{-TPB-DMTP-COF}$ . ....	31
Figura 1.18 Estrutura de COF LZU-190. ....	32
Figura 1.19 Estrutura de IMDEA-COF-1. ....	34
Figura 3.1 Espetros IV de TpPa-COF e dos monómeros TFP e PDA. ....	56
Figura 3.2 Espetros IV de TpPa-COF, TpBd-COF e TpBba-COF. ....	57
Figura 3.3 Espetros IV de COFs de base TpBd-COF funcionalizados e respectivas diaminas. .	58
Figura 3.4 Espetros IV de $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}[100\%]$ e $\text{TpBd}(\text{NH}_2)_2\text{-COF}[100\%]$ . ....	59
Figura 3.5 Termogramas e respectivos dTGs de TpPa-COF, TpBd-COF e TpBba-COF. ....	60
Figura 3.6 Termogramas e respectivos dTGs de TpBd-COF e $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}$ de diferentes frações molares. ....	61
Figura 3.7 Isotérmicas de adsorção e desorção de $\text{N}_2$ por TpBd-COF. ....	62
Figura 3.8 Imagens SEM de (a) TpPa-COF, (b) TpBba-COF e (c) $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}[50\%]$ (x1500). ....	64
Figura 3.9 Titulações de $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%]$ e $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%]$ . ....	65
Figura 4.1: Estrutura do diclofenac (DCF). ....	69
Figura 4.2 Comparação qualitativa de absorção de misturas de DCF, interferente e $\text{HNO}_3$ . ....	71
Figura 4.3 Influência da percentagem de $\text{HNO}_3$ (v/v) na quantificação de DCF (380 nm). ....	72
Figura 4.4 Curva de calibração de DCF na presença de $\text{HNO}_3$ 20% (v/v) (380 nm). ....	73
Figura 4.5 Eficiências percentuais de remoção de DCF (25 °C). ....	74

Figura 4.6 Isotérmicas de adsorção de DCF (25 °C), ajustadas pela equação de Freundlich (tracejado). .....	75
Figura 4.7 Cinéticas de adsorção de DCF (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado). .....	76
Figura 4.8: Estrutura do azul de metileno (MB). .....	77
Figura 4.9 Curva de calibração de soluções aquosas de MB (664 nm). .....	78
Figura 4.10 Eficiências percentuais de remoção de MB (25 °C). .....	79
Figura 4.11 Isotérmicas de adsorção de MB (25 °C), ajustadas pela equação de Langmuir (tracejado). .....	80
Figura 4.12 Cinéticas de adsorção de MB (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado). .....	81
Figura 4.13 Remoção sequencial de MB por parte de TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]. .....	82
Figura 4.14 Espectros IV de MB e TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%] antes e depois de adsorção de MB. .....	83
Figura 4.15 Termogramas e respectivos dTGs de MB e TpPa-COF antes e depois de adsorção de MB. .....	84
Figura 4.16 Imagens SEM de TpPa-COF (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000). .....	85
Figura 4.17 Imagens SEM de TpBba-COF (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000). .....	85
Figura 4.18 Imagens SEM de TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%] (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000). .....	86
Figura 4.19: Estrutura do alaranjado de metilo (MO). .....	87
Figura 4.20 Curva de calibração de soluções aquosas de MO (463 nm). .....	87
Figura 4.21 Eficiências de remoção de MO na presença de vários COFs (25 °C). .....	88
Figura 4.22 Isotérmicas de adsorção de MO (25° C), ajustadas pela equação de Langmuir (tracejado). .....	89
Figura 4.23 Cinéticas de adsorção de MO (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado). .....	89
Figura 5.1 Resumo dos resultados das experiências de eficiência de remoção. ....	94
Figura 5.2 Resumo das capacidades máximas de adsorção calculadas. ....	95

## Índice de Esquemas

Esquema 1.1 .....	7
Esquema 1.2 .....	12
Esquema 1.3 .....	14
Esquema 1.4 .....	18
Esquema 2.1 .....	41
Esquema 2.2 .....	42
Esquema 2.3 .....	42
Esquema 2.4 .....	43
Esquema 2.5 .....	45
Esquema 2.6 .....	46
Esquema 2.7 .....	47
Esquema 2.8 .....	48
Esquema 2.9 .....	50
Esquema 2.10 .....	51
Esquema 2.11 .....	52
Esquema 2.12 .....	53



## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 Exemplos de topologias de COFs 2D. ....	5
Tabela 1.2 Exemplos de monómeros e respectivas subunidades de vários tipos de COFs. ....	9
Tabela 1.3 Exemplos de estratégias de funcionalização pós-sintética de COFs.....	16
Tabela 2.1 Resumo da síntese dos COFs do tipo $\beta$ -cetoenamina de base TFP. ....	44
Tabela 2.2 Resumo da síntese dos COFs funcionalizados de base TpBd-COF. ....	49
Tabela 3.1 Parâmetros obtidos das isotérmicas de N <sub>2</sub> realizadas. ....	63
Tabela 4.1 Parâmetros estatísticos dos testes de recuperação de DCF. ....	73
Tabela 4.2 Parâmetros estatísticos da curva de calibração de DCF.....	74
Tabela 4.3 Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de DCF.....	76
Tabela 4.4 Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MB.....	78
Tabela 4.5 Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de MB. ....	81
Tabela 4.6 Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MO. ....	87
Tabela 4.7 Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de MO.....	90





## Resumo

Os crescentes níveis de poluição das águas e efluentes decorrentes das atividades humana e industrial são um dos maiores problemas da atualidade. Uma das estratégias adotadas pela comunidade científica para a mitigação da degradação das águas consiste em desenvolver materiais capazes de remover eficaz e seletivamente resíduos, poluentes e contaminantes. Os COFs (Estruturas Orgânicas Covalentes) são uma nova classe de materiais poliméricos que combinam uma elevada cristalinidade, área superficial e porosidade com uma elevada resistência térmica e química, tendo, por isso, vindo a ganhar recente interesse em aplicações de adsorção de poluentes em meio aquoso.

Neste projeto foram sintetizados vários COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina, por condensação entre 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP) e várias diaminas de grupo pontual de simetria  $C_2$ , por forma a investigar a influência das características físicas e químicas do material na capacidade de remoção de poluentes. Foram preparados compostos apresentando diferentes porosidades e áreas superficiais (partindo de TFP e 4-fenilenodiamina, benzidina e 4,4'-etilenodianilina), e também com diferentes grupos funcionais na estrutura porosa (utilizando derivados da benzidina contendo grupos nitro e ácido sulfônico como substituintes), por microondas e método convencional, com rendimentos até 96%. Foram ainda sintetizados um COF contendo grupos  $-NH_2$ , por modificação pós-sintética do derivado contendo grupos  $-NO_2$ , e um COF do tipo diazo, por acoplamento entre floroglucinol e o sal de diazônio da benzidina.

A caracterização por espectroscopia FT-IR demonstrou que ocorre a tautomerização da ligação imina a  $\beta$ -cetoenamina nos COFs preparados de base TFP, e que, nos compostos funcionalizados, os grupos funcionais introduzidos se mantêm intactos após a síntese. A análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) revelou que os materiais apresentam diversas regiões de ordenação e aglomerados esféricos, assim como um carácter mesoporoso cuja estrutura é condicionada, em geral, pelo processo de adsorção de poluentes. Na análise termogravimétrica verificou-se que os COFs de base TFP sintetizados apresentam padrões de degradação semelhantes, e que a uma maior percentagem de funcionalização corresponde uma maior estabilidade térmica. As isotérmicas de  $N_2$  realizadas a COFs de base TFP sugerem que existe uma relação inversa entre a área superficial BET e o tamanho da diamina utilizada na síntese do composto. Verificou-se também que o diâmetro médio dos poros aumenta em função do tamanho da diamina utilizada; no entanto, o composto TpBba-COF, preparado a partir de TFP e 4,4'-etilenodianilina, revelou poros de apenas 9,05 nm de diâmetro médio, apesar de possuir a diamina de maior dimensão de entre as amostras; isto pode ser explicado pela liberdade conformacional acrescida que a diamina introduz ao composto, devido às ligações  $-CH_2CH_2-$  que possui na sua estrutura, demonstrando o papel relevante que a

rigidez dos monómeros desempenha na estrutura tridimensional do polímero. As titulações realizadas aos COFs contendo grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  demonstraram que o composto  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%]$ , preparado a partir de TFP e uma mistura de benzidina e ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico (numa relação molar 1:1), apresentava uma percentagem mássica da diamina funcionalizada inferior à prevista teoricamente, confirmando que houve seletividade no processo de síntese a favor da benzidina, que é mais nucleofílica e estericamente menos impedida.

Os COFs de base TFP sintetizados foram testados na adsorção de poluentes catiónicos (azul de metileno) e aniónicos (diclofenac e alaranjado de metilo). Os resultados demonstraram que os COFs apresentaram uma boa capacidade de adsorção de azul de metileno, sendo os materiais contendo grupos funcionais  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{SO}_3\text{H}$  os mais eficazes, confirmando que existe seletividade no processo. O composto  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%]$ , preparado a partir de TFP e ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico (2:3) apresentou uma capacidade de remoção mássica de  $96,02 \pm 0,94 \%$  (4,0 mg de COF em solução de azul de metileno 20 ppm, 10 mL) e uma capacidade máxima de adsorção de  $166 \pm 13 \text{ mg g}^{-1}$ . A adsorção dos poluentes aniónicos foi relativamente mais reduzida e diminuiu, em geral, com o aumento da percentagem de grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $-\text{NO}_2$  introduzidos nas estruturas do COF. As isotérmicas realizadas foram concordantes com os modelos de sorção de Freundlich e Langmuir, não se verificando, no geral, predominância de um dos ajustes. As cinéticas de adsorção foram tendencialmente de segunda ordem, confirmando a existência de uma reação química no processo de sorção.

Em resumo, os resultados permitem confirmar a influência da funcionalização seletiva dos COFs em processos de adsorção e permitem antever o potencial desta nova classe de materiais na captação e remoção eficaz e direcionada de compostos e poluentes em meio aquoso.

## Abstract

The increasing pollution levels in water and effluents due to human and industrial activities are one of the greatest concerns of modern times. One of the strategies adopted by the scientific community to mitigate water degradation consists in the development of materials that are capable of selectively and efficiently removing pollutants and contaminants. COFs (Covalent Organic Frameworks) are a new class of polymer materials combining high crystallinity, surface area and porosity with high thermal and chemical stability, that have recently been showing promising results in adsorption of pollutants in aqueous solution.

In this project, several  $\beta$ -ketoenamine type COFs have been synthesized, by reacting 1,3,5-triformylphloroglucinol (TFP) with different diamines of  $C_2$  point group symmetry, in order to evaluate the influence of the adsorbent's physical and chemical properties in its adsorption capacity towards pollutants. Several compounds showing different porosities and surface areas (starting from TFP and 4-phenylenediamine, benzidine and 4,4'-ethylenediamine), as well as different functional groups (using benzidine derivatives containing nitro and sulfonic acid groups as substituents) have been prepared, by microwave and conventional methods, with yields as high as 96%. Additionally, an  $-NH_2$  group containing COF has been synthesized, through post-synthetic modification of an  $-NO_2$  group bearing analogue, as well as a diazo type COF, by and azo coupling reaction between phloroglucinol and benzidine diazonium salt.

FT-IR analysis confirmed imine to  $\beta$ -ketoenamine bond tautomerization occurred for all TFP based COFs. It also showed post-synthesis functional group integrity for all functionalized COFs. Scanning electron microscopy (SEM) analysis showed that the materials have varying types of morphology including spherical conglomerates, as well as an overall mesoporous structure that is affected by the adsorption process. Thermogravimetric analysis (TGA) revealed all TFP based COFs had similar degradation patterns, and that a higher degree of functionalization results in higher thermal stability.  $N_2$  sorption isotherms suggest an inverse correlation between the COF's BET surface area and the size of the diamine employed in its synthesis. It also revealed that the average pore diameter increased as the diamine's size increased; however, TpBba-COF sample, prepared from TFP and 4,4'-ethylenediamine, showed average pore diameter of only 9,05 nm, despite having the lengthiest diamine from all analyzed samples; this can be attributed to the increased conformational freedom introduced in the solid by the diamine monomer, due to the  $-CH_2CH_2-$  bonds, thereby revealing the role of monomer rigidity in the polymer's tridimensional structure and integrity.

Titration to COFs containing  $-SO_3H$  groups showed TpBd( $SO_3H$ )<sub>2</sub>-COF[50%], prepared by reaction between TFP and a benzidine/4,4'-diamine-[1,1'-biphenyl]-2,2'-disulfonic acid mixture (1:1), to have a mass percentage of functionalized diamine that was lower than

theoretically predicted, which confirmed selectivity towards benzidine (which is more nucleophilic and less sterically hindered) during synthesis.

Synthesized TFP based COFs were tested in the adsorption of cationic (methylene blue) and anionic (diclofenac and methyl orange) pollutants. The results showed the COFs displayed a good overall methylene blue capture from aqueous solution, the solids containing  $\text{NO}_2$  and  $\text{SO}_3\text{H}$  groups being the most efficient, which confirmed selectivity in the adsorption process.  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%]$ , prepared from TFP and 4,4'-diamine-[1,1'-biphenyl]-2,2'-disulfonic acid (2:3), showed a mass removal percentage of  $96,02 \pm 0,94\%$  (4,0 mg of COF in 10 mL MB 20 ppm solution) and a maximum adsorption capacity of  $166 \pm 13 \text{ mg g}^{-1}$ . The adsorption of anionic pollutants was less effective and decreased, in general, with the increase of  $\text{SO}_3\text{H}$  and  $\text{NO}_2$  group percentages. The measured isotherms were in accordance, overall, with both the Freundlich and Langmuir sorption equations. Sorption kinetics were generally better adjusted according to the second order rate equation, confirming the existence of surface chemical reaction interactions in the adsorption process.

In conclusion, the results confirm the influence of selective, customized COF functionalization in adsorption processes and clearly show the potential of this new class of materials in the efficient and selective capture and removal of pollutants and compounds in aqueous solution.

# Abreviaturas e Nomenclatura

AIBN	Azobis-isobutironitrilo
Bba	4,4'-Etilenodianilina
Bd	Benzidina
Bd(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,3'-Bis(trifluorometil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina
Bd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2,2'-Dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina
Bd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	Ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico
BDA	Tereftalaldeído
BDA(OCH <sub>2</sub> CCH)	2,5-Bis(prop-2-in-1-iloxi)tereftalaldeído
BDA(OMe)	2,5-Dimetoxitereftalaldeído
BDA(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	Ácido 2,5-diformilbenzeno-1,4-dissulfónico
BDBA	Ácido diborónico
BDC	1,4-Benzenodicarboxilato
BPDA	4,4'-Bifenildicarbaldeído
CMP	Polímero Microporoso Conjugado ( <i>Conjugated Microporous Polymer</i> )
COF	Estrutura Orgânica Covalente ( <i>Covalent Organic Framework</i> )
CR	Vermelho Congo ( <i>Congo Red</i> )
DAHQ	2,5-Diaminohidroquinona
DCB	1,4-Dicianobenzeno
DCF	Diclofenac
DCM	Diclorometano
DETH	2,5-Dietoxitereftalo-hidrazida
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
DRX	Difração de Raio-X
en	Etilenodiamina
hcb	Topologia hexagonal ( <i>honeycomb</i> )
HHTP	2,3,6,7,10,11-Hexa-hidroxitrifenileno
HMTA	Hexametilenotetramina
IC	Índigo-carmim (Indigo Carmine)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
IV	Espetroscopia de Infravermelho
MB	Azul de Metileno ( <i>Methylene Blue</i> )
MO	Alaranjado de Metilo ( <i>Methyl Orange</i> )
MOF	Estrutura Organometálica ( <i>Metal Organic Framework</i> )
OG	Alaranjado G ( <i>Orange G</i> )
PAF	Estrutura Aromática Porosa ( <i>Porous Aromatic Framework</i> )
PDA	4-Fenilenodiamina

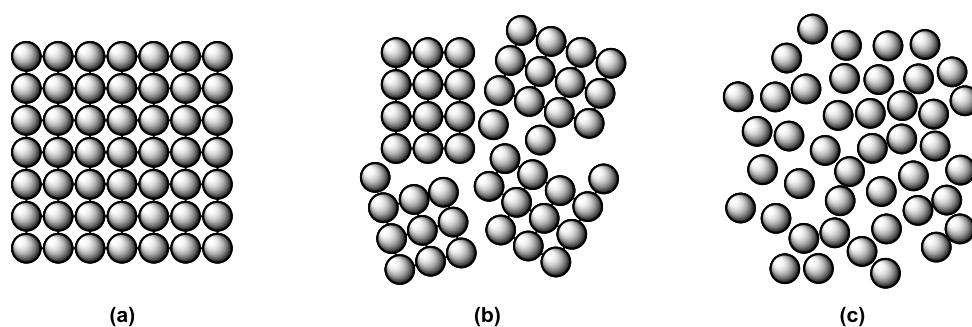
PDA(COO <sup>-</sup> )	Ácido 2,5-diaminobenzóico
PFC	Composto Perfluorado ( <i>Perfluorinated Compound</i> )
Pg	Floroglucinol
PgBd-COF	[(Pg) <sub>2</sub> (Bd) <sub>3</sub> ] <sub>azo</sub>
PIM	Polímero com Microporosidade Intrínseca ( <i>Polymer with Intrinsic Microporosity</i> )
PMDA	Dianidrido piromelítico
POP	Polímero Orgânico Poroso ( <i>Porous Organic Polymer</i> )
PyDA	1,6-Pirenodiamina
RhB	Rodamina B ( <i>Rhodamine B</i> )
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
salen	2,2'-((1 <i>E</i> ,1' <i>E</i> )-(Etano-1,2-diilbis(azanililideno))bis(metanililideno))difenol
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
sql	Topologia tetragonal ( <i>square net lattice</i> )
TADDOL	( $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha$ -Tetrasil-1,3-dioxolano-4,5-dimetanol)
TAPB	1,3,5-Tris(4-aminofenil)benzeno
TAPM	Tetrakis(4-aminofenil)metano
TAPT	1,3,5-Tris(4-aminofenil)triazina
TBB	1,3,5-Tribromobenzeno
TBHFPB	1,3,5-Tris(3'- <i>tert</i> -butil-4'-hidroxi-5'-formilfenil)benzeno
TBPM	Tetra(4-di-hidroxiborilfenil)metano
TFA	Ácido trifluoroacético
TFB	1,3,5-Triformilbenzeno
TFP	1,3,5-Triformilfloroglucinol
TFPPy	1,3,5,8-Tetrakis(4-formilfenil)pireno
THF	Tetrahidrofurano
THPB	1,3,5-Tris(4-hidroxifenil)benzeno
TPA	Tris(4-aminofenil)amina
TpBba-COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bba) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
TpBd(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
TpBd-COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
TpPa-COF	[(TFP) <sub>2</sub> (PDA) <sub>3</sub> ] <sub><math>\beta</math>-cetoenamina</sub>
VOC	Composto Orgânico Volátil ( <i>Volatile Organic Compound</i> )

# Capítulo 1

## 1. Introdução

### 1.1 Cristalinidade e Química Reticular

A cristalinidade define o grau de ordenação e estrutura de um composto, e é um dos parâmetros fundamentais para a caracterização da matéria no estado sólido. A IUPAC define cristalinidade como a existência de ordem tridimensional ao nível das dimensões atômicas<sup>1</sup>. Num sólido, todos os constituintes estão ligados por forças atrativas fortes (sejam elas ligações covalentes, iônicas, metálicas ou apenas por interações intermoleculares), estando assim confinados a uma posição relativamente fixa e estática na sua estrutura. Quando o sólido é cristalino, os átomos dessa estrutura estão dispostos de forma ordenada e regular a nível microscópico, formando uma rede que se repete e distende nas três dimensões. Num sólido amorfo, os constituintes estão dispostos de forma aleatória, sem ordem definida. Quando um sólido é composto por vários domínios cristalinos distintos (denominados cristalitos), o composto designa-se por policristalino (Figura 1.1).



**Figura 1.1** Esquemática de sólidos (a) cristalino, (b) policristalino e (c) amorfo.

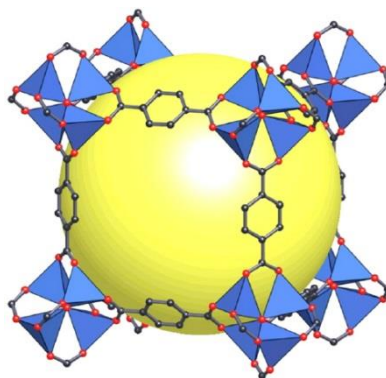
O grau de cristalinidade influencia intrinsecamente as propriedades físicas e químicas de um sólido, tais como a dureza, resistência mecânica, densidade, porosidade, pontos de transição de fase ou estabilidade química, razões pelas quais é importante ter em conta o controle deste parâmetro aquando da preparação de novos materiais. Regra geral, é muito difícil obter materiais cristalinos (no sentido mais rigoroso da definição de cristalinidade, como no caso de sólidos iónicos ou estruturas extremamente ordenadas, como o diamante) partindo de monómeros de base carbono<sup>2-4</sup>. As propriedades inerentes dos compostos de partida, aliadas às condições convencionais das reações tradicionais de polimerização, tendem a favorecer a formação de materiais essencialmente densos e amorfos, que poderão conter, na melhor das hipóteses, regiões esporádicas de pseudo-ordenação.

A química reticular é uma área de investigação recente, na química orgânica e na ciência dos materiais, que procura desenvolver a síntese racional de novos compostos orgânicos, promovendo o crescimento controlado e a formação de estruturas cristalinas, definidas e regulares<sup>5</sup>. Yaghi *et al.* definem a química reticular como o processo de formação de ligações químicas fortes entre blocos de construção estrategicamente definidos para obtenção de estruturas porosas cristalinas<sup>5,6</sup>. A partir da escolha inteligente *a priori* de blocos de construção adequados, e da criação de subunidades de propriedades geométricas específicas (também denominados unidades secundárias de construção), é possível obter um sólido final com uma estrutura regular predeterminada, com propriedades eventualmente relevantes em termos de aplicações tecnológicas e industriais<sup>7</sup>.

Um dos resultados da aplicação da química reticular foi o surgimento de uma nova classe de materiais, as estruturas metalo-orgânicas (MOFs, *Metal Organic Frameworks*). Estes novos materiais, pertencentes à família dos polímeros de coordenação, consistem na coordenação entre iões metálicos (ou *clusters*) e ligandos orgânicos multifuncionais, capazes de formar subunidades que se repetem a uma, duas ou três dimensões<sup>5</sup>. Num MOF, os metais funcionam como pontos de coordenação, e os ligandos orgânicos, cujas estruturas são geralmente rígidas e espacialmente bem definidas, ao coordenarem com os metais, dão origem à estrutura reticulada tridimensional<sup>8</sup>.



A primeira estrutura MOF sintetizada, designada MOF-5, foi construída a partir da coordenação de átomos de zinco com ligandos dicarboxilato<sup>9</sup>. Nesta estrutura, o ponto de ligação consiste num *cluster* de  $Zn_4(O)O_{12}C_6$ , na qual um átomo de oxigénio se encontra compreendido entre quatro átomos de  $Zn^{2+}$ , que por sua vez estão rodeados pelos seis grupos  $COO^-$  correspondentes aos seis ligandos DBC (1,4-benzenodicarboxilato). Como o ligando é simétrico e bifuncional, cada um deles está coordenado com dois átomos de zinco de *clusters* adjacentes, resultando numa estrutura cúbica regular e permanente<sup>9</sup> (Figura 1.2).



**Figura 1.2** Célula unitária da estrutura MOF-5, adaptado de Sun *et al.*

Os MOFs são descritos como materiais cristalinos, rígidos, altamente estáveis e altamente porosos<sup>10</sup>. Dependendo dos ligandos utilizados e das estruturas tridimensionais projetadas, é possível controlar a estrutura cristalina e o formato dos poros para aplicações específicas e direcionadas, como adsorção e purificação de gases, armazenamento de energia ou catálise heterogénea<sup>9,11</sup>. A IUPAC, de resto, define um MOF como uma rede de coordenação contendo ligandos orgânicos com potenciais lacunas<sup>12</sup>, evidenciando desde logo uma das características mais valorizadas destes materiais: a sua porosidade. Desde que foi reportada a primeira síntese bem-sucedida de um MOF, em 1999<sup>9</sup>, têm sido levados a cabo esforços no sentido de sintetizar MOFs que apresentem propriedades cada vez mais vantajosas para novas soluções.

## 1.2 COFs – Estruturas Orgânicas Covalentes


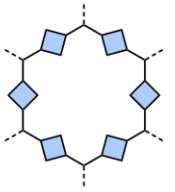


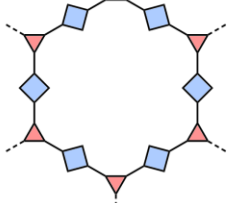


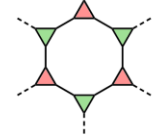


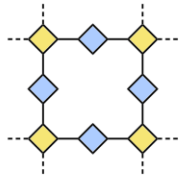


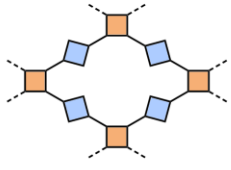


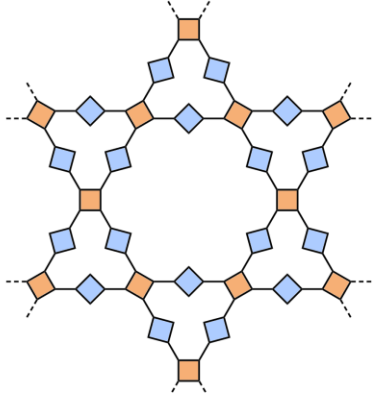
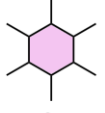

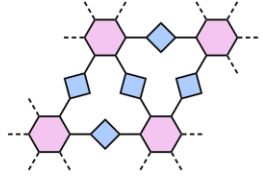
Para além dos MOFs, o surgimento e desenvolvimento da química reticular deu origem a uma outra classe de materiais, os COFs. Ao contrário dos MOFs, que são de carácter híbrido por natureza, integrando na estrutura elementos orgânicos e inorgânicos, os COFs, ou

estruturas orgânicas covalentes (do inglês *Covalent Organic Frameworks*) são integralmente orgânicos, constituídos essencialmente por elementos leves da tabela periódica (H, B, C, N e O). Adicionalmente, enquanto os MOFs são construídos a partir das interações de coordenação entre metais e ligandos, os blocos de construção dos COFs ligam-se covalentemente, formando uma rede cristalina tridimensional comparativamente mais forte e robusta<sup>2,5,6</sup>.

Os COFs têm vindo recentemente a despertar a curiosidade da comunidade científica pelas características invulgares que apresentam e pelo potencial que demonstram na construção de materiais específicos, altamente singulares e com precisão espacial à escala atômica<sup>13</sup>. A direcionalidade e a força de ligação características das ligações covalentes permitem, efetivamente, a formação de estruturas orgânicas com um controlo de estrutura e de cristalinidade sem precedentes no universo da química dos polímeros, resultando em estruturas rígidas, de baixa densidade, altamente estáveis, de elevada resistência térmica e química, e de porosidade permanente e definida. De facto, apesar de ser bastante recente, os COFs, como classe geral de materiais, começam já a apresentar resultados capazes de rivalizar, se não mesmo até ultrapassar, em termos de aplicações, os resultados obtidos por outras estruturas reticuladas e porosas já conhecidas, como é o caso dos zeólitos (pertencentes à classe de estruturas inorgânicas), dos MOFs (estruturas híbridas orgânicas-inorgânicas) ou das várias subclasses de polímeros orgânicos desenvolvidas, como é o caso dos POPs (polímeros orgânicos porosos), PIMs (polímeros de microporosidade intrínseca), CMPs (polímeros microporosos conjugados), PAFs (estruturas porosas aromáticas), entre outros<sup>2,8,13-15</sup>.

A estrutura da rede cristalina final de um COF dependerá da geometria dos blocos estruturais escolhidos. Os blocos estruturais consistem em monómeros multifuncionais, de estrutura bem definida, que se ligam entre si, através de ligações covalentes de maior ou menor reversibilidade, formando estruturas regulares que se repetem em duas ou três dimensões. A condensação de monómeros de diferentes geometrias produz estruturas de topologias distintas, o que resultará em poros de diferentes formatos, distribuições e tamanhos gerais<sup>16</sup> (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 Exemplos de topologias de COFs 2D.

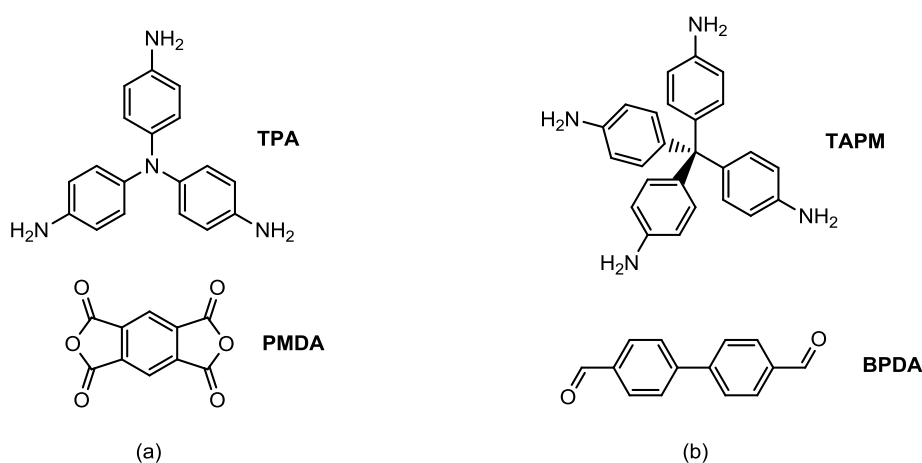
Monómeros	Tipo de Poro	Geometria do Poro	
 $C_2$		Hexagonal	
 $C_3$	 $C_2$		Hexagonal
 $C_3$	 $C_3$		Hexagonal
 $C_4$	 $C_2$		Tetragonal
 $C_2$	 $C_2$		Rômbica
 $C_2$	 $C_2$		Estrela
 $C_6$	 $C_2$		Trigonal

A condensação reticular entre, por exemplo, um monómero trifuncional de geometria trigonal planar (grupo pontual de simetria  $C_3$ ) com um monómero bifuncional de geometria linear (grupo  $C_2$ ), resultará numa rede de poro hexagonal, de topologia hcb (*honeycomb*). Se o monómero trifuncional for substituído por um tetrafuncional, de simetria  $C_4$ , o poro, por sua vez, passará a ser tetragonal, e a rede será de topologia sql (*square lattice*)<sup>16</sup>.

Adicionalmente, os COFs são denominados 2D ou 3D de acordo com a estrutura dimensional da célula unitária da rede cristalina formada. Um COF projetado a partir de blocos de construção planares resultará num cristal cuja topologia pode ser descrita por um esquema bidimensional, designando-se assim o COF por 2D. Um exemplo de um COF 2D é a estrutura PI-COF-1, um COF do tipo imida construído a partir de tris(4-aminofenil)amina (TPA) e dianidrido piromelítico (PMDA)<sup>17</sup> (Figura 1.3). Ambos os blocos de construção são planares, resultando numa célula unitária bidimensional que se estende no plano; a estrutura tridimensional do COF real corresponde ao empacotamento desses planos, por interações intermoleculares dipolares ou, no caso específico de estruturas aromáticas, empacotamento através das orbitais  $\pi$ .

Se, pelo contrário, algum dos monómeros possuir uma estrutura tridimensional, então o COF será designado por 3D. Um exemplo de um COF 3D é a estrutura COF-320, do tipo imina, sintetizada a partir de tetrakis(4-aminofenil)metano (TAPM) e 4,4'-bifenildicarbaldeído (BPDA)<sup>18</sup> (Figura 1.3). O composto TAPM, uma tetramina, contém no seu centro de simetria um carbono de hibridação  $sp^3$ , conferindo-lhe uma geometria tetraédrica e resultando numa célula unitária tridimensional.

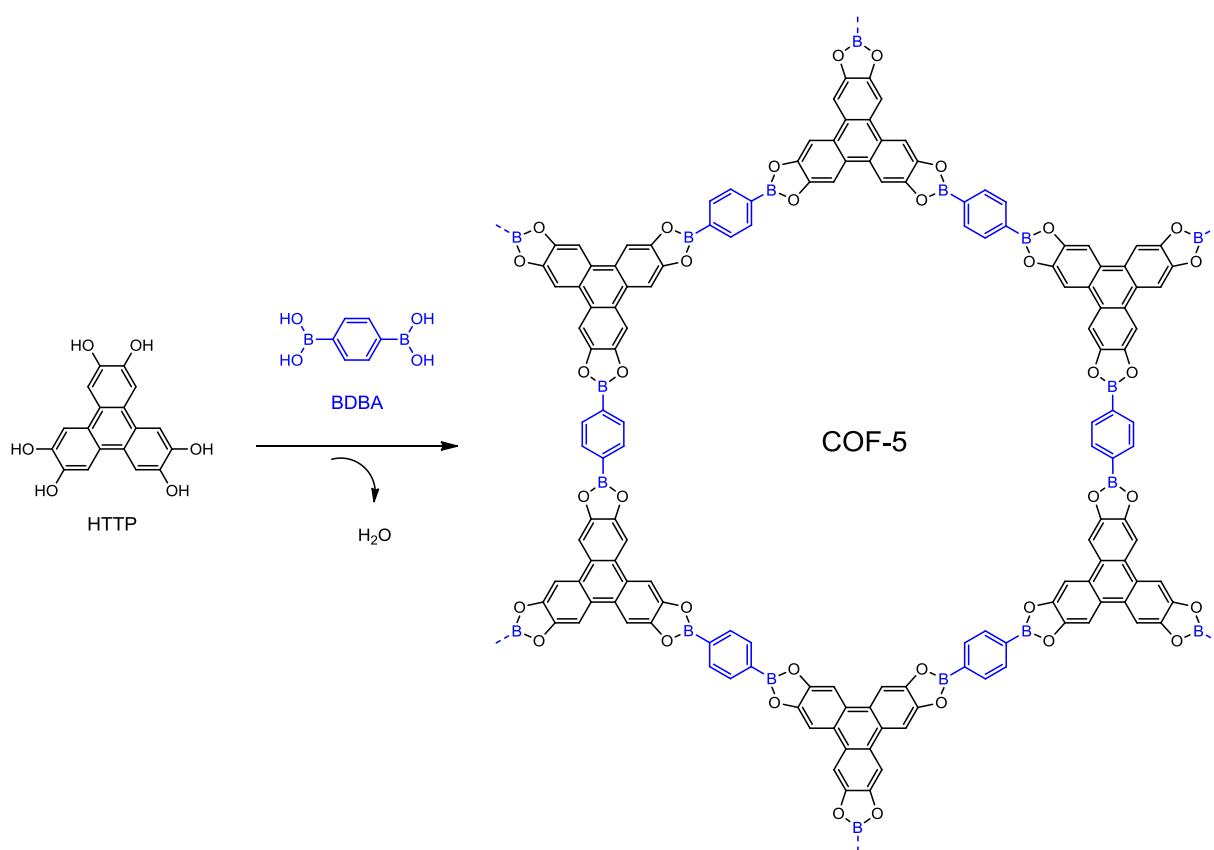
Os COFs do tipo imida e imina são abordados em maior detalhe na Secção 1.3.



**Figura 1.3** Estruturas dos monómeros constituintes de (a) PI-COF-1 e (b) COF-320.

Os dois primeiros COFs reportados na literatura datam de 2005 e foram sintetizados a partir da condensação de monómeros derivados de ácidos borónicos<sup>4</sup>. Um destes, designado

COF-1, foi sintetizado a partir da autocondensação de um único bloco de construção, o ácido diborônico (BDBA). O resultado é uma rede bidimensional de poros hexagonais estabelecida por ligações do tipo boroxina (anel de seis átomos  $B_3O_3$ ), de aproximadamente 1,5 nm de diâmetro<sup>4</sup>. O outro composto, denominado COF-5, foi conseguido por reação entre BDBA e 2,3,6,7,10,11-hexa-hidroxitrifênileno (HHTP), resultando, por reação de desidratação, na formação de ligações éster borônico (Esquema 1.1). Os grupos pontuais de simetria destes compostos de partida ( $C_2$  e  $C_3$ , respectivamente), decorrentes das suas estruturas planares, conferem à estrutura final uma rede cristalina semelhante ao COF-1, de poros permanentes, igualmente hexagonais, mas de aproximadamente 2,7 nm de diâmetro, consequência da maior dimensão dos monómeros. Ambos os COF-1 e COF-5 apresentam, adicionalmente, uma densidade relativamente baixa, uma elevada área superficial e ainda uma estabilidade térmica de até cerca de 600 °C, algo fora do comum para estruturas integralmente orgânicas<sup>4</sup>.



Esquema 1.1

Em termos práticos, porém, é de esperar que a formação de um material amorfo e desordenado seja sempre o resultado final mais provável, no sentido em que é termodinamicamente mais favorável, tendo em conta os pressupostos entrópicos. O “problema da cristalização”, termo cunhado para evidenciar a dificuldade em reunir condições de reação e desenvolver técnicas sintéticas capazes de favorecer a polimerização cristalina, é, por isso, um

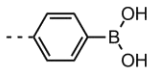
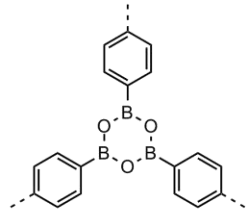
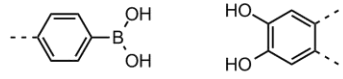
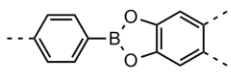
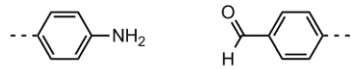
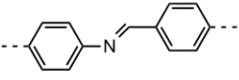
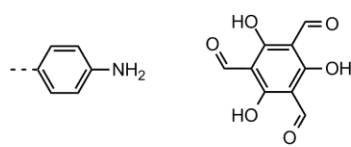
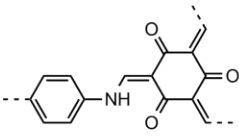
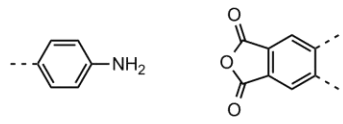
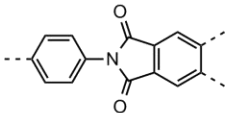
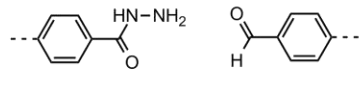
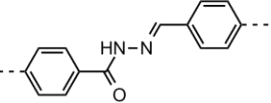

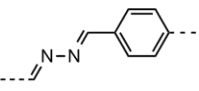
enorme desafio e, atualmente, um dos maiores obstáculos a ultrapassar para a síntese simples e eficiente de COFs<sup>2,4,13</sup>. Sabe-se que o fator determinante que mais contribui para que os COFs possam crescer numa estrutura ordenada e cristalina é a reversibilidade da reação de condensação<sup>19</sup>. No caso do COF-5, a retenção de água no meio de reação é fundamental, permitindo que possa ocorrer a reversão da reação no sentido dos monómeros de partida (neste caso, a reação de hidrólise). Isto permite, por sua vez, que os “erros” conformacionais verificados durante a síntese possam ser gradualmente “corrigidos”, proporcionando assim o crescimento ordenado da rede cristalina. Obter um produto final cristalino passa, por isso, por conseguir estabelecer um equilíbrio eficaz entre o avanço cinético e termodinâmico da reação<sup>19</sup>. Para que isso aconteça, é necessário manter a reação sob condições ideais de reversibilidade, o que implica, geralmente, para reações de síntese convencionais, temperaturas elevadas, ambiente selado e inerte e longos tempos de reação<sup>5,13</sup>.

### 1.3 Síntese de COFs – Blocos de Construção e Propriedades

Para além das reações de autocondensação de ácidos borónicos ou de condensação entre ácidos borónicos e poliálcoois, apresentadas para construir os COF-1 e COF-5, respetivamente, vários outros tipos de ligação química têm vindo a ser desde então explorados para sintetizar novos COFs com novas propriedades e funções. Destacam-se, de entre os quais, os de ligação imina, hidrazona, azina, imida e  $\beta$ -cetoenamina<sup>13</sup> (Tabela 1.2).

Os COFs do tipo imina são obtidos por condensação entre polialdeídos e poliaminas, por libertação de água. São mais estáveis do que as estruturas anteriormente referidas, com base em ésteres borónico, dado que são, regra geral, mais difíceis de hidrolisar, tornando-os por isso relativamente mais estáveis em meio aquoso. Quando os monómeros são aromáticos, a ligação C=N formada resulta, adicionalmente, num material com ressonância eletrónica, com redes extensas de ligações duplas conjugadas, capazes de transportar carga<sup>13</sup>.

**Tabela 1.2** Exemplos de monómeros e respectivas subunidades de vários tipos de COFs.

Monómeros	Subunidade	Tipo de Ligação
		Boroxina
		Éster Borônico
		Imina
		$\beta$ -cetoenamina
		Ímida
		Hidrazona
		Azina

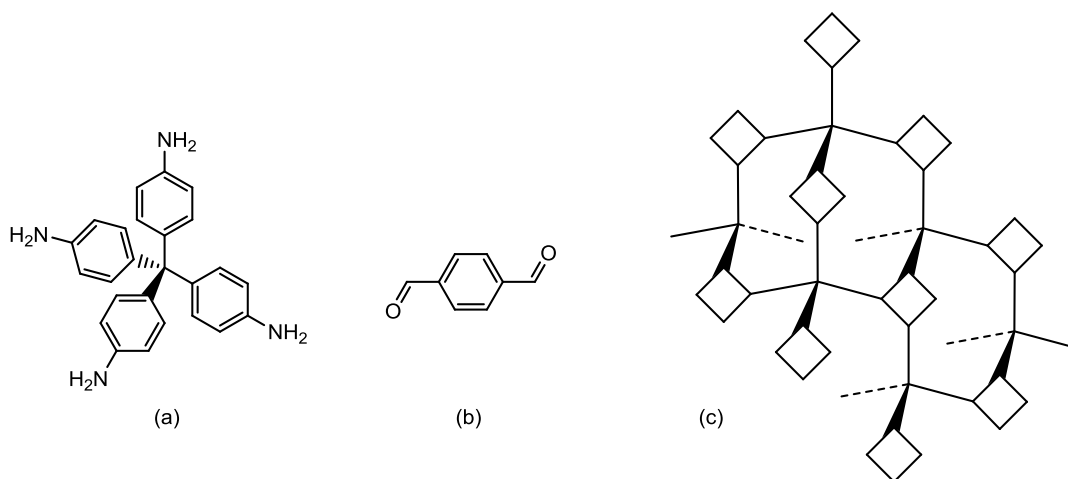
O primeiro COF do tipo imina foi obtido por condensação da tetramina TAPM com tereftalaldeído (BDA), resultando no COF-300<sup>20</sup>. Trata-se de um COF tridimensional, de vértices tetraédricos, de tipologia semelhante à do diamante (Figura 1.4). A estrutura apresenta também outras formas cristalinas que se interpenetram, devido ao longo comprimento da ligação entre os dois vértices de carbono  $sp^3$  da tetramina. O sólido é, à semelhança de outros COFs, insolúvel em água e solventes orgânicos e é extremamente poroso, com poros de 0,72 nm de diâmetro e estabilidade térmica até aos 490 °C<sup>20</sup>.

O primeiro COF do tipo imina bidimensional foi posteriormente sintetizado a partir de 1,3,5-triformilbenzeno (TFB) e 4-fenilenodiamina (PDA). O composto, denominado COF-LZU1<sup>21</sup>, contém poros de 1,8 nm de diâmetro e, na sua forma de estrutura eclipsada, é

especialmente “rico” em azoto, estando cada átomo de N de cada camada à distância de apenas 3,7 Å entre si, o que configura um ambiente favorável à coordenação com metais. Essa propriedade foi aproveitada e o COF-LZU1 tornou-se, assim, a primeira estrutura covalente a ser testada para fins de catálise heterogénea, tendo sido reportadas excelentes percentagens de conversão<sup>21</sup>.

Relativamente ao mecanismo de polimerização, reportou-se recentemente que, ao contrário dos COFs do tipo éster borónico, que polimerizam por crescimento gradual dos cristais iniciais, os COFs contendo grupos imina condensam em vários fragmentos independentes, e isoláveis, que depois agregam para formar estruturas supramoleculares<sup>22</sup>.

Os COFs do tipo imina têm sido, de resto, dos mais requisitados em termos de investigação e exploração de novos materiais, tendo resultado, ao longo da última década, em estruturas covalentes com as mais variadas topologias, geometrias de poros e propriedades químicas<sup>13</sup>.



**Figura 1.4** Monómeros (a) TAPM e (b) BDA e (c) estrutura 3D do COF-300.

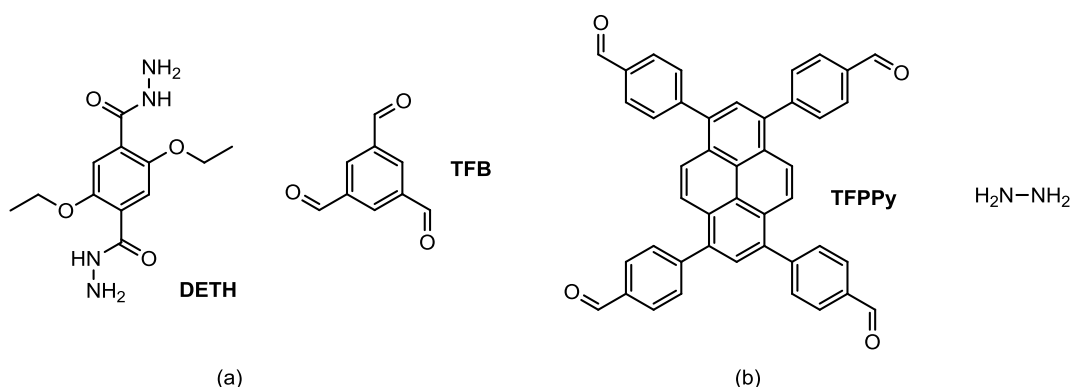
À semelhança dos COFs do tipo imina, os COFs de tipo hidrazona e azina resultam da condensação reversível de aldeídos com hidrazidas e hidrazina, respetivamente.

Em 2011, Uribe-Romo *et al.* reportaram a síntese dos dois primeiros COFs de ligação hidrazona, formados a partir de 2,5-dietoxitereftalo-hidrazida (DETH) e dois trialdeídos trigonais planares de tamanhos diferentes<sup>23</sup>. Um desses compostos, o COF-42, sintetizado entre DETH e TFB (Figura 1.5), apresenta estabilidade térmica até 280 °C. O facto de a reversibilidade da reação de hidrazonas ser particularmente dependente do pH faz com que o passo de cristalização possa ser controlado por condições sintéticas dinâmicas<sup>5</sup>. Devido à maior dimensão dos blocos de construção, o COF-42 apresenta poros de 2,8 nm e uma área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) de 720 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Os grupos etoxilo introduzidos pré-



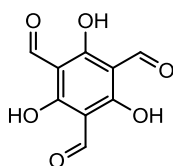
síntese na hidrazida conferem, adicionalmente, um ambiente químico intraporo capaz de promover pontes de hidrogénio dinâmicas<sup>23</sup>.

Os COFs do tipo azina são formados por condensação entre polialdeídos e hidrazina. A primeira estrutura deste tipo reportada pela literatura, designada por Py-Azine COF, utilizou 1,3,6,8-tetrakis(4-formilfenil)pireno (TFPPy) como bloco de construção complementar à hidrazina, um tetraldeído tetragonal planar  $C_2$  conhecido pela geometria rômbrica que confere à estrutura cristalina<sup>24</sup> (Figura 1.5). O facto de a hidrazina ser uma molécula muito pouco volumosa comparada com o aldeído TFPPy faz com que o empacotamento entre as camadas 2D seja favorável, resultando numa estrutura especialmente rígida e cristalina. Entre outras aplicações, reporta-se o potencial da fluorescência das ligações azina como sensor químico para a deteção de compostos em solução<sup>24</sup>.



**Figura 1.5** Estruturas dos monómeros constituintes de (a) COF-42 e (b) Py-Azine COF.

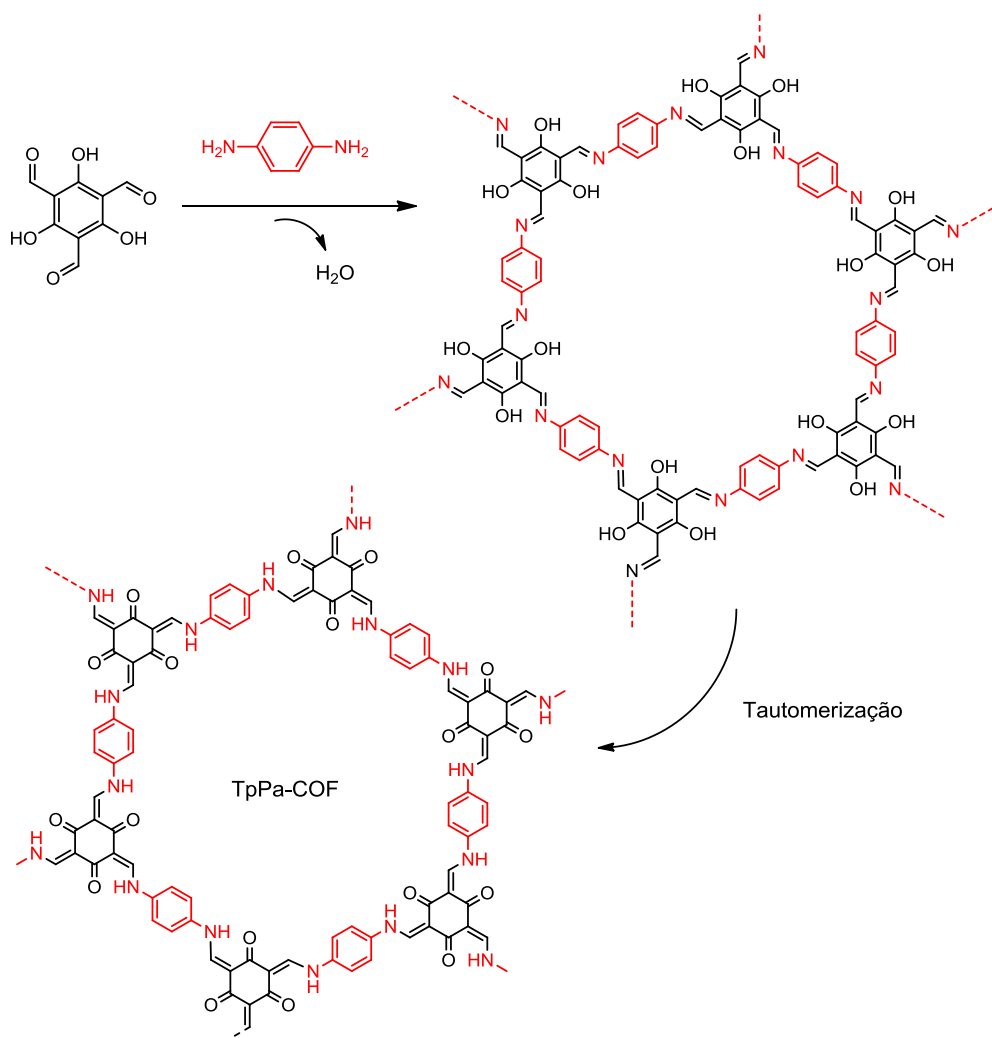
Os COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina são um caso particular de estrutura, no sentido em que, ao contrário dos anteriores, o processo de cristalização ocorre em dois passos diferentes. O primeiro passo consiste na formação de uma ligação imina  $C=N$  entre o aldeído e a amina, uma reação reversível. O segundo passo é irreversível, e consiste numa tautomerização ceto-enólica, transformando a imina numa enamina<sup>13</sup>. A tautomerização ocorre quando o aldeído utilizado como bloco de construção possui um grupo hidroxilo em posição adjacente ao grupo formilo (ou seja, ligado ao carbono- $\beta$ ). Um exemplo é o 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP), um trialdeído amplamente utilizado neste tipo de reações (Figura 1.6).



**Figura 1.6** Estrutura do 1,3,5-triformilfloroglucinol.

No passo de tautomerização, ocorre uma migração de próton do grupo OH para o átomo de azoto, resultando na formação de um grupo carbonilo e de uma ligação dupla C=C (Esquema 1.2). Como se trata de uma reação irreversível, os COFs deste tipo são especialmente resistentes quimicamente, mantendo a integridade estrutural mesmo nos ambientes mais drásticos de pH<sup>5</sup>. No entanto, são materiais tipicamente menos cristalinos do que os seus equivalentes na forma imina, devido à impossibilidade de haver correções conformacionais na rede uma vez ocorrida a tautomerização<sup>13</sup>.

O primeiro COF do tipo β-cetoenamina, denominado TpPa-COF, foi sintetizado a partir da condensação de TFP com 4-fenilenodiamina, seguido por tautomerização irreversível à forma ceto<sup>25</sup> (Esquema 1.2). Para além de uma estrutura cristalina regular, este material apresenta uma elevada resistência química, não apresentando sinais de degradação quando imerso numa solução HCl 9 M ou em água em ebulição<sup>25</sup>.



Esquema 1.2

## 1.4 Grupos Substituintes e Modificações Pós-Sintéticas de COFs

Para além das questões relativas à cristalização e ao favorecimento de uma síntese reticulada e cristalina, é fundamental ter em atenção as características dos poros que serão formados, isto é, as propriedades físicas e químicas que irão apresentar e conferir ao sólido final. Dado que as aplicações para as quais os COFs estão a ser direcionados implicam, invariavelmente, a interação de moléculas ou outros compostos externos com as paredes e superfícies internas dos poros e das regiões interporo, é importante que sejam conhecidas e controladas características importantes como estrutura e ambiente químico dos poros.

O tamanho e estrutura geral dos poros está diretamente correlacionado com o tamanho, geometria e estrutura dos blocos de construção<sup>5</sup>. O ambiente químico depende das propriedades intrínsecas dos átomos que constituem esses blocos de construção, assim como das interações que são capazes de fazer com as moléculas que se encontram nos poros. Para controlar o ambiente químico, e adaptá-lo às condições que se pretendem, uma solução evidente consiste em introduzir grupos substituintes nos blocos de construção.

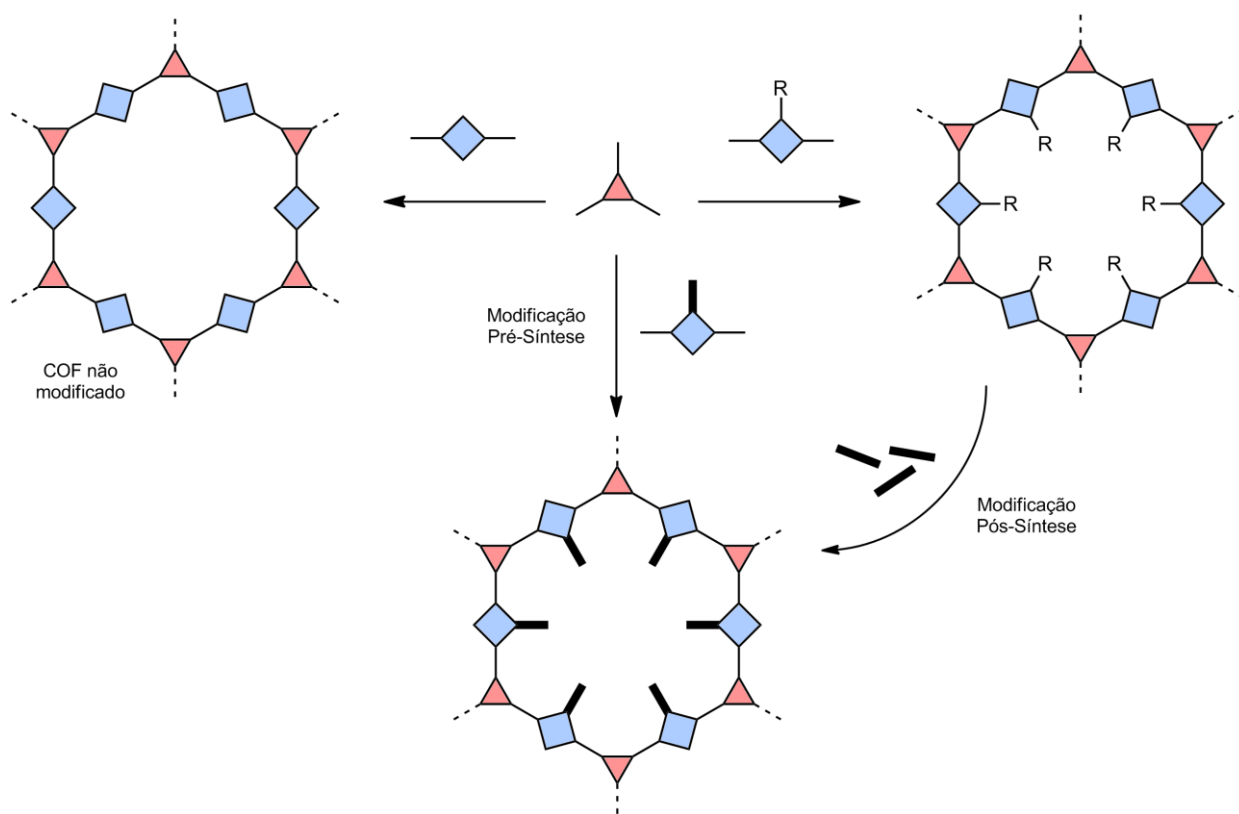
As modificações na estrutura química do COF podem ser introduzidas pré-síntese, pós-síntese ou *in situ*<sup>5</sup> (Esquema 1.3). Modificações pré-sintéticas consistem em dotar o COF de pontos funcionais antes de sintetizar o material, introduzindo, nomeadamente, grupos funcionais ou iões metálicos nos monómeros de partida. Para tal, é necessário projetar racionalmente a estrutura pretendida e garantir que os poros formados permitem acomodar adequadamente os novos grupos funcionais, sem alterar a estrutura geral e a geometria do COF. Uma das possíveis desvantagens desta estratégia é o facto de ser necessário garantir que os novos grupos adicionados são estáveis nas condições de síntese e que não interferem com a cristalização adequada do COF. Este compromisso é, por vezes, difícil de conjugar e pode, eventualmente, tornar a reação inviável.

Modificações *in situ* correspondem, geralmente, à utilização de substratos que interagem com o COF e interferem diretamente no processo de cristalização<sup>5</sup>. Têm sido utilizados, nesse sentido, vários substratos poliméricos e nanopartículas inorgânicas que, ao serem introduzidas no meio de reação do COF, permitem que este cresça em torno delas, enclausurando-as na sua estrutura e formando um material compósito.

Uma das vantagens inerentes aos COFs, relativamente a outras classes de polímeros orgânicos, é o facto de também permitirem a funcionalização da rede cristalina mesmo após a síntese e formação do sólido<sup>5</sup>. Nas estruturas poliméricas não porosas, reações pós-sintéticas são dificultadas pela fraca acessibilidade dos solventes e reagentes aos locais reativos, e pelos reduzidos processos de transporte de massa<sup>16</sup>. No caso dos COFs, pelo contrário, as

extensas redes porosas e elevadas áreas superficiais internas permitem acesso privilegiado de solvente e reagentes a toda a estrutura do sólido, viabilizando funcionalizações pós-síntese e tornando esta classe de materiais significativamente mais versátil em termos de aplicações<sup>5,13,16</sup>.

Para proceder a uma funcionalização covalente pós-sintética, o primeiro passo é introduzir pontos reativos, na estrutura dos blocos de construção relevantes, que não interfiram nos próprios processos de polimerização e cristalização, mas que possam ser posteriormente acedidos por reagentes na fase pós-síntese (Esquema 1.3). Para isso, é necessário projetar racionalmente a estrutura do COF e garantir que não há incompatibilidades em termos do tamanho do poro e das dimensões dos novos grupos funcionais introduzidos. Além disso, é importante garantir que o COF sintetizado é suficientemente estável nas condições pós-sintéticas de reação, correndo o risco de ocorrer degradação química do material (COFs de base boroxina ou éster borónico, por exemplo, são especialmente suscetíveis a hidrólise). Por último, é fundamental projetar uma reação preferencialmente de elevado rendimento, favorável e que resulte na produção mínima de compostos secundários e resíduos, uma vez que não é possível separar o produto do mesmo modo como se procede habitualmente em reações homogêneas<sup>16</sup>.



Esquema 1.3

Sintetizado o COF, o passo final consiste na sua funcionalização, que ocorre na forma de reação heterogênea, uma vez que a estrutura já se encontra no estado sólido. Esta invulgar capacidade de funcionalização pós-sintética faz com que os COFs sejam por vezes designados simultaneamente como produtos e reagentes de partida para síntese orgânica<sup>16,19</sup>.

Uma das estratégias frequentemente utilizadas para funcionalização pós-sintética de COFs são as reações *click* catalisadas por cobre (I)<sup>5,16</sup>. São utilizados monómeros de partida contendo grupos alquinilo, que não reagem durante o processo de cristalização mas ficam disponíveis no interior dos poros para uma reação posterior. O tratamento do COF com uma azida orgânica na presença de cobre (I) resulta numa reação de cicloadição, que consiste na formação de um anel heterocíclico de cinco membros, que contém o grupo funcional pretendido (Tabela 1.3). As reações *click*, para além de serem realizadas em condições suaves e resultarem geralmente em bons rendimentos, permitem a introdução de uma gama variada de grupos substituintes, como grupos etilo, acetato, hidroxilo, ácido carboxílico ou amina, o que as torna uma boa solução para funcionalização pós-sintética<sup>5</sup>.

Uma outra estratégia de introdução pós-sintética, por exemplo, de grupos COOH consiste em reações de abertura de anel com anidrido succínico<sup>5,16</sup>. Para tal, são utilizados monómeros que contenham grupos hidroxilo na sua estrutura. Após a síntese, o COF é tratado com anidrido succínico, que é atacado pelos grupos OH, promovendo a abertura do anel e resultando na formação de uma ligação éster e num ácido carboxílico (Tabela 1.3). A presença de grupos ácidos interfere no equilíbrio das reações de cristalização do COF, motivo que torna a funcionalização pós-sintética ainda mais relevante.

A introdução de grupos amina nas paredes dos COFs também tem sido explorada para variadas aplicações. A presença desses grupos durante a síntese interfere, no entanto, na formação de COFs, nomeadamente do tipo imina ou  $\beta$ -cetoenamina, distorcendo a geometria cristalina. Por esse motivo, é necessário recorrer a estratégias pós-sintéticas. Uma estratégia explorada passa pela introdução pré-sintética de grupos nitro nos monómeros de partida, e reduzi-los a grupos amina com catálise metálica<sup>5</sup> (Tabela 1.3). O tratamento do COF com cloreto de estanho (II) permite a fácil obtenção de grupos amina que poderão ser também pontos reativos para passos pós-sintéticos posteriores.

Para além dos referidos, uma grande variedade de estratégias tem vindo a ser explorada, partindo de diferentes pontos reativos, por forma a introduzir grupos como éter, tiol, amida, amidoxima ou amina quaternária<sup>16</sup> (Tabela 1.3).

**Tabela 1.3** Exemplos de estratégias de funcionalização pós-sintética de COFs.

Ponto Reativo	Reagente	Grupo Funcional	Ponto Reativo	Reagente	Grupo Funcional
	$R-C\equiv C$			$H_2N-OH$	
	$R-N_3$			$NaOH$	
				$R-SH$	
	$R-Br$			$PPh_3$	
	$SnCl_2$			 $NMe_3$	

Para além da introdução de novos grupos funcionais, também podem ser feitas modificações estruturais nas paredes do COF para alterar o ambiente químico dos poros. Estas estratégias são úteis nas situações em que a síntese de um COF com um determinado tipo de ligação é pouco viável ou dificultada por condições diversas; a síntese de um COF análogo com um tipo diferente de ligação, seguido da conversão química dessas ligações, pode ser uma solução capaz de contornar o problema. COFs do tipo imina, por exemplo, podem ser convertidos a COFs do tipo amida por oxidação pós-sintética com clorito de sódio e 2-metilbut-2-eno, numa solução de dioxano e ácido acético; do tipo tiazole por tratamento com enxofre; ou do tipo benzoxazole, por tratamento com 2,5-diamino-hidroquinona na presença de água, DMF e oxigénio molecular<sup>5,16,26</sup>.

## 1.5 Aplicações de COFs

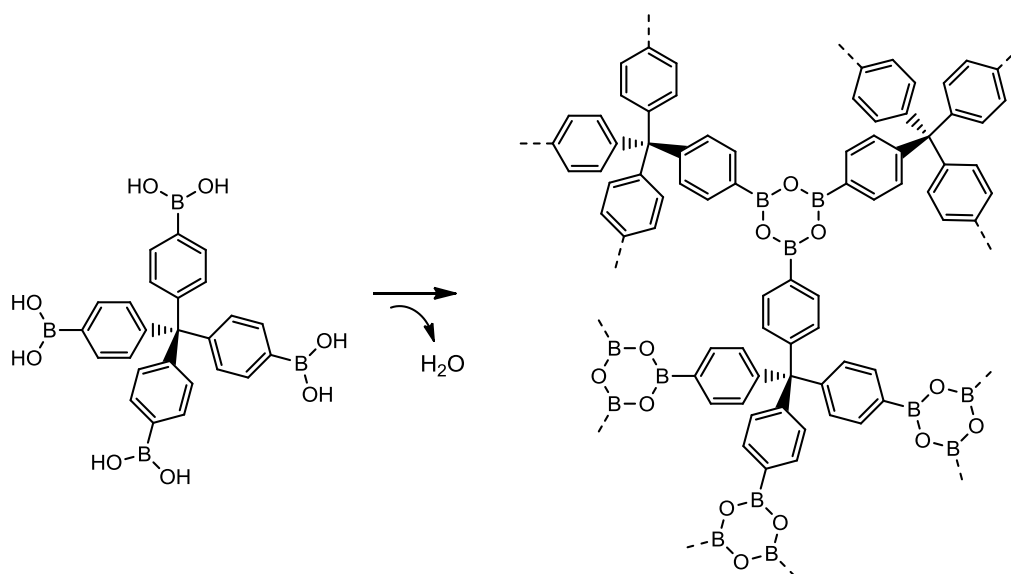
Os COFs, em geral, combinam um conjunto de propriedades físicas e químicas que são únicas entre as classes de estruturas orgânicas porosas: elevada cristalinidade, elevada área superficial, poros de tamanho e ambiente químico modificáveis, elevada estabilidade em vários tipos de solventes, e ainda uma enorme estabilidade térmica e física<sup>5,19</sup>. Para além disso, a facilidade com que é possível manipular todas as características do material, desde o tamanho dos poros à sua composição e interações específicas a nível interatómico, torna-os extremamente versáteis e adaptáveis a vários tipos de funções. Por estes motivos, estes materiais são vistos como muito promissores para desenvolvimento e aplicação nos mais variados ramos científicos, tecnológicos e industriais. De facto, em apenas pouco mais de uma década decorrida desde a síntese dos primeiros COFs, é possível descobrir na literatura já uma vasta quantidade de COFs novos sintetizados ou modificados para aplicações tão diversas como separação e armazenamento de gases, catálise heterogénea, sensores químicos, libertação controlada de fármacos, extração seletiva de compostos para quantificação analítica, processos de troca-iónica, fotocondutividade, armazenamento de energia, condução de prótons ou adsorção de pesticidas e contaminantes para remediação de águas residuais e atmosfera<sup>5,8,13,19</sup>.

### 1.5.1 Adsorção de Gases

O armazenamento de gases foi uma das potenciais aplicações inicialmente projetadas para os COFs, em grande parte devido à baixa densidade destes materiais, devido ao elevado índice de porosidade e ao facto de serem compostos essencialmente por elementos leves, que lhes conferem uma capacidade de adsorção gravimétrica acrescida<sup>5,19</sup>. Deste modo, ao longo da última década têm vindo a ser produzidas várias pesquisas no sentido da implementação de COFs como armazenadores de gases relevantes em termos tecnológicos e ambientais, como hidrogénio, dióxido de carbono, metano ou amoníaco.

O hidrogénio é uma fonte de energia limpa, e uma potencial alternativa aos atuais combustíveis fósseis: não é poluente, o seu processo de obtenção não é ambientalmente intrusivo e o resultado da sua combustão é a libertação de água. No entanto, a sua elevada instabilidade e perigosidade, mesmo em condições controladas, tornam-no, para já, uma alternativa energética pouco viável para distribuição em larga escala. Um dos maiores desafios passa, assim, por encontrar materiais estáveis, resistentes e com boa capacidade de adsorção capazes de armazenar hidrogénio de uma forma mais compacta, segura, eficiente e reversível. De entre os potenciais materiais destacam-se os COFs como uma das classes de estruturas mais promissoras<sup>27</sup>.

Alguns dos primeiros COFs sintetizados foram testados na adsorção de hidrogénio, entre outros gases, e foram analisadas as influências das estruturas dos poros e da rede cristalina na capacidade de adsorção<sup>28-30</sup> (mais detalhes sobre sorção e fenómenos de superfície na Secção 1.6). Constatou-se que os COFs tridimensionais, que comparativamente apresentam uma área superficial e volume livre superiores aos bidimensionais de estruturas semelhantes, são geralmente melhores adsorventes, o que fora previsto anteriormente por estudos de simulação computacional<sup>31</sup>. No caso do COF-102, uma estrutura 3D à base da autocondensação de tetra(4-di-hidroxiborilfenil)metano (TBPM) (Esquema 1.4), verificou-se uma capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> de 77 mg g<sup>-1</sup>, a 35 bar e 77 K, valor que rivaliza com os melhores resultados em alta pressão obtidos por MOFs e outras estruturas porosas, e que se enquadra com as metas de adsorção de H<sub>2</sub> previstas para implementação e construção de células de combustível viáveis<sup>28,29</sup>.



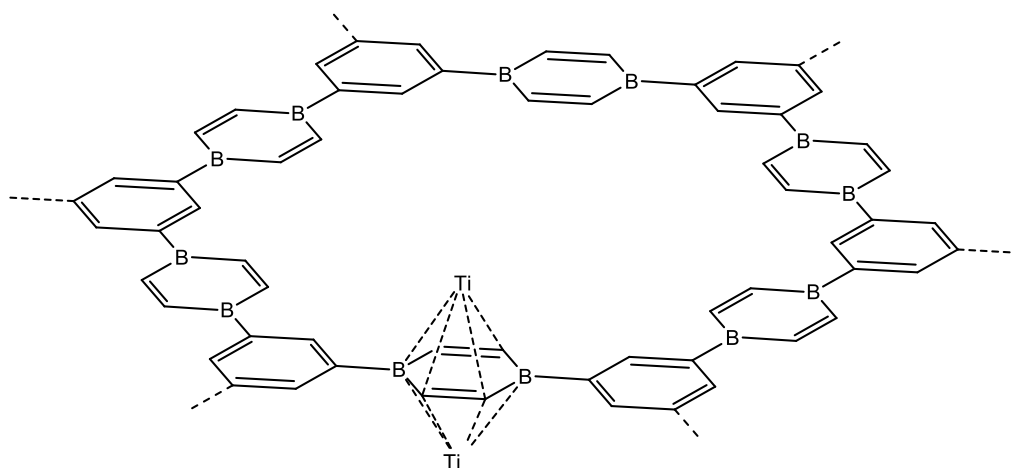
Esquema 1.4

Desde então têm surgido diversos estudos, inicialmente a nível de simulação computacional, no sentido de descobrir COFs de estruturas capazes de adsorver hidrogénio com boa eficiência. Foram feitas simulações Monte Carlo e DFT, a vários níveis de teoria quântica, por forma a estudar e prever as interações entre moléculas de hidrogénio e COFs sintetizados por diferentes tipos de ligação e contendo poros de tamanhos diferentes<sup>32,33</sup>, assim como COFs de estruturas bidimensionais<sup>34</sup> e tridimensionais<sup>35,36</sup>, tendo-se concluído, para as condições de temperatura e pressão geralmente estudadas, que o fator que mais contribui para a eficiência de adsorção é a área superficial e o tamanho do poro, ao passo que as interações específicas H<sub>2</sub>-COF, assim como as respetivas energias e calor de adsorção, adquirem um papel de menor relevância<sup>32</sup>. De entre os trabalhos citados, reportam-se valores



de adsorção gravimétrica teórica de  $H_2$  que chegam a atingir, para pressões de 100 bar,  $386 \text{ mg g}^{-1}$  a  $77 \text{ K}^{35}$  e  $58.1 \text{ mg g}^{-1}$  a  $298 \text{ K}^{36}$ , valor que quase iguala a atual meta estabelecida de  $60 \text{ mg g}^{-1}$  (6 wt%) para aplicações práticas de adsorção à temperatura ambiente, e dá grandes perspectivas para o potencial uso futuro destes materiais.

Foram simuladas também experiências de adsorção com COFs impregnados com íons metálicos, sobretudo lítio<sup>37-39</sup>, mas também sódio e potássio<sup>40</sup> e metais de transição<sup>41</sup>. Verificou-se que as interações entre metais como o lítio, retido nos poros do COF, e o hidrogénio são favoráveis e levam a capacidades de adsorção várias vezes superiores às registadas para o mesmo COF não-metalado, nas mesmas condições de pressão e temperatura. Reportam-se, a 100 bar e à temperatura ambiente, capacidades de adsorção de  $68.4 \text{ mg g}^{-1}$  para o COF-105 (estrutura 3D formada pela condensação entre TBPM e HHTP) dopado com lítio<sup>39</sup> e  $70.1 \text{ mg g}^{-1}$  para um COF hipotético contendo anéis  $C_6$  e  $B_2C_4$  em torno dos quais são inseridos íons escândio e titânio<sup>41</sup> (Figura 1.7).



**Figura 1.7** Estrutura do COF idealizado por Zhao *et al.*

De igual modo, foram realizados modelos para adsorção de um COF (neste caso o COF-320<sup>42</sup>) funcionalizado com variados grupos substituintes na sua estrutura aromática, como grupos hidroxilo, cloreto, metilo ou amina. Este último permite estabelecer interações significativamente mais fortes com o gás, resultando num aumento da capacidade de adsorção em cerca de 35% comparativamente ao COF não-funcionalizado. Daqui conclui-se que a introdução de grupos substituintes relevantes é uma estratégia interessante para aumentar o desempenho dos COFs na adsorção de hidrogénio e outros gases<sup>42</sup>.

De forma análoga, foram realizados estudos para adsorção de dióxido de carbono por parte de COFs. A acumulação descontrolada de  $CO_2$  na atmosfera devido a emissões industriais e urbanas é um dos maiores problemas ambientais da atualidade, sendo uma das principais causas de fenómenos como a acidificação excessiva dos oceanos ou o efeito de

estufa e conseqüente aquecimento global. É de extrema relevância, por isso, encontrar materiais práticos e baratos para a captação seletiva e remoção e eliminação eficientes de CO<sub>2</sub> da atmosfera<sup>43-45</sup>.

Desde cedo foi estabelecido que há uma correlação direta entre a área superficial interna do COF e a sua eficiência na captação de gases, entre os quais o dióxido de carbono<sup>28,45</sup>. Furukawa *et al.*, nos seus trabalhos pioneiros na área, mediram a capacidade de adsorção de vários COFs do tipo éster borônico e boroxina, tendo registado, de entre os melhores resultados, valores que atingiram 1180 mg g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> adsorvido para o COF-102 (ligação boroxina, área superficial BET 3620 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), a 298 K e 55 bar, valores que igualam e ultrapassam vários materiais atualmente utilizados comercialmente<sup>28</sup>. Os resultados promissores encontrados para COFs derivados de ácidos borônicos levaram à investigação de estruturas formadas por ligações covalentes mais estáveis quimicamente, como imina, azina, triazina ou β-cetoenamina. Reporta-se, de entre os vários exemplos encontrados na literatura<sup>43-49</sup>, o ILCOF-1, COF imina de estrutura 2D sintetizado a partir de TFPPy e 1,4-fenilenodiamina (Figura 1.8), de área superficial BET de 2723 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e capacidade de adsorção de 1289 mg g<sup>-1</sup> (298 K, 40 bar)<sup>30</sup>.

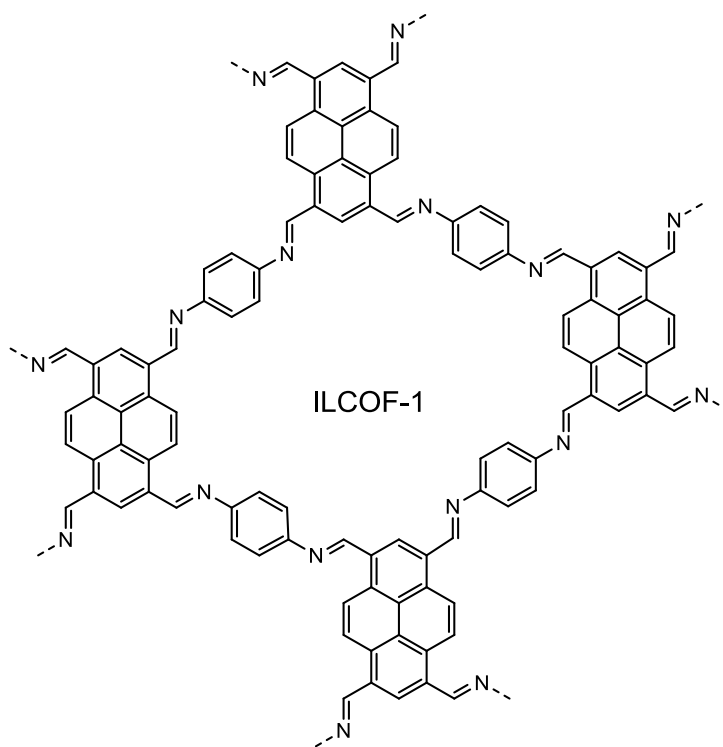
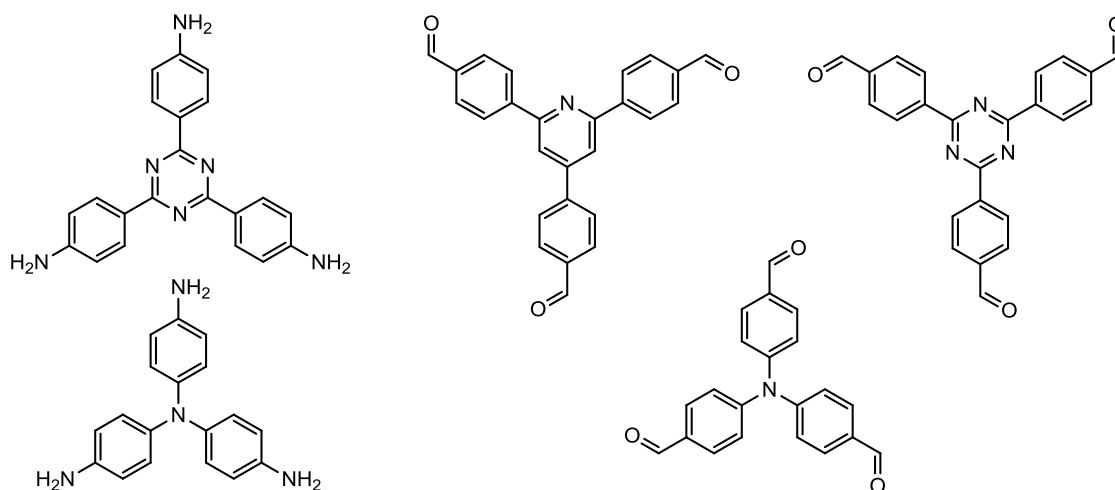


Figura 1.8 Estrutura do ILCOF-1.

Sabe-se que o dióxido de carbono estabelece interações relativamente favoráveis com moléculas e estruturas contendo azoto, como por exemplo aminas, razão pela qual são

utilizadas atualmente estruturas porosas poliamínicas para sequestro de CO<sub>2</sub> a nível industrial<sup>45</sup>. Construir COFs ricos em azoto pode ser, assim, uma estratégia interessante a desenvolver para esta aplicação.

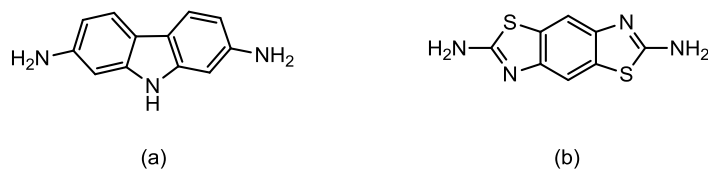
EI-Mahdy *et al.* testaram a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> por parte de vários COFs 2D do tipo imina sintetizados a partir de blocos de construção, trialdeídos e triaminas, contendo átomos de azoto em anéis aromáticos heterocíclicos<sup>50</sup> (Figura 1.9). Dos resultados obtidos concluiu-se que a planaridade dos monómeros tem consequências diretas, não só na cristalinidade, como também na respetiva área superficial interna dos poros. Relativamente aos testes com dióxido de carbono, verificou-se que a presença de átomos de azoto aumenta significativamente a capacidade de adsorção do COF. De entre as estruturas estudadas para comparação, os maiores valores de adsorção gravimétrica foram obtidos pelos COFs contendo os átomos de azoto de caráter mais nucleofílico, nas posições mais acessíveis, e com menor impedimento estérico na superfície dos poros<sup>50</sup>.



**Figura 1.9** Estruturas dos vários monómeros usados por EI-Mahdy *et al.*

Experiências subsequentes, com monómeros ricos em azoto mas também outros átomos capazes de interagir positivamente com CO<sub>2</sub>, foram levadas a cabo, com resultados satisfatórios. An *et al.* reportam a síntese e a adsorção de CO<sub>2</sub> por parte de COFs bidimensionais resultantes de reações entre trialdeídos e diaminas contendo grupos carbazole e benzobistiazole<sup>51</sup> (Figura 1.10). As estruturas, denominadas Cz-COF e Tz-COF, contêm heteroátomos de azoto e enxofre cujos pares de eletrões não-ligantes interagem com as moléculas de dióxido de carbono, promovendo a sua adesão na superfície dos poros. À temperatura e pressão ambientes, o Cz-COF e Tz-COF apresentam uma capacidade de adsorção, respetivamente, de 110 mg g<sup>-1</sup> e 154 mg g<sup>-1</sup>, para além de uma razoável reciclabilidade e seletividade de CO<sub>2</sub> relativamente a N<sub>2</sub>, o que corresponde a excelentes e promissores resultados relativamente a outras classes de materiais adsorventes<sup>51</sup>.

Outros COFs contendo grupos heterocíclicos como triazina<sup>52,53</sup>, carbazole<sup>54,55</sup> ou tiadiazole<sup>56</sup>, assim como COFs contendo pontos reativos para funcionalização pós-síntese<sup>57,58</sup> são alguns dos muitos exemplos que são recentemente reportados na adsorção de CO<sub>2</sub>, dando bons indícios do potencial destas estruturas para este tipo de aplicações.



**Figura 1.10** Diaminas utilizadas na síntese de (a) Cz-COF e (b) Tz-COF.

Os COFs também têm sido estudados na adsorção de outros gases ambiental ou tecnologicamente relevantes como o amoníaco. O amoníaco é um gás tóxico, corrosivo e nocivo para a saúde humana, razões pelas quais é imperativo filtrá-lo e removê-lo eficazmente da atmosfera, assim como desenvolver materiais capazes de armazenar eficientemente e em segurança para aplicações industriais.

Doonan *et al.* reportaram a excelente capacidade de adsorção de NH<sub>3</sub> por parte do COF-10, estrutura do tipo éster borónico obtido por condensação entre HHTP e BPDA<sup>59</sup>. Os átomos de boro contidos na estrutura atuam como ácido de Lewis, promovendo interações com a molécula de NH<sub>3</sub> e facilitando a sua adsorção. Foram reportados resultados que atingem os 255 mg g<sup>-1</sup>, o que configura um valor superior aos obtidos por outros materiais utilizados comercialmente<sup>59</sup>. Yang *et al.* prepararam também uma nova estrutura, designada HOOC-COF, sintetizado a partir de TFP e ácido 2,5-diaminobenzóico, PDA(COO<sup>-</sup>), no qual foram posteriormente inseridos metais em estado de oxidação (II): Sr (II), Ca (II) e Mn (II)<sup>60</sup>. A diamina PDA(COO<sup>-</sup>), devido aos grupos funcionais carboxilato que apresenta na sua estrutura, permite criar poros capazes de coordenar com os metais (Figura 1.11), criando-se assim pontos de coordenação para adsorver moléculas de amoníaco<sup>60</sup>.

Devido às suas propriedades, os COFs demonstram, de resto, uma boa capacidade de adsorção para uma grande variedade de gases, reportando-se resultados promissores, para além dos referidos, na captação de outros gases como metano<sup>61-64</sup> ou dióxido de enxofre<sup>65</sup>.

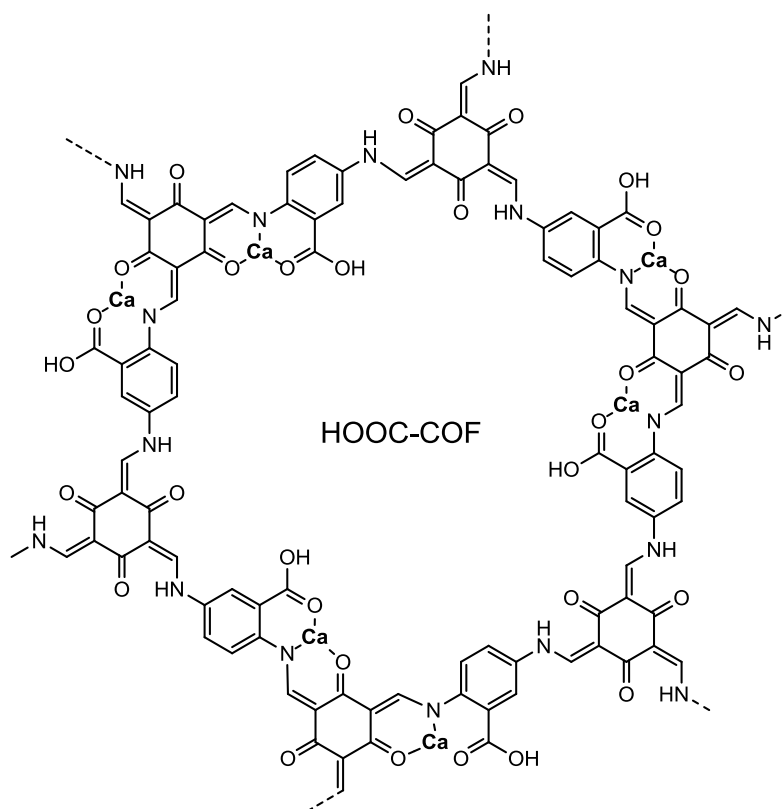


Figura 1.11 Estrutura de HOOC-COF com íons  $\text{Ca}^{2+}$  coordenados.

### 1.5.2 Adsorção de Poluentes em Meio Aquoso

À semelhança de compostos gasosos, os COFs têm sido recentemente investigados para aplicações de adsorção de moléculas em meio aquoso. A poluição decorrente da atividade humana e produções industriais e agrícolas é um dos maiores problemas ambientais a enfrentar na atualidade, e seguramente um dos maiores desafios para a preservação das águas e dos solos<sup>66</sup>. Dos compostos geralmente presentes em águas contaminadas destacam-se algumas classes de compostos orgânicos emergentes como os compostos orgânicos voláteis (VOCs) ou os compostos perfluorados (PFCs). Outros poluentes orgânicos como os aditivos alimentares, biotoxinas, corantes, pesticidas agrícolas, e derivados orgânicos de produtos cosméticos, higiênicos ou farmacêuticos também se encontram consistentemente em águas contaminadas, assim como substâncias inorgânicas, das quais se destacam os metais pesados, como crômio, cádmio, níquel ou mercúrio, não-metals como halogenetos, cianetos ou nitratos e ainda radionuclídeos<sup>26</sup>. A grande parte destes compostos têm efeitos nocivos para a saúde humana, biodiversidade e ecossistemas, mesmo em baixas concentrações, razão pela qual é urgente encontrar soluções eficientes, simples e baratas para removê-los e tratá-los<sup>26,66,67</sup>. Atualmente são empregues, para remoção ou degradação de contaminantes de efluentes, variadas técnicas e processos, incluindo coagulação, floculação, sedimentação, cloração, processos avançados de oxidação, degradação foto e eletroquímica, osmose

inversa, adsorção e filtração<sup>26</sup>. Os COFs têm vindo recentemente a ganhar algum destaque para aplicações de adsorção e remoção de poluentes de águas devido às suas propriedades intrínsecas de estabilidade química, porosidade permanente e versatilidade na construção. Têm surgido, assim, vários estudos de implementação de COFs na adsorção deste tipo de substâncias, em amostras de água residuais reais e sintéticas.

A adsorção de corantes modelo por parte de COFs tem apresentado resultados bastante encorajadores. Em 2017 Zhu *et al.* reportaram a preparação de CS-COF-1, uma estrutura 2D do tipo imida à base de 1,3,5-tris(4-aminofenil)triazina (TAPT) e PMDA (Figura 1.12), que apresenta uma capacidade de adsorção de azul de metileno (MB), um corante industrial catiónico, de  $1691 \text{ mg g}^{-1}$ , valor que supera todos os resultados até então reportados para materiais porosos<sup>68</sup>. O COF apresenta poros de aproximadamente 3,3 nm de diâmetro, suficientemente grandes para acomodar as moléculas de MB (de dimensões 1,34 nm x 0,5 nm x 0,42 nm). Em contraste, um outro COF sintetizado, de propriedades químicas semelhantes mas poros mais pequenos, apresentou uma capacidade de adsorção muito mais reduzida, deixando evidente a importância do tamanho do poro na eficiência de captação<sup>68</sup>.

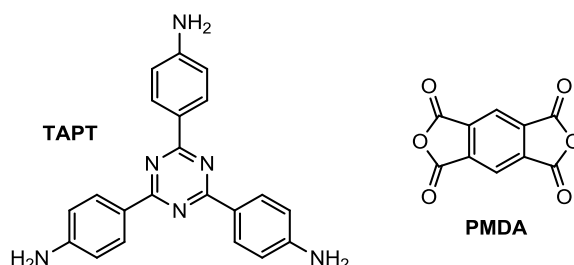


Figura 1.12 Estruturas dos monómeros constituintes de CS-COF-1.

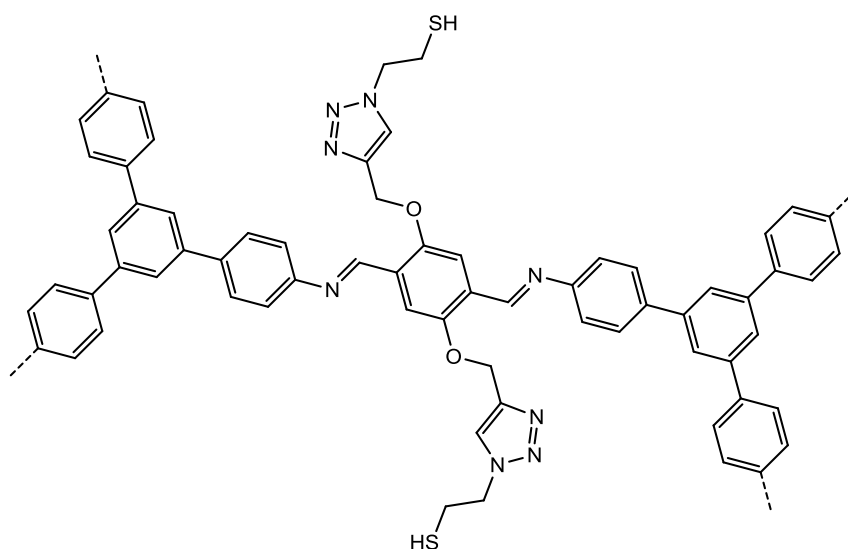
Em 2019 Zhang *et al.* testaram o potencial de remoção de Rodamina B (RhB), um corante fluorescente, por parte de PAF-111, uma estrutura 2D formada por ligações C-C a partir de TBPM e 1,3,5-tribromobenzeno, por reação de acoplamento Suzuki-Miyaura. Neste estudo é reportada uma capacidade de adsorção de  $1666 \text{ mg g}^{-1}$ , novamente um dos valores mais elevados observados para materiais adsorventes<sup>69</sup>. De entre as várias estruturas sintetizadas, o PAF-111 apresenta a área superficial BET mais elevada ( $857 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), evidenciando a importância deste parâmetro na capacidade de remoção.

Apesar de relativamente recente, já foram reportados vários outros estudos de adsorção de outros corantes, provenientes das indústrias alimentar, do papel, tintas e têxtil, como vermelho congó (CR), alaranjado de metilo (MO), alaranjado G (OG), índigo-carmim (IC), entre outros. Foram preparados, nesse sentido, COFs policatiónicos para adsorção de corantes aniónicos, com excelentes capacidades de adsorção e reciclabilidade<sup>70,71</sup>, e ainda COFs funcionalizados com grupos atratores de eletrões para adsorção de corantes

catiônicos<sup>72</sup> e impregnados de íons metálicos para adsorção através de interações de coordenação metal-corante<sup>73</sup>. Do mesmo modo, têm vindo a ser feitos avanços no sentido de criar materiais compósitos entre COFs e outras estruturas para formação de membranas porosas e resistentes. São reportadas estratégias para sintetizar eficazmente COFs na superfície de polímeros orgânicos como poliacrilonitrilo<sup>74</sup>, polidopamina<sup>75</sup>, poliamidas<sup>76</sup> ou poli(1,1-difluoroeteno)<sup>77</sup>, ou de materiais inorgânicos como alumina<sup>78</sup>.

A adsorção de íons por parte de estruturas COF também tem sido alvo de estudo recente, sobretudo para remoção de metais tóxicos, provenientes de setores industriais mais poluentes. São reportadas, por exemplo, experiências de adsorção de mercúrio (II) por parte de COFs funcionalizados com grupos tiol<sup>79,80</sup> e tiometilo<sup>81</sup>. Destaca-se, de entre os vários, o material denominado TPB-DMTP-COF-SH, obtido por condensação entre 1,3,5-tris(4-aminofenil)benzeno (TAPB) e uma mistura controlada de 2,5-dimetoxitereftalaldeído, BDA(OMe), e 2,5-bis(prop-2-in-1-iloxi)tereftalaldeído, BDA(CH<sub>2</sub>CCH). Este último monómero apresenta grupos C≡C que, por reação pós-sintética com 1,2-bis(azidoetil)dissulfureto, produzem um novo grupo funcional na estrutura porosa (Figura 1.13). Em contacto com soluções contendo mercúrio (II), este COF apresenta capacidades de remoção que chegam a atingir 4350 mg g<sup>-1</sup>, valor que supera todos os adsorventes reportados até à data<sup>80</sup>.

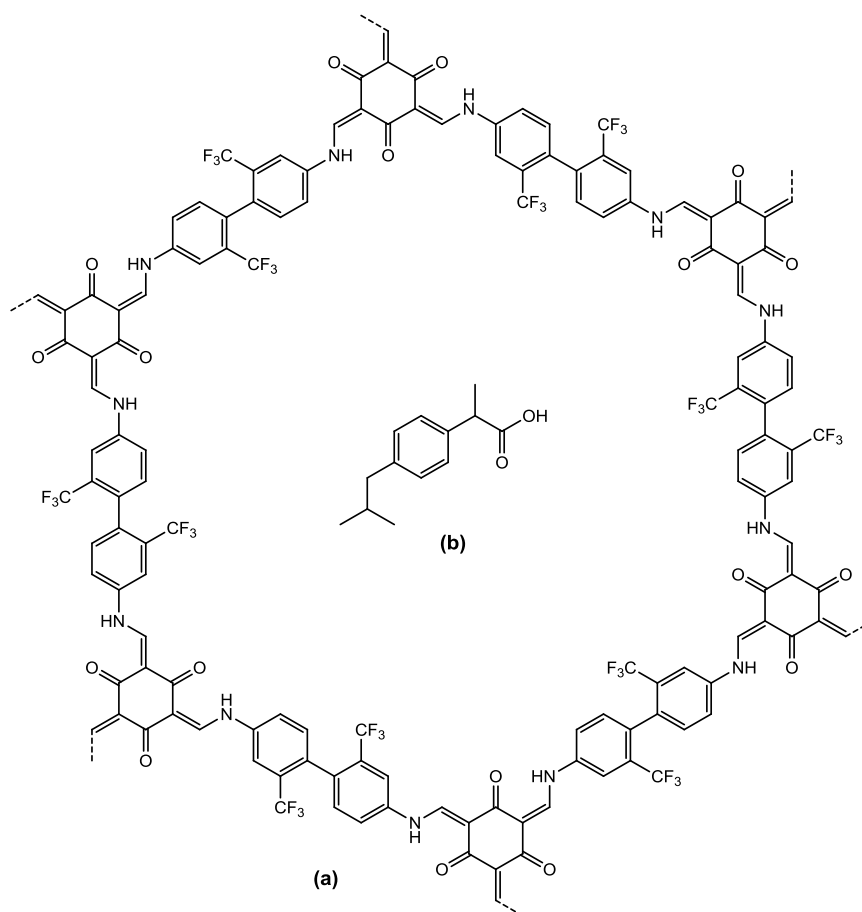
Também foram testadas as capacidades de adsorção de outros metais pesados perigosos frequentemente encontrados em efluentes residuais industriais, como cádmio (II)<sup>82,83</sup>, crómio (VI)<sup>84</sup>, cobre (II)<sup>85</sup> ou chumbo (II)<sup>86</sup>, assim como ouro<sup>87</sup>, lantanídeos<sup>88</sup>, entre outros<sup>89-92</sup>, por parte de COFs funcionalizados com grupos substituintes específicos para a interação favorável com cada um desses adsorvatos.



**Figura 1.13** Estrutura do grupo funcional presente em TPB-DMTP-COF-SH.

Uma outra grande ameaça à preservação das águas e efluentes são os compostos orgânicos provenientes de atividade agrícola como inseticidas e pesticidas, ou de outras indústrias especializadas como as da cosmética, higiene ou limpeza. De entre os mais preocupantes destacam-se os compostos halogenados, especialmente nocivos para a saúde humana e ambiente. Com efeito, os COFs foram recentemente testados para adsorção de compostos polifluorados<sup>93</sup>, policlorados<sup>94</sup> ou polibromados<sup>95</sup>, apresentando bons parâmetros de seletividade e especificidade.

De modo análogo, os fármacos constituem também um risco cada vez maior à preservação da qualidade das águas e ambiente. O uso generalizado de medicamentos a nível global tem vindo a resultar num preocupante aumento das concentrações de fármacos ou subprodutos de metabolismo em efluentes, pelo que é urgente desenvolver formas capazes de removê-los eficazmente. Recentemente, Mellah *et al.* testaram as capacidades de um COF do tipo  $\beta$ -cetoenamina (Figura 1.14) na remoção de fármacos comuns como ibuprofeno, diclofenac, acetaminofeno e ampicilina<sup>96</sup>.



**Figura 1.14** Estrutura de (a) TpBd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-COF e (b) ibuprofeno.



A estrutura, denominada TpBd(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-COF, foi sintetizada a partir de TFP e 3,3'-bis(trifluorometil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, um derivado fluorado da benzidina. Os grupos substituintes CF<sub>3</sub> (atratores de elétrons) introduzidos na estrutura aromática conferem uma afinidade particular para as moléculas de ibuprofeno, para as quais o composto apresenta uma capacidade de adsorção de 119 mg g<sup>-1</sup>, a pH neutro<sup>96</sup>. Para pH 2, a capacidade de adsorção é ainda mais elevada, dado que o fármaco se encontra na forma protonada, e consequentemente menos polar, o que privilegia as interações com a superfície fluorada do COF.

Foram publicados também outros testes de adsorção de COFs, de estruturas semelhantes às de Mellah *et al.*, para adsorção e captação de vários outros fármacos, sobretudo da classe dos anti-inflamatórios não-esteroides<sup>97-99</sup>. Destaca-se o artigo publicado recentemente por Hao *et al.*, onde é apresentada a síntese de um COF com excelente desempenho na remoção de diclofenac<sup>99</sup> (Figura 1.15).

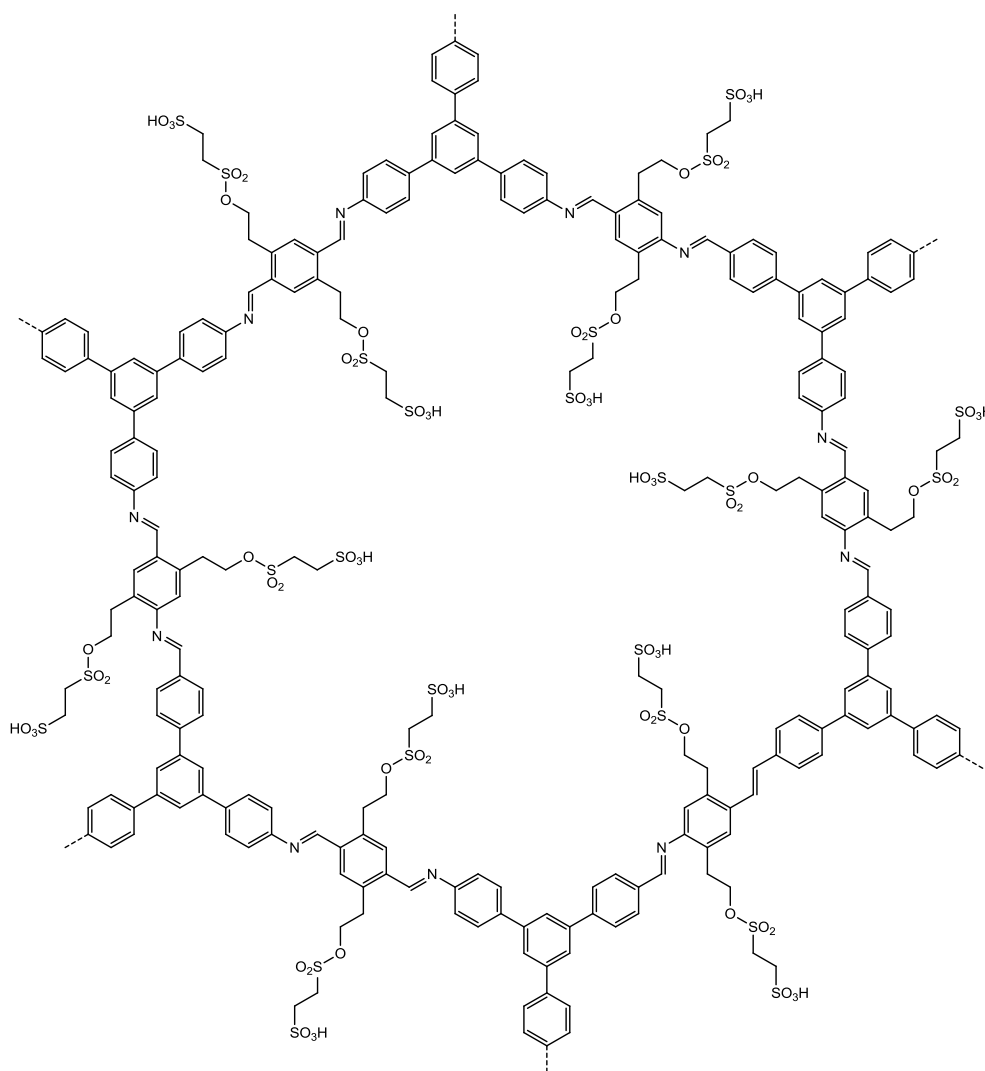


Figura 1.15 Estrutura de COF-SO<sub>3</sub>H.

A estrutura, designada COF-SO<sub>3</sub>H, foi obtida a partir da condensação inicial entre TAPB e 2,5-diviniltereftalaldeído. Seguidamente, os grupos vinilo foram utilizados para introduzir grupos SO<sub>3</sub>H pós-sinteticamente, por reação com AIBN e ácido etano-1,2-dissulfónico, originando o composto final. Os testes de adsorção de diclofenac revelaram uma capacidade de adsorção máxima de 770 mg g<sup>-1</sup>, superior a outros compostos previamente reportados, incluindo produtos comerciais, o que evidencia a afinidade do fármaco para os grupos sulfónicos e o potencial dos COFs em geral para emprego neste tipo de aplicações<sup>99</sup>.

São reportados ainda, na classe de poluentes orgânicos, testes de COFs com compostos do mais variado tipo, como por exemplo a sulfamerazina, um agente antibacteriano e poluente cosmético<sup>100</sup>; furfural, um subproduto do setor agrícola e da biomassa<sup>101</sup>; biotoxinas marinhas<sup>102,103</sup>; retardadores de chamas<sup>104,105</sup>; inseticidas<sup>106</sup> e ainda um variado leque de pesticidas agrícolas<sup>107,108</sup>.

### 1.5.3 Catálise Heterogénea

Designa-se por catálise a reação em que é utilizado um catalisador, que consiste num composto que aumenta a velocidade de uma reação química, por diminuição da sua energia de ativação<sup>1</sup>. Um catalisador, por definição, não é consumido durante a reação, isto é, regenera-se continuamente e é capaz de atuar indefinidamente durante o processo, permitindo, no geral, a obtenção de produtos com maior eficiência e menor custo de energia e recursos. Por este e outros fatores, a utilização de catalisadores é uma estratégia cada vez mais explorada para síntese química.

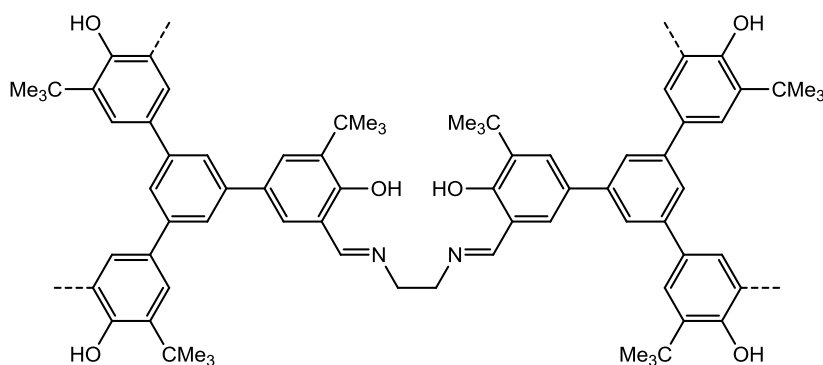
Em processos de catálise heterogénea, o catalisador e os reagentes encontram-se em fases diferentes, e a reação catalítica decorre na sua interface<sup>1</sup>. O catalisador (geralmente um sólido) possui regiões interfaciais designadas por “sítios ativos”, que contribuem para a ativação catalítica da reação. Neste sentido, vários tipos de materiais têm sido estudados para efeitos de catálise do mais variado tipo de reações<sup>109</sup>. Os COFs têm vindo a merecer um destaque recente nesta área: a sua elevada porosidade, estabilidade e versatilidade de construção e personalização a nível molecular tornam-nos potenciais candidatos para novas e eficientes soluções em catálise heterogénea<sup>109,110</sup>.

Um dos primeiros estudos nesta área foi desenvolvido em 2011 por Ding *et al.*, em que foi preparado o COF-LZU1<sup>21</sup>, anteriormente descrito na Secção 1.3. Este COF, de ligação imina, permite obter, por tratamento pós-sintético com acetato de paládio (II), taxas de conversão da ordem dos 98% e excelentes taxas de reutilização em reações de acoplamento Suzuki-Miyaura, que consistem na formação de ligações C-C partindo de ácidos borónicos e halogenetos orgânicos, por catálise metálica (geralmente paládio). Estes resultados

promissores abriram desde logo a porta a um novo campo de investigação para aplicações de COFs.

Devido à sua enorme utilidade em síntese química, as reações de acoplamento C-C têm vindo a ser progressivamente estudadas com a utilização de COFs como catalisadores. Com efeito, foram reportados, para reações de acoplamento Suzuki-Miyaura, COFs bidimensionais à base de porfirinas<sup>111</sup>, triazinas<sup>112,113</sup> e triaminas aromáticas<sup>114</sup>, todos eles ricos em azoto e dopados com paládio (II) por tratamento pós-sintético. Este último foi funcionalizado, por modificação pré-sintética, com grupos carbeno *N*-heterocíclicos, permitindo uma coordenação altamente específica dos iões paládio na estrutura porosa. Com este COF é possível obter, para além de uma boa reciclabilidade, conversões na ordem dos 99% para várias reações de acoplamento Suzuki-Miyaura à temperatura ambiente<sup>114</sup>. Para além das reações de Suzuki-Miyaura, destacam-se ainda testes de COFs em outras reações catalíticas de acoplamento C-C importantes na indústria, como as reações de Heck<sup>113,115–117</sup>, Sonogashira<sup>116,117</sup>, entre outras<sup>118</sup>.

São também reportados trabalhos de investigação para outros tipos de reações orgânicas. Para reações de epoxidação de olefinas, uma estratégia útil para a obtenção de precursores sintéticos, foram utilizados com sucesso COFs à base de salen<sup>119</sup>, assim como COFs funcionalizados com grupos aniónicos como ácido sulfónico<sup>120</sup> ou ácido dodecamolibdofosfórico<sup>121</sup>. O primeiro, denominado COF-salen, um COF do tipo imina obtido a partir de 1,3,5-tris(3'-*tert*-butil-4'-hidroxi-5'-formilfenil)benzeno (TBHFPB) e etilenodiamina, contém na sua estrutura os pontos de coordenação típicos dos ligandos salen, que permitem uma coordenação extremamente favorável e eficiente de iões metálicos (Figura 1.16). Neste tipo de reações, a coordenação eficiente do catalisador metálico com o substrato é fundamental para a eficácia da obtenção dos produtos. A integração de iões magnésio (II) e cobalto (III) em específico conduz a resultados promissores na epoxidação catalítica de estireno<sup>119</sup>.



**Figura 1.16** Estrutura dos pontos de coordenação metálicos do COF-salen.

As reações de fixação de dióxido de carbono são um outro tipo de reações que tem vindo a ganhar grande relevo na investigação em química orgânica. Este tipo de reações consiste em utilizar dióxido de carbono, como o que é recolhido de emissões e subprodutos industriais, como reagente para a preparação de novos produtos de valor acrescentado, reduzindo assim a quantidade de CO<sub>2</sub> libertado para a atmosfera e contribuindo para um desenvolvimento mais sustentável. Têm vindo a ser desenvolvidos, nesse sentido, vários tipos de catalisadores capazes de ativar o dióxido de carbono para reações de fixação, destacando-se entre os quais várias estruturas COF<sup>45</sup>.

Em 2012 Roeser *et al.* demonstraram pela primeira vez a capacidade de um COF na catálise de reações de cicloadição de CO<sub>2</sub> com epóxidos<sup>122</sup>. A estrutura, designada CTF-1, é um COF 2D do tipo triazina construído pela condensação de 1,4-dicianobenzeno por reação com cloreto de zinco (II), a 400 °C. Os resultados encorajadores (100% de conversão e 94% de seletividade na cicloadição de CO<sub>2</sub> a epocloridrina) levaram à realização de estudos subsequentes com outros COFs e reagentes. Reportam-se, desde então, para cicloadição de CO<sub>2</sub> a epóxidos de variadas classes e derivados, COFs funcionalizados com grupos substituintes como grupos hidroxilo<sup>123,124</sup>, hidroxilamina<sup>125</sup> ou grupos carregados derivados de líquidos iónicos<sup>126,127</sup>, assim como COFs com incorporação de nanopartículas de metais como prata<sup>128</sup> ou zinco<sup>129</sup>; e ainda outros tipos de reações de fixação de dióxido de carbono<sup>130,131</sup>.

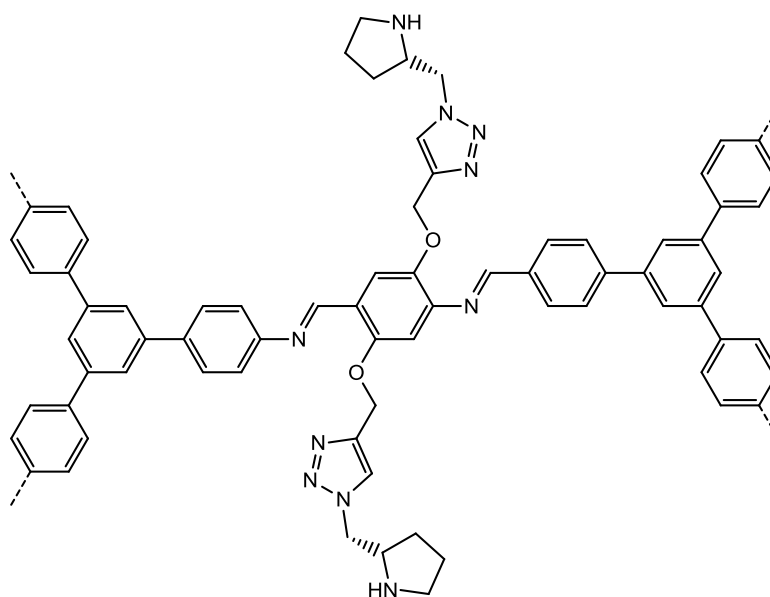
Para além das descritas, os COFs têm vindo a ser utilizados com sucesso e eficácia como catalisadores em inúmeras outras reações orgânicas como cianação<sup>132</sup>, desalogenação<sup>133</sup>, desidratação<sup>134</sup>, hidrólise<sup>135</sup>, condensação<sup>136</sup>, oxidação<sup>137,138</sup>, redução<sup>139-142</sup>, entre outras<sup>143-145</sup>.

A catálise assimétrica é um outro ramo da síntese orgânica onde os COFs têm recentemente demonstrado resultados encorajadores. A catálise assimétrica define-se como uma síntese estereosseletiva em que são formados produtos estereoisoméricos (enantiómeros ou diastereoisómeros) em diferentes quantidades<sup>1</sup>. Desenvolver catalisadores e substratos capazes de transformar os substratos pró-quirais no enantiómero desejado, com bom excesso enantiomérico e eficiência, é por isso um objetivo de grande interesse em síntese orgânica, assim como para várias indústrias como as dos cosméticos, perfumes ou farmacêuticas, que exploram ao máximo as características quirais dos compostos.

Para testes de catálise assimétrica, os COFs são geralmente funcionalizados pós-sinteticamente com grupos quirais<sup>146</sup>. Estes grupos, devido à sua orientação espacial definida, originam interações específicas com o substrato, no interior dos poros, que induzem a formação preferencial de um dos enantiómeros. Em 2015, Xu *et al.* desenvolveram um COF quiral para aplicações de catálise assimétrica<sup>147</sup>. A estrutura, denominada [(S)-Py]<sub>x</sub>-TPB-DMTP-COF, é um COF bidimensional do tipo imina no qual uma percentagem de um dos monómeros de partida possui um grupo alquinilo, onde é introduzido, por reação *click* pós-

sintética, um grupo quiral, uma (*S*)-pirrolidina (Figura 1.17). Um dos aspectos a ter em conta na construção desta estrutura é a densidade e a distribuição dos grupos funcionais quirais, por forma a garantir simultaneamente as características típicas de um COF (porosidade, estabilidade e cristalinidade) e a eficiência catalítica dos grupos introduzidos. O composto foi testado como catalisador em reações de adição de Michael entre a ciclo-hexanona e derivados do nitroestireno, onde se verificaram excelentes conversões, excessos enantioméricos e índices de reciclabilidade do catalisador<sup>147</sup>.

Apesar do desenvolvimento recente, já foram desde então sintetizados alguns COFs quirais para aplicações em catálise assimétrica. Destacam-se, por exemplo, COFs contendo derivados da pirrolidina para rearranjo de Steglich<sup>148</sup> e condensação aldólica<sup>149</sup>; derivados do ligando TADDOL para alquilação de aldeídos com dietilzinco<sup>150</sup>; e derivados de salen para cianação de aldeídos, reações de Diels-Alder e epoxidação de olefinas<sup>151</sup>.



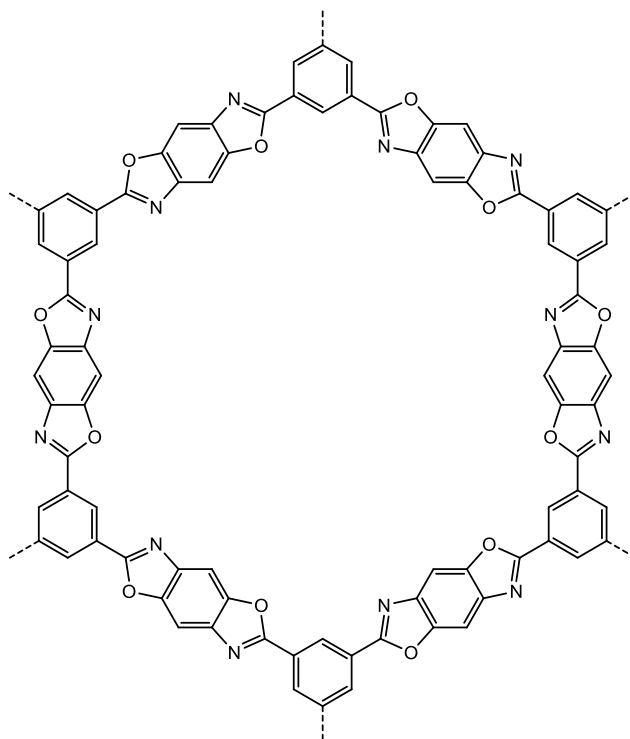
**Figura 1.17** Estrutura do centro quiral catalítico de  $[(S)\text{-Py}]_x\text{-TPB-DMTP-COF}$ .

Adicionalmente, os COFs também têm sido testados para experiências de eletrocatalise e fotocatalise, soluções que constituem alternativas de síntese ambientalmente sustentáveis e de menor custo energético. As propriedades de transporte de massa e de carga inerentes às estruturas reticuladas dos COFs e mesoporosas são uma mais-valia para aplicações nessas áreas.

Em eletrocatalise, por exemplo, foram desenvolvidos COFs que apresentam boas capacidades de transporte de massa e conseqüentemente bons resultados para reações de produção<sup>152</sup> e redução<sup>153</sup> eletrocatalítica de oxigênio molecular. Em fotocatalise, de modo análogo, a capacidade de absorver radiação e de transportar carga por parte dos COFs

aromáticos tem sido recentemente explorada na síntese de estruturas capazes de catalisar, com eficiência e seletividade, esse tipo de reações. Para além de possuírem excelente capacidade de absorção de radiação ultravioleta e visível, os COFs aromáticos podem apresentar também processos de transporte de carga que se traduzem pela deslocalização de elétrons da estrutura conjugada, induzindo a formação de pares “elétrão-lacuna”<sup>154</sup>. Este fenómeno, característico dos materiais semicondutores, surge devido à proximidade energética entre as bandas de condução e de valência, permitindo gerar espécies radicalares extremamente reativas, induzidas nas moléculas adsorvidas na estrutura, que são necessárias para dar início às reações fotocatalíticas.

As estruturas dos COFs testados em fotocatalise são geralmente obtidas a partir de blocos de construção aromáticos, o que lhes confere aromaticidade em toda a extensão e assim uma boa capacidade de geração de radicais livres. Um dos exemplos é o composto sintetizado por Wei *et al.*, denominado LZU-190, construído a partir de TFB e 2,5-diamino-hidroquinona<sup>155</sup> (Figura 1.18). A estrutura LZU-190 é do tipo benzoxazole e apresenta excelentes rendimentos, na ordem de 99%, para reações de hidroxilação oxidativa de ácidos arilborónicos a fenóis, sob ação de luz visível e na presença de oxigénio molecular.



**Figura 1.18** Estrutura de COF LZU-190.

Por razões económicas e de sustentabilidade, as reações fotocatalíticas induzidas por luz visível são de especial relevância do ponto de vista sintético. Nesse sentido, foram recentemente reportadas outras experiências de oxidação fotocatalítica, na presença de COFs,

como oxidação de aminas<sup>156</sup>, álcoois<sup>157</sup> ou sulfetos<sup>158</sup>; mas também outro tipo de reações, como acoplamentos C-C<sup>159,160</sup>, isomerização de olefinas<sup>161</sup>, reduções de dióxido de carbono<sup>162</sup> e metais pesados<sup>163</sup> ou degradação de corantes<sup>164</sup>.

De entre a investigação realizada com COFs na área da fotocatalise, destacam-se ainda os avanços alcançados nas reações de *water splitting*, que consiste na produção de hidrogénio e oxigénio moleculares a partir de água. Este processo é de enorme interesse industrial e tecnológico no sentido em que se trata, em teoria, de um dos métodos mais eficientes e práticos de obtenção de H<sub>2</sub>. As reações fotocatalíticas de *water splitting* têm sido testadas tendo como fotocatalisadores estruturas COF de vários tipos de ligação, como triazina<sup>165–169</sup>, β-cetoenamina<sup>170–173</sup>, hidrazona<sup>174</sup> ou azina<sup>175</sup>.

#### 1.5.4 Sensores Químicos, Aplicações Eletrónicas e Outras

De modo análogo às investigações em catálise, recentemente tem vindo a ser reconhecido o potencial dos COFs para aplicações em sensores químicos e aplicações eletrónicas semelhantes.

A fotoluminescência inerente dos COFs aromáticos, decorrente das ligações π-π conjugadas e da estrutura rígida que se obtém da polimerização, tem despertado o interesse para aplicação destes materiais na área da deteção de compostos químicos. A complexação destas estruturas com determinadas espécies pode conduzir à atenuação (*quenching*) da sua fluorescência nativa, ou à ativação de canais de fluorescência inexistentes no sólido não complexado. Isto significa que os COFs podem ser racionalmente desenhados à medida para a fotodeteção específica e seletiva de compostos<sup>176</sup>. Um exemplo é o trabalho realizado por Albacete *et al.* na síntese de um COF fluorescente para deteção de poluentes em meio aquoso<sup>177</sup>. A estrutura do tipo imina, denominada IMDEA-COF-1, foi obtida por condensação entre TFB e 1,6-pirenodiamina (PyDA), e apresenta uma rede cristalina hexagonal (Figura 1.19). A complexação de corantes, como azul de metileno, no interior dos poros do COF resulta na diminuição da intensidade de fluorescência, o que permite detetar seletivamente este tipo de compostos.

Para além de corantes, já foram desenvolvidos COFs para deteção seletiva de metais<sup>178,179</sup>, compostos orgânicos<sup>180–185</sup>, biomoléculas<sup>186–192</sup>, gases<sup>193–195</sup>, ou até para deteção de pH<sup>196</sup>.

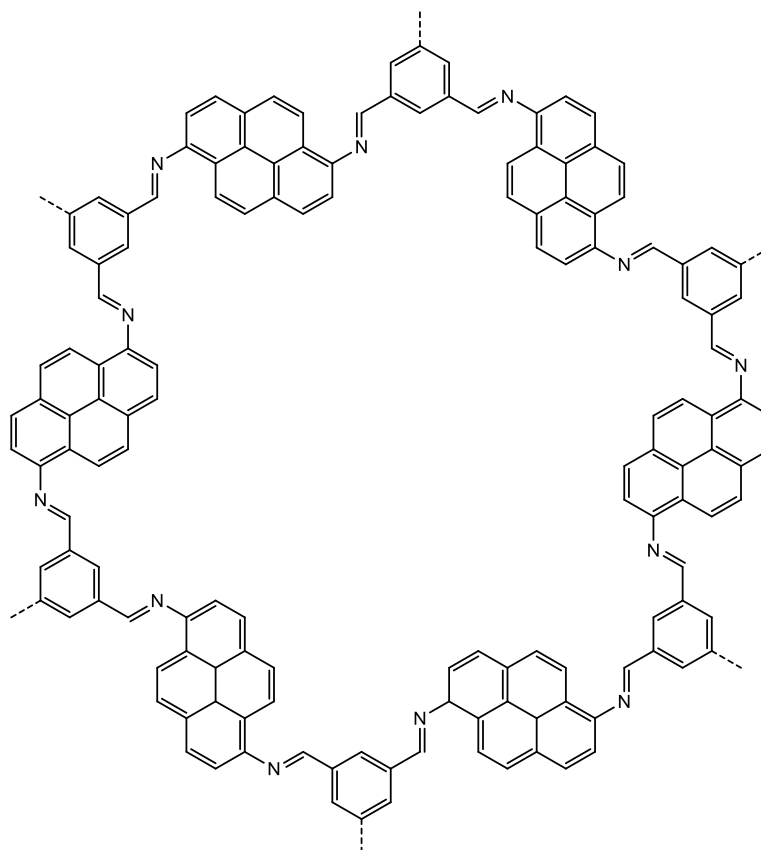


Figura 1.19 Estrutura de IMDEA-COF-1.

O bom desempenho que os COFs apresentam no que toca a armazenamento de carga e condutividade iônica tornam-nos potenciais candidatos também em outro tipo de aplicações eletrônicas, como células de combustível ou baterias iônicas em estado sólido<sup>197</sup>. Por forma a explorar essas propriedades, têm vindo a ser desenvolvidos vários COFs aromáticos impregnados de ácidos, como ácido fosfórico ou derivados de ácidos fosfóricos ou sulfônicos, para medições de condutividade protônica<sup>198–202</sup>; dopados com enxofre para testes de desempenho em novas baterias compósitas lítio-enxofre<sup>203–205</sup>; e ainda em baterias à base de sódio<sup>206</sup> e potássio<sup>207</sup>, como alternativas mais económicas e ambientalmente sustentáveis às atuais baterias de lítio<sup>208</sup>, com resultados positivos e promissores.

## 1.6 Fenómenos de Superfície: Sorção e Adsorção

Embora sejam frequentemente utilizados como sinónimos, sorção e adsorção não definem necessariamente o mesmo fenómeno. Sorção designa todos os processos físicos e químicos através dos quais átomos ou moléculas na fase líquida, aquosa ou gasosa interagem com a superfície de uma substância sólida, nas regiões interfaciais. Esses processos são



importantes para descrever e caracterizar materiais sólidos e incluem processos de adsorção, absorção ou desorção<sup>209,210</sup>.

A adsorção é definida como um aumento de concentração de uma substância dissolvida (o adsorvato) na superfície de um sólido (o adsorvente), por ação de forças superficiais<sup>1</sup>. Este processo pode designar-se por fisiosorção, quando existem essencialmente forças de atração fracas de Van der Waals entre adsorvente e adsorvato, ou quimiosorção, quando estão envolvidas reações químicas. Os fenómenos de adsorção são, geralmente, reversíveis, e podem ser definidos por um conjunto de equações de equilíbrio que estabelecem uma relação entre a quantidade de adsorvente e as quantidades de adsorvato adsorvidas e em solução. A caracterização e o estudo deste processo dinâmico permitem conhecer em detalhe as propriedades dos materiais, como capacidades de adsorção, propriedades de superfície e afinidades específicas para determinados adsorvatos<sup>210</sup>.

A dinâmica de adsorção pode ser descrita através de uma isotérmica de sorção. As isotérmicas estabelecem uma relação entre a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato em solução. Desde o início do séc. XX, foram desenvolvidos vários modelos matemáticos para descrever os fenómenos de adsorção em materiais, que fossem capazes de prever os dados experimentais obtidos.

Um dos modelos de isotérmica mais frequentemente utilizados é o de Langmuir. Desenvolvido em 1906, o modelo de Langmuir tem por base pressupostos termodinâmicos e assume um comportamento de superfície “ideal”. Em termos práticos, o modelo considera que a superfície do adsorvente é homogénea e tem pontos de adsorção definidos e de energias semelhantes, não existe interação entre moléculas de adsorvato, e a adsorção consiste numa monocamada, ou seja, só é adsorvida uma molécula por cada ponto de adsorção<sup>5,210</sup>.

A isotérmica de Langmuir é dada pela Equação (1.1):

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1.1)$$

O parâmetro  $q_e$  corresponde à capacidade de adsorção de equilíbrio e  $q_m$  à capacidade de adsorção máxima, ou seja, que decorre da saturação da monocamada.  $C_e$  diz respeito à concentração de equilíbrio do adsorvato e  $K_L$  é a constante de Langmuir, que define o equilíbrio da reação de sorção do tipo  $A + B \rightleftharpoons AB$ .

Apesar de consistir num modelo simplificado e redutor da dinâmica de adsorção, o modelo de Langmuir é capaz de prever com alguma precisão comportamentos verificados experimentalmente, dentro de determinados limites.

Um outro modelo frequentemente utilizado é o modelo de Freundlich. A isotérmica de Freundlich, ao contrário da anterior, tem por base resultados empíricos, e é descrita pela Equação (1.2):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (1.2)$$

O parâmetro  $K_F$  corresponde à constante de Freundlich, relativa à capacidade de adsorção do adsorvente, e  $n_F$  é o fator de heterogeneidade da superfície. Quando o expoente  $1/n_F$  é superior a 1, o mecanismo de adsorção designa-se por cooperativo, ou seja, a adsorção decorre em multicamadas de adsorvato; quando inferior a 1, a adsorção é essencialmente controlada por quimiosorção<sup>210</sup>.

Para além das isotérmicas, também são realizados testes de cinética de adsorção, que permitem retirar conclusões acerca da dinâmica das interações entre adsorvato e adsorvente, em função do tempo. Uma das equações utilizadas para descrever e prever os fenómenos de adsorção é a equação de pseudo-primeira ordem, também designada por equação de Lagergren<sup>210</sup>, descrita pela Equação (1.3):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.3)$$

que, por integração, resulta na Equação (1.4):

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (1.4)$$

O parâmetro  $k_1$  designa a constante cinética de primeira ordem de Lagergren, e a expressão define a capacidade de adsorção  $q_t$  para o período  $t$ .

A equação de pseudo-segunda ordem, ou equação de Ho e Mckay, é expressa pela Equação (1.5):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.5)$$

que, por integração, é transformada na Equação (1.6):

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (1.6)$$

em que  $k_2$  é a constante cinética de segunda ordem<sup>210</sup>. O ajuste dos dados experimentais às expressões de isotérmica e cinética de adsorção permite conhecer com maior detalhe e rigor a dinâmica de adsorção do adsorvato e aferir a eficiência e eficácia do processo.

## 1.7 COFs como Adsorventes de Poluentes e Fármacos

Este projeto teve por objetivo a preparação de estruturas orgânicas covalentes (COFs) de rede bidimensional para aplicação em adsorção e remoção de diferentes poluentes em meio aquoso. Para tal, foram escolhidos monómeros que permitissem obter estruturas finais com propriedades físicas e químicas distintas, capazes de interagir de forma variada com os diferentes adsorvatos.

Nos capítulos seguintes são descritos os processos de síntese e caracterização dos COFs obtidos, assim como os seus desempenhos gerais na capacidade de remoção dos vários poluentes e contaminantes utilizados.



# Capítulo 2

## 2. Síntese de COFs

Os procedimentos adotados na síntese dos vários COFs preparados no decurso deste projeto foram, na sua generalidade, adaptados do procedimento publicado por Wei *et al.*<sup>49</sup> Nessa investigação é descrita a síntese do composto TpPa-COF (estrutura do tipo  $\beta$ -cetoenamina obtida a partir de 1,3,5-triformilfloroglucinol e 4-fenilenodiamina) por irradiação de microondas, da qual foi obtido um material com características e propriedades comparáveis às do mesmo composto preparado utilizando o método convencional (aquecimento com ou sem pressão reduzida)<sup>49</sup>. Nesse sentido, por forma a escolher o método sintético mais adequado a adotar neste projeto, foram inicialmente realizados alguns estudos com o objetivo de averiguar a influência das condições de síntese nas propriedades físicas e químicas finais do material. Para tal, o composto TpPa-COF foi preparado por três vias sintéticas: por método convencional, adaptando o procedimento publicado por Gao *et al.*<sup>211</sup>; por irradiação de microondas, seguindo o procedimento de Wei *et al.* anteriormente referido<sup>49</sup>, e por mecanoquímica, de acordo com o procedimento descrito por Biswal *et al.*<sup>212</sup>

Em todos os procedimentos adotados foram obtidos sólidos vermelhos com rendimentos de 98%, 90% e 88%, para os métodos convencional, microondas e mecanoquímica, respetivamente, verificando-se, desde logo, que a polimerização era consistentemente favorável em todos os casos. Observou-se também que os espectros de análise FT-IR eram idênticos, confirmando-se assim a presença das novas ligações formadas (Anexo 1). Relativamente à comparação entre os padrões de difração de raio-X, apesar de serem idênticos nos três produtos, foi possível concluir que o composto preparado por microondas exibia uma maior cristalinidade, dada a maior nitidez e resolução dos picos de intensidade em determinados ângulos de difração (Anexo 2). Por estes motivos, e dado ser um procedimento mais simples, prático e rápido relativamente ao método convencional, optou-se por sintetizar a generalidade dos COFs por irradiação de microondas.

Inicialmente, foram preparados COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina partindo de 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP) e de várias diaminas simétricas mas de estruturas e tamanhos diferentes. Seguidamente, tendo por base a estrutura de TpBd-COF, obtido da condensação entre TFP e benzidina, foram sintetizados COFs contendo diferentes grupos funcionais, introduzidos pré-síntese através da utilização de derivados da benzidina. Um desses compostos, TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%], obtido da reação entre TFP e 2,2'-dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, contendo grupos nitro, foi posteriormente reduzido ao análogo contendo grupos amina, TpBd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%]. Foi ainda sintetizado um COF do tipo diazo, partindo de floroglucinol e do sal de diazónio da benzidina.

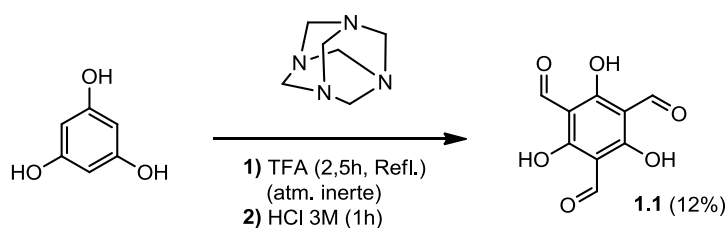
## 2.1 Síntese de COFs do Tipo $\beta$ -cetoenamina de Base TFP

Os COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina têm sido recentemente explorados para o mais variado tipo de aplicações. Dado que o passo de tautomerização que ocorre após a formação da ligação imina é irreversível, os compostos tornam-se especialmente estáveis em água. Esta propriedade é particularmente importante para aplicações que implicam a utilização do COF em meio aquoso, como são os casos de adsorção ou remoção de compostos de águas residuais.

Um dos monómeros mais utilizados para síntese de COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina é o 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP). Trata-se de um trialdeído com geometria trigonal planar, de grupo pontual de simetria C<sub>3</sub>, de cor rosa-alaranjada e granulação fina. Por condensação com uma amina, é formada uma ligação imina, que tautomeriza a  $\beta$ -cetoenamina por migração do protão do grupo hidroxilo que se encontra em posição  $\beta$  relativamente à ligação C=N. O TFP é amplamente utilizado porque, para além da sua estrutura simples, é relativamente fácil de

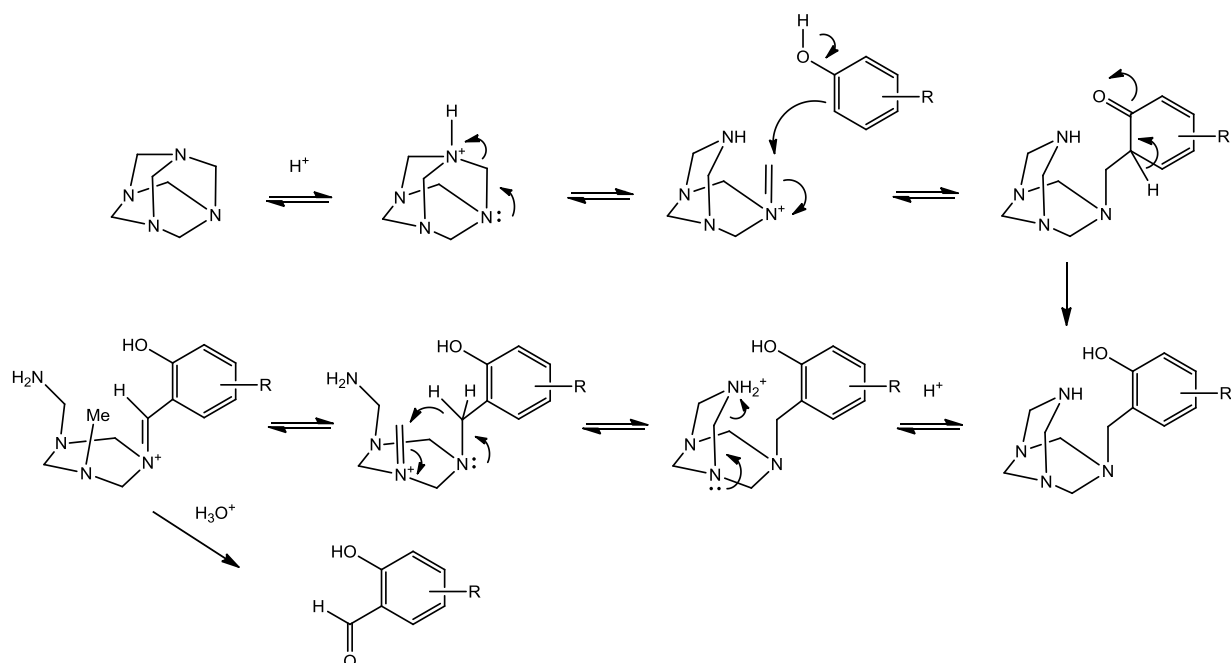
sintetizar e é extremamente reativo, permitindo a obtenção de COFs em condições relativamente suaves de reação. Deste modo, decidiu-se inicialmente preparar COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina, tendo por base TFP, por reação com diferentes diaminas simétricas.

O 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1** foi sintetizado a partir da reação entre o floroglucinol e a hexametenotetramina (HMTA), em refluxo de ácido trifluoroacético, durante 2,5 h, seguido de adição controlada de ácido clorídrico, como descrito por Chong *et al.*<sup>213</sup> (Esquema 2.1). O produto final foi obtido sob a forma de um sólido fino alaranjado, com rendimento de 12%. Em determinados casos foi obtido um óleo alaranjado que, por recristalização em etanol, resultou num sólido rosa pálido, com rendimentos reduzidos.



**Esquema 2.1**

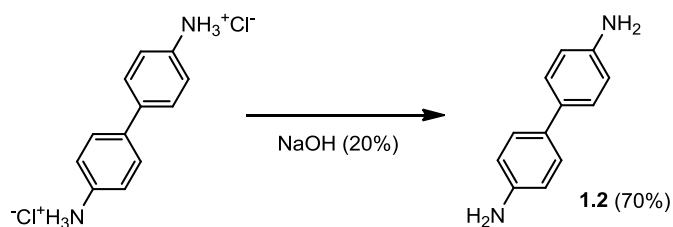
A reação descrita no Esquema 2.2, designada por formilação de Duff, é uma estratégia prática de obtenção de aldeídos aromáticos. Em meio ácido, a hexametenotetramina é protonada e torna-se uma fonte de ião imínio, que é prontamente atacado pelo anel aromático do reagente. Após uma sucessiva série de reações, assistidas pela presença de ácido, a reação resulta num intermediário imínio que hidrolisa ao respetivo aldeído. A reação de Duff ocorre apenas na presença de grupos dadores de eletrões, como grupos hidroxilo, que permitam a ativação do anel para o ataque nucleofílico, ocorrendo a formilação tendencialmente na posição orto.



Esquema 2.2

O trialdeído **1.1** foi utilizado, assim, como base para a síntese de vários COFs bidimensionais do tipo  $\beta$ -cetoenamina, por reação de condensação com várias diaminas simétricas de grupo pontual de simetria  $C_2$ .

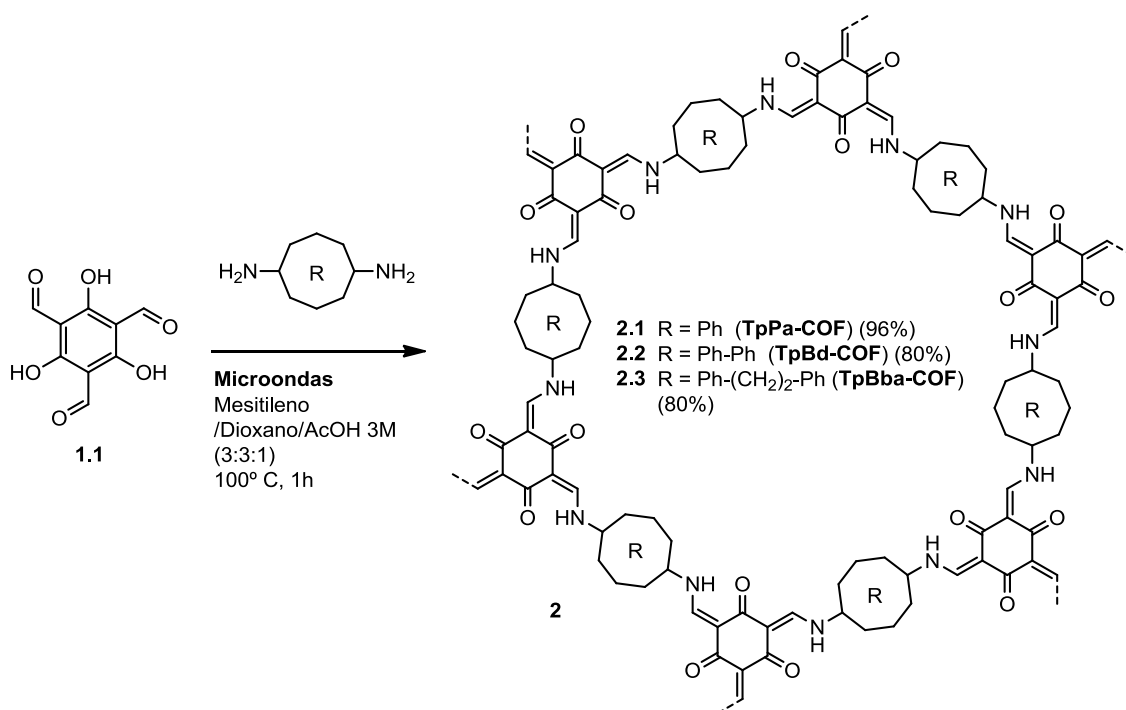
A benzidina **1.2**, uma das diaminas utilizadas, foi obtida a partir do respetivo hidrocloreto de amina por neutralização com hidróxido de sódio, com um rendimento de 70% (Esquema 2.3).



Esquema 2.3

Os compostos TpPa-COF **2.1**, TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3** foram obtidos por condensação entre TFP **1.1** e 4-fenilenodiamina, benzidina **1.2** e 4,4'-etilenodiamina, respetivamente (Esquema 2.4). As reações de polimerização foram realizadas por irradiação de microondas, a 100 °C, durante 1 h, numa mistura de mesitileno e dioxano como solvente e ácido acético como catalisador, de acordo com o procedimento descrito por Wei *et al.*<sup>49</sup>

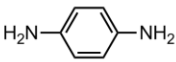
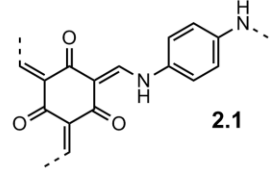
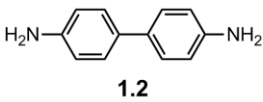
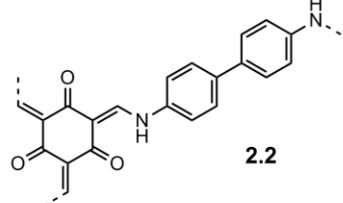
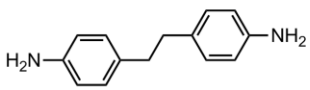
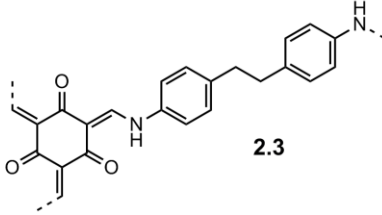




Esquema 2.4

Os COFs foram lavados com várias porções de água e acetona, e depois submetidos a extração em Soxhlet em refluxo de THF. Após se ter verificado a persistência de impurezas nos poros, os sólidos foram submetidos a uma extração adicional por Soxhlet, num solvente em que se verificasse a solubilização da diamina utilizada na síntese. Assim, foi levada a cabo uma segunda lavagem, em refluxo de acetona para TpPa-COF **2.1** e TpBba-COF **2.3**, e de metanol para TpBd-COF **2.2**. Os compostos foram obtidos sob a forma de sólidos finos de cor vermelha, amarela e laranja, com rendimentos de 96%, 80% e 80%, respetivamente (Tabela 2.1).

**Tabela 2.1** Resumo da síntese dos COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina de base TFP.

Nome	Amina	Subunidade	Rendimento <sup>a</sup> (%)
TpPa-COF			96
TpBd-COF			80
TpBba-COF			80

<sup>a</sup> calculado a partir das massas dos reagentes e produto.

### 2.1.1 Síntese de COFs Funcionalizados de Base TpBd-COF

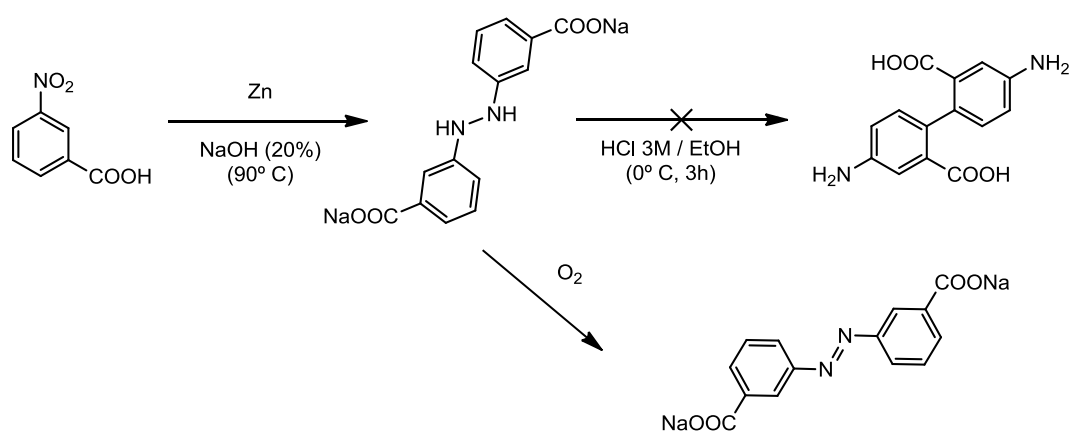
Tendo em consideração os resultados obtidos com os COFs anteriormente sintetizados nos testes de adsorção dos poluentes, decidiu-se, em seguida, sintetizar novas estruturas, de base TpBd-COF, partindo de TFP e de vários derivados de benzidina funcionalizados, utilizando assim um método de pré-síntese. O objetivo principal da introdução de grupos funcionais nestes COFs foi estudar a variação na dinâmica de adsorção dos diferentes poluentes, induzida pelo novo ambiente químico criado à superfície dos poros.

A benzidina é uma molécula cujas dimensões permitem a introdução de vários tipos de grupos funcionais, nos seus anéis aromáticos, sem que seja comprometida a integridade da cristalização do COF. O mesmo não se verifica com diaminas de menores dimensões, como por exemplo a 4-fenilenodiamina, que seria demasiado pequena para o efeito, tornando menos favorável, devido a repulsões e impedimento estérico, a polimerização ordenada do sólido. Além disso, sendo a benzidina uma diamina rígida, dará origem a COFs tendencialmente mais cristalinos, comparativamente a diaminas com maior liberdade conformacional, como o caso da 4,4'-etilenodiamina, utilizada anteriormente. Decidiu-se, deste modo, utilizar a benzidina como “esqueleto” base dos novos COFs funcionalizados por via pré-sintética.

Optou-se por introduzir grupos funcionais  $-\text{NO}_2$  e  $-\text{SO}_3\text{H}$  nos novos COFs sintetizados, pelo que se usaram, respetivamente, 2,2'-dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina ( $\text{Bd}(\text{NO}_2)_2$ ) e ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico ( $\text{Bd}(\text{SO}_3\text{H})_2$ ). Estas diaminas possuem os seus

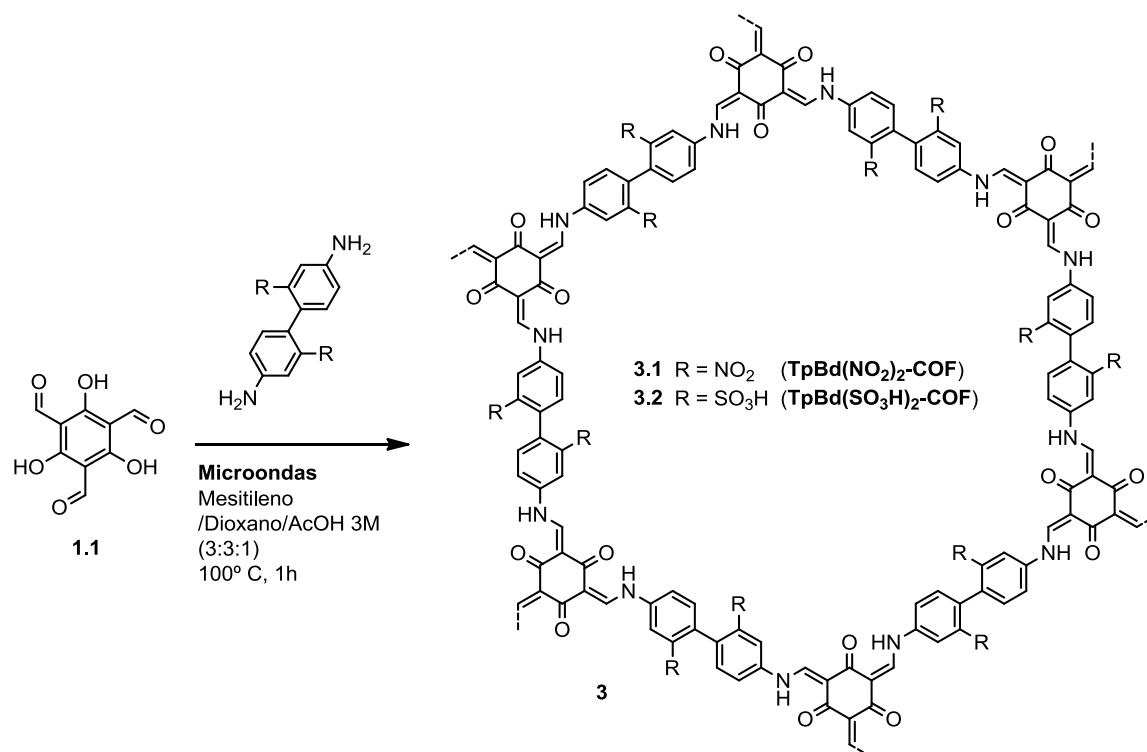
grupos funcionais em posição meta relativamente ao grupo  $\text{NH}_2$ , assegurando um menor impedimento estérico durante o processo de polimerização com o trialdeído.

Adicionalmente foi tentada a síntese do ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dicarboxílico, correspondente ao análogo da diamina funcionalizada com grupos  $-\text{COOH}$ , partindo de ácido 3-nitrobenzóico (Esquema 2.5). Por tratamento com pó de zinco, sob aquecimento e em solução básica, o reagente de partida é convertido ao respetivo derivado de 1,2-difenil-hidrazina. De seguida, por tratamento com ácido clorídrico, o produto intermédio sofreria um rearranjo intramolecular que o converteria à respetiva benzidina bifuncionalizada. No entanto, apesar de se ter comprovado a formação do intermediário, por acompanhamento da reação através de TLC, não foi possível concluir a reação. Durante os processos de síntese efetuados, o intermediário terá sofrido uma oxidação rápida que o terá convertido ao respetivo composto azo, conforme comprovado por  $^1\text{H}$  RMN. Nenhum dos esforços levados a cabo no sentido de mitigar o processo de oxidação do composto, tais como a utilização de bissulfito de sódio ou a introdução de atmosfera inerte, permitiram, efetivamente, obter o produto final desejado.



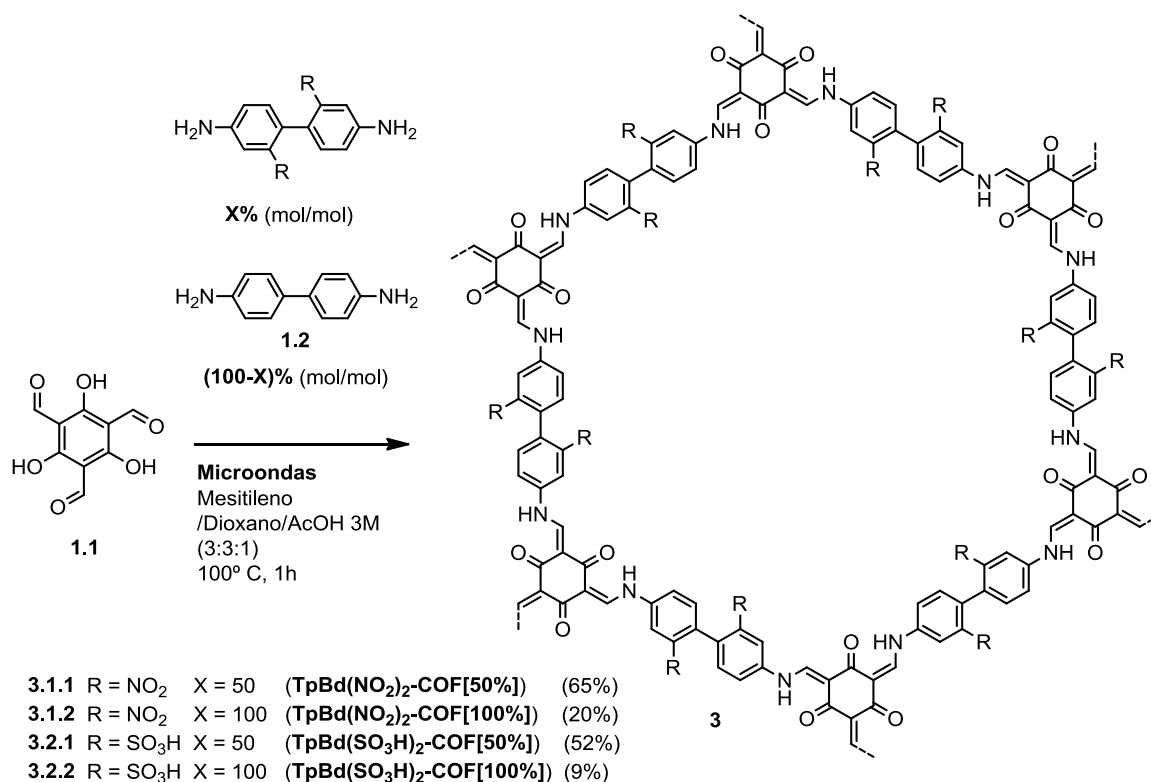
Esquema 2.5

Os compostos gerais  $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}$  **3.1** e  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}$  **3.2** foram obtidos por reação entre TFP **1.1** e 2,2'-dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina e ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico, respetivamente (Esquema 2.6). As reações foram realizadas por irradiação de microondas, à semelhança do procedimento descrito na Secção 2.1.



Esquema 2.6

Para cada um destes COFs foram realizadas sínteses com diferentes frações molares de diamina funcionalizada (isto é, percentagens diferentes de quantidade molar de benzidina e da diamina funcionalizada), por forma a tentar racionalizar os efeitos do monómero funcionalizado, não só na síntese do próprio material, como também na eficiência da adsorção dos poluentes. Obtiveram-se, deste modo, os compostos TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2**, correspondendo a frações molares de diamina nitrada de 50% e 100%, respetivamente, e os compostos TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**, de modo análogo, para os COFs contendo a diamina sulfonada (Esquema 2.7).

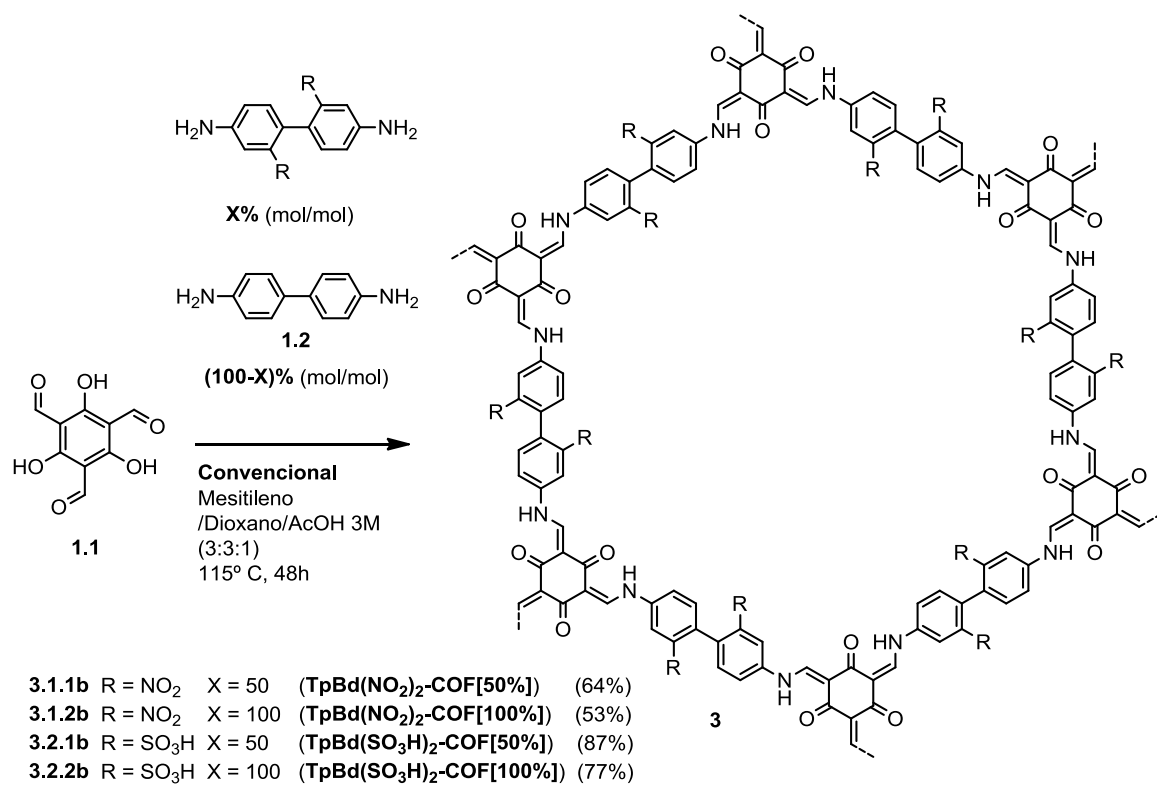


Esquema 2.7

Após síntese e lavagem dos compostos com água e acetona, para remoção preliminar de resíduos, estes foram submetidos a purificação por Soxhlet em refluxo de THF e acetona. Os COFs nitrados TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2** foram obtidos na forma de sólidos finos laranja vivo e vermelho, com rendimentos de 65% e 20%, respectivamente.

Dado que se verificou uma ineficaz eliminação de resíduos com as purificações realizadas, os compostos TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2** foram submetidos a uma extração adicional por Soxhlet, em refluxo de água (solvente na qual a diamina sulfonada é parcialmente solúvel), tendo-se obtido, para ambos os casos, sólidos granulares de cor castanha, com rendimentos de 52% e 9%, respectivamente (Tabela 2.2).

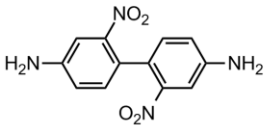
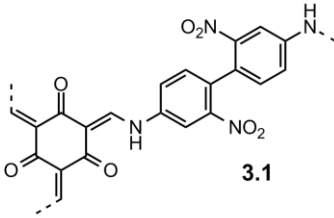
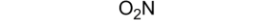
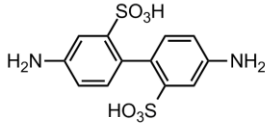
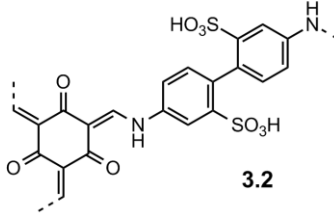
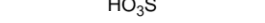
Perante os menores rendimentos obtidos a partir da reação em microondas, os COFs funcionalizados foram sintetizados adicionalmente utilizando o método convencional. A reação, adaptada do procedimento descrito por Chandra *et al.*<sup>214</sup>, consistiu em manter os mesmos solventes utilizados na síntese por microondas, nas mesmas proporções, mas aumentando substancialmente o tempo de reação (Esquema 2.8). Foi possível, deste modo, obter rendimentos muito superiores (entre 53% e 87%), o que deixa claro a importância do aumento da temperatura e do prolongamento do tempo de reação para a polimerização eficaz dos COFs.



Esquema 2.8

A Tabela 2.2 apresenta os COFs funcionalizados de base TpBd-COF e os respectivos rendimentos obtidos pelos métodos de microondas e convencional. Para efeito de aplicação nas experiências de adsorção de poluentes realizados no decorrer deste projeto (Capítulo 4), os sólidos obtidos por ambos os métodos foram tomados por equivalentes.

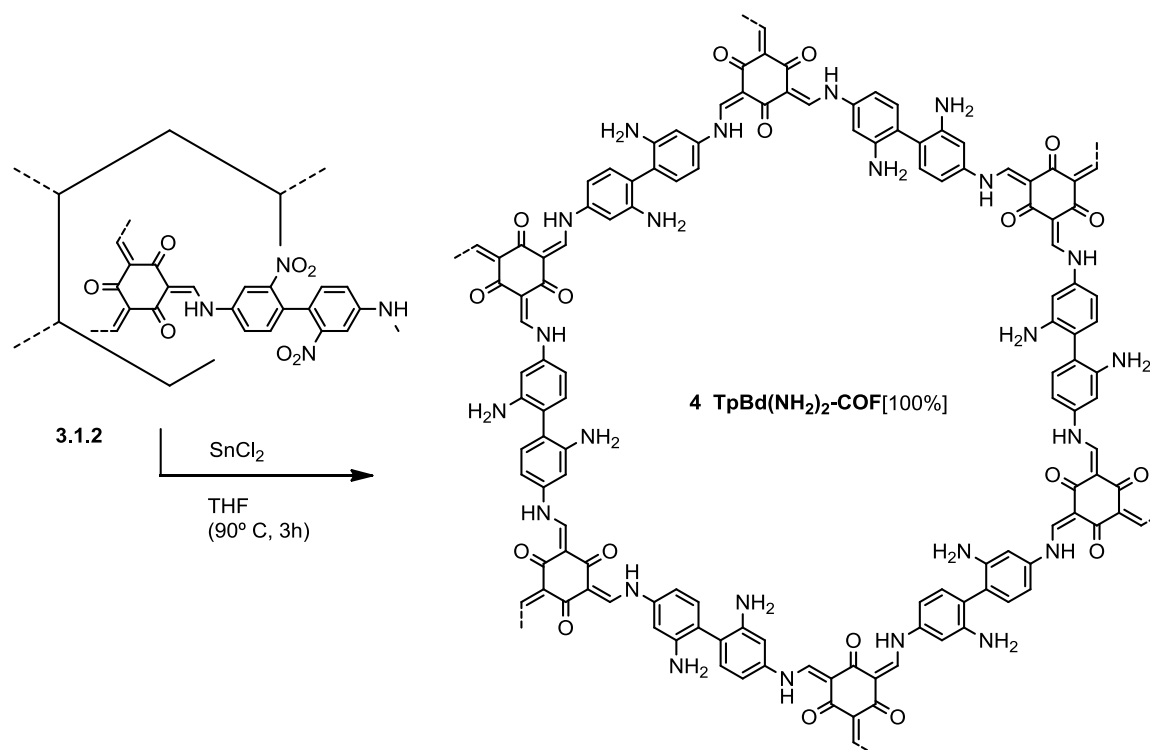
**Tabela 2.2** Resumo da síntese dos COFs funcionalizados de base TpBd-COF.

Nome	Amina	Subunidade	Composto	Fração Molar <sup>a</sup> (%)	Rendimento <sup>b</sup> (%)
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]			<b>3.1.1</b>	50	65 (64)
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[100%]		<b>3.1</b>	<b>3.1.2</b>	100	20 (53)
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]			<b>3.2.1</b>	50	52 (87)
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]		<b>3.2</b>	<b>3.2.2</b>	100	9 (77)

<sup>a</sup> correspondente à diamina funcionalizada. <sup>b</sup> calculado a partir das massas dos reagentes e produto; valores em parênteses correspondem ao rendimento da respectiva reação convencional.

### 2.1.2 Síntese de TpBd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF – Funcionalização Pós-Sintética

O composto TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2**, contendo grupos funcionais nitro, foi utilizado adicionalmente como reagente para a obtenção do composto análogo contendo grupos funcionais amina, TpBd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **4** (Esquema 2.9). A redução foi realizada na presença de cloreto de estanho (II) em refluxo de THF, durante 3 h, de acordo com o procedimento descrito por Lohse *et al.*<sup>215</sup> O sólido, inicialmente vermelho na forma nitrada, passou a castanho-escuro. O “rendimento” da reação não se encontra apresentado, dado que não foi possível apurar quantitativamente a extensão da reação de redução.



Esquema 2.9

## 2.2 Síntese de COFs do Tipo Diazo

Por forma a obter COFs com características químicas e estruturais diferentes das dos materiais descritos na Secção 2.1, foram considerados os monómeros trifuncionais floroglucinol e 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benzeno (THPB) para a síntese de COFs do tipo diazo.

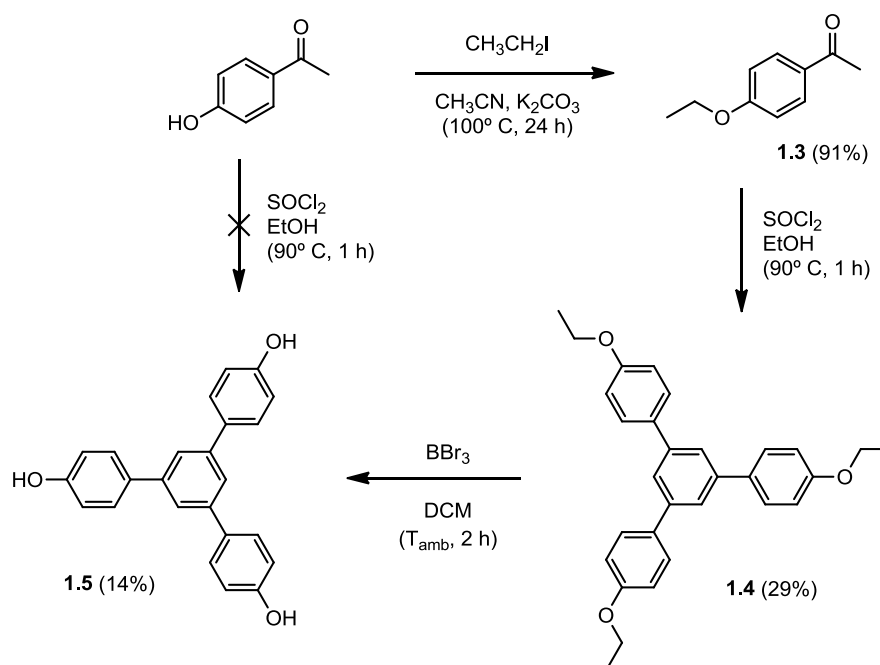
Os COFs do tipo diazo são obtidos a partir da reação entre um monómero contendo grupos hidroxilo e um monómero contendo grupos diazónio. Este último é facilmente preparado a partir da amina análoga, na presença de nitrito de sódio, em meio ácido. A reação de polimerização consiste num acoplamento diazo que ocorre preferencialmente na posição orto dos grupos hidroxilo, dando origem, no caso da reação entre um triálcool C<sub>3</sub> e o sal de diazónio de uma diamina C<sub>2</sub>, a uma estrutura bidimensional reticulada de poros hexagonais.

O THPB é um triálcool aromático, de geometria planar e grupo pontual de simetria C<sub>3</sub>, obtido na forma de um sólido branco de granulação fina. Comparativamente ao 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1**, utilizado na preparação dos COFs do tipo β-cetoenamina, o THPB é uma molécula de maiores dimensões, o que permite, teoricamente, a construção de estruturas com poros de maior diâmetro. Além disso, ao contrário do que sucede nas sínteses entre TFP e uma diamina, nas quais ocorre o rearranjo de imina a β-cetoenamina e os grupos hidroxilo do aldeído são, na prática, convertidos a grupos carbonilo; no caso dos COFs do tipo diazo os



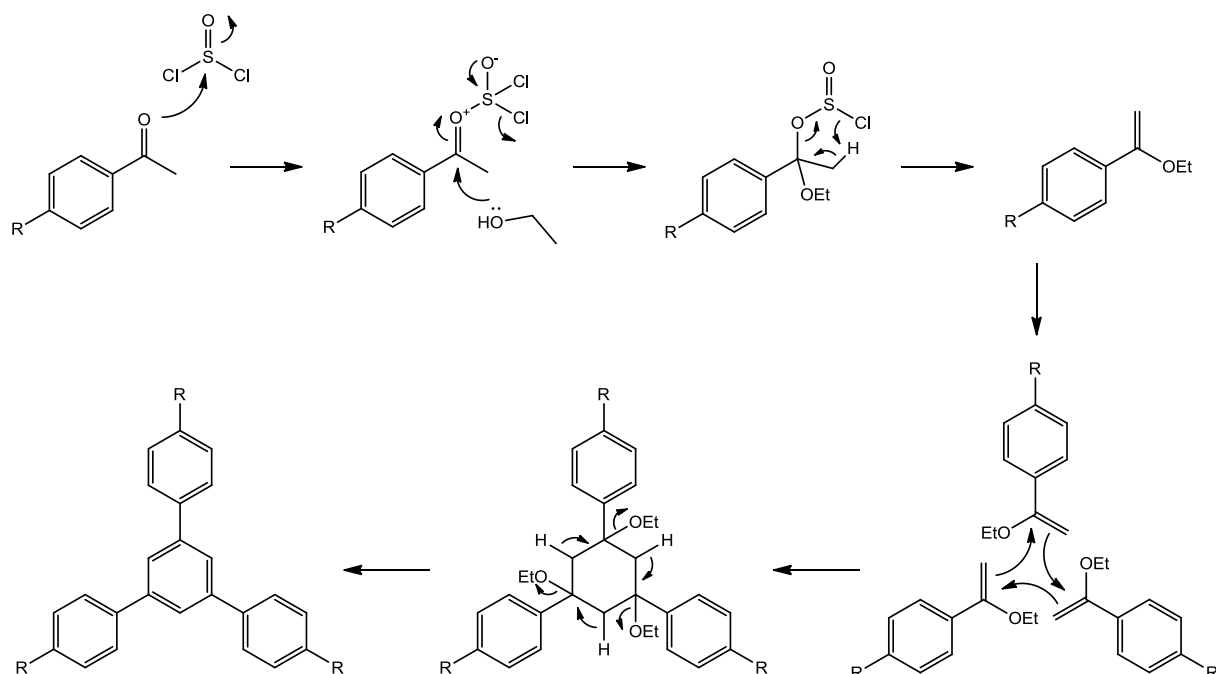
grupos hidroxilo do triálcool de partida permanecem intactos na estrutura final, possibilitando um tipo diferente de interações com os adsorvatos que acedem à superfície dos poros. No entanto, tendo em conta que não existe seletividade aparente entre as duas posições orto em relação a cada um dos grupos hidroxilo presentes no THPB, é de prever que os COFs obtidos a partir deste monómero sejam tendencialmente menos cristalinos do que os análogos do tipo  $\beta$ -cetoenamina de base TFP.

O 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benzeno **1.5** (THPB) foi obtido a partir da 4-hidroxiacetofenona, numa síntese realizada em 3 passos (Esquema 2.10).



Esquema 2.10

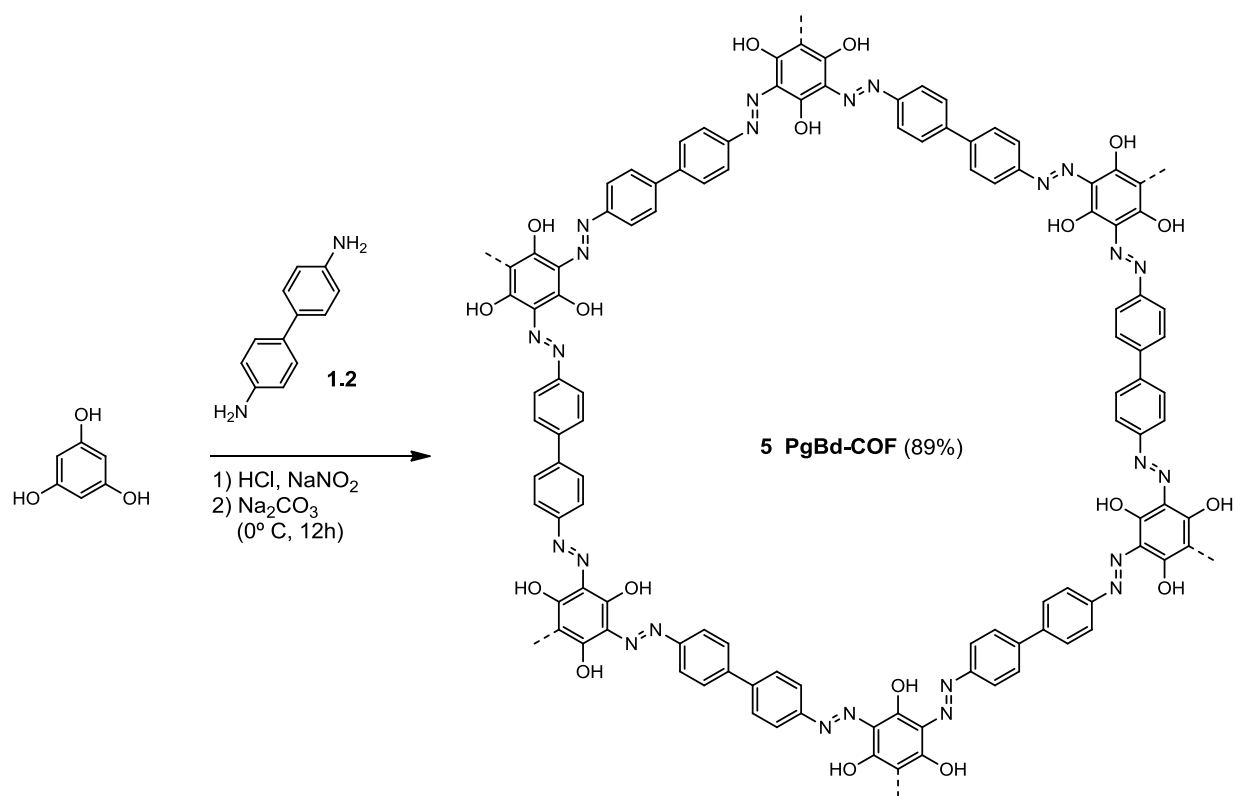
Inicialmente optou-se por testar a reação de trimerização direta do reagente de partida, em refluxo de etanol absoluto na presença de cloreto de tionilo, conforme descrito por Zhao *et al.*<sup>216</sup> Não foi, no entanto, obtido o produto desejado, possivelmente devido à competição entre os grupos hidroxilo do etanol e da 4-hidroxiacetofenona no passo de esterificação (Esquema 2.11), que impossibilitaram a trimerização. Decidiu-se, então, proceder à proteção dos grupos  $-\text{OH}$ , através da formação de um éter, seguido de reação de trimerização e subsequente desproteção dos grupos hidroxilo.



Esquema 2.11

O composto etilado 4-etoxiacetofenona **1.3** foi preparado por reação da 4-hidroxiacetofenona com iodeto de etilo, na presença de carbonato de potássio, em refluxo de acetonitrilo, durante 24 h. O óleo amarelado resultante, obtido com um rendimento de 91%, foi utilizado como reagente de partida para a síntese do 1,3,5-tris(4-etoxifenil)benzeno **1.4**. A reação de trimerização foi realizada em refluxo de etanol, após adição controlada de cloreto de tionilo, durante 1 h, resultando num sólido amarelado com rendimento de 29%. A etapa final de desproteção dos grupos hidroxilo foi realizada por reação entre o produto **1.4** e tribrometo de boro, em solução de diclorometano, à temperatura ambiente, durante 2 h, de acordo com o procedimento adaptado de Shen *et al.*<sup>217</sup> Após purificação por cromatografia em coluna de sílica-gel foi isolado o produto final 1,3,5-tris(4-hidroxifenil)benzeno **1.5** (THPB), na forma de um sólido branco, com um rendimento de 14%. Devido ao reduzido rendimento global da reação, não foi possível obter o composto em quantidade suficiente para ser utilizado na síntese de COFs diazo.

O composto PgBd-COF **5** foi preparado a partir do acoplamento diazo entre o floroglucinol e o sal de diazônio da benzidina **1.2** (Esquema 2.12). A reação, adaptada do procedimento descrito por Ji *et al.*<sup>218</sup>, foi realizada em dois passos: primeiro, foi promovida a reação da benzidina **1.2** com nitrito de sódio, em meio ácido, a 0 °C, para a diazotização da diamina; em seguida, foi efetuada a reação de acoplamento entre o sal de diazônio resultante e o floroglucinol, em meio básico, a 0 °C, durante 24 h. O precipitado da reação foi lavado com água destilada e acetona, resultando num sólido granular preto com um rendimento de 89%.



Esquema 2.12



# Capítulo 3

## 3. Caracterização de COFs

As estruturas orgânicas covalentes (COFs) sintetizadas foram submetidas a vários processos de caracterização. Este capítulo detalha os dados e a informação adquirida para os vários materiais após análise por espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, porosimetria e microscopia eletrônica de varrimento.

### 3.1 Espetroscopia de Infravermelho

As estruturas sintetizadas no decurso deste projeto foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), em modo de refletância total atenuada (ATR).

Por forma a aferir a formação de novas ligações, o espectro de TpPa-COF **2.1** foi comparado com os espectros dos respetivos monómeros, 1,3,5-triformilfloglucinol (TFP) **1.1** e 4-fenilenodiamina (PDA) (Figura 3.1).

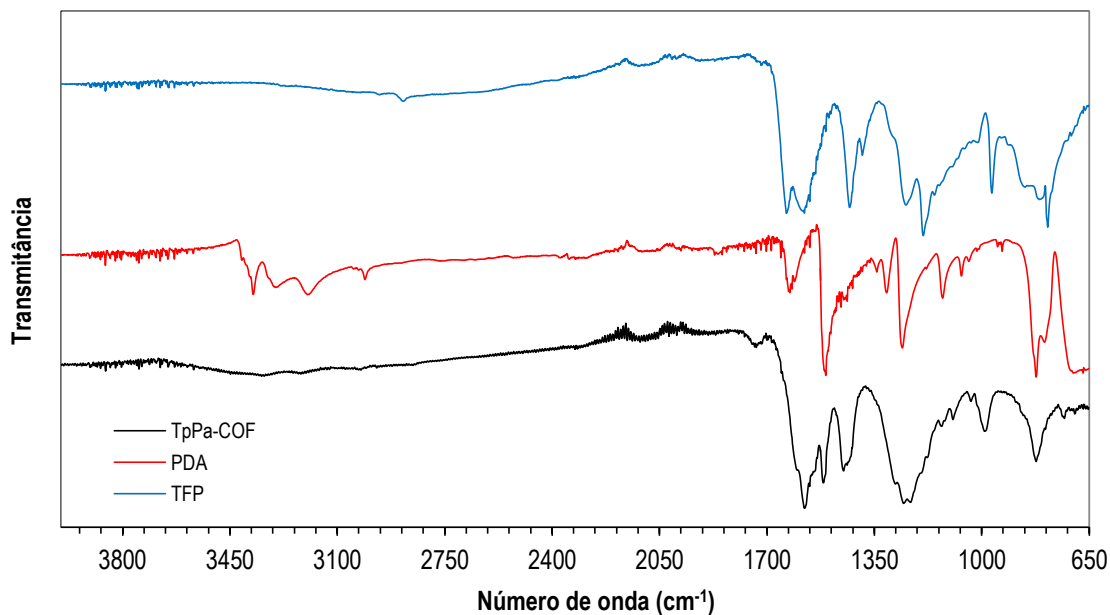


Figura 3.1 Espectros IV de TpPa-COF e dos monómeros TFP e PDA.

O espectro do COF permitiu, desde logo, confirmar a extensão da reação, dado que não foram observadas as bandas existentes nos monómeros de partida, designadamente a banda de *stretching* C-H de grupo aldeído, presente no TFP ( $2883\text{ cm}^{-1}$ ), e as bandas de *stretching* N-H de amina primária, presentes na PDA ( $3375\text{--}3186\text{ cm}^{-1}$ ). Adicionalmente, comprovou-se que ocorreu tautomerização a  $\beta$ -cetoenamina; se a estrutura existisse na forma enólica, esperar-se-ia encontrar uma banda intensa e larga de *stretching* do grupo hidroxilo, a partir de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , e uma banda de intensidade média de *stretching* de ligação imina, a cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , o que não se observou. Em vez disso, verificou-se a presença de um pico intenso a  $1578\text{ cm}^{-1}$ , pertencente à banda de *stretching* C=C, uma a aproximadamente  $1600\text{ cm}^{-1}$ , relativa ao *stretching* C=O, e ainda uma outra a  $1253\text{ cm}^{-1}$ , característica do *stretching* da ligação simples C-N. Os picos C=C e C=O surgem a números de onda inferiores aos dos característicos para estes grupos, devido à extensa conjugação eletrónica existente na estrutura polimérica, assim como o carácter mais cristalino do material. O pico de *stretching* C=O está parcialmente fundido com a banda C=C, aparecendo, assim, apenas como um “ombro”. Observaram-se, ainda, duas bandas a  $827\text{ cm}^{-1}$  e  $995\text{ cm}^{-1}$ , atribuíveis a *bending* de C-H de carbono  $sp^2$ , e uma banda a  $1520\text{ cm}^{-1}$ , possivelmente relativa a *bending* N-H. Os padrões obtidos vão ao encontro dos reportados na literatura<sup>25</sup>.

Foram também comparados os espectros dos três COFs de base TFP sintetizados (TpPa-COF **2.1**, TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3**), no sentido de verificar se ocorrem diferenças nas bandas obtidas em função da estrutura da diamina (Figura 3.2).

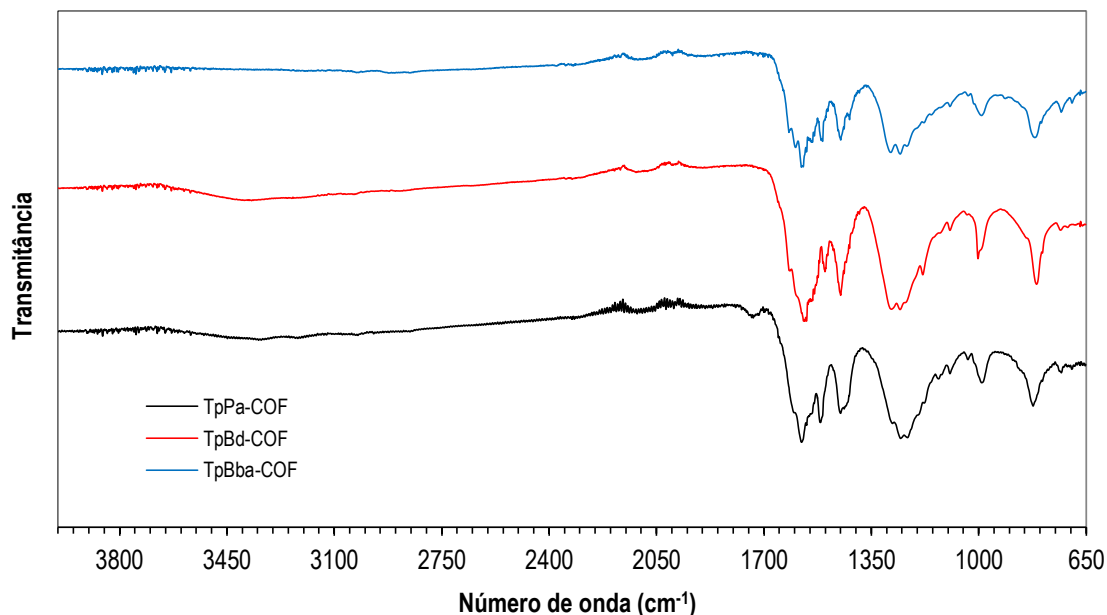
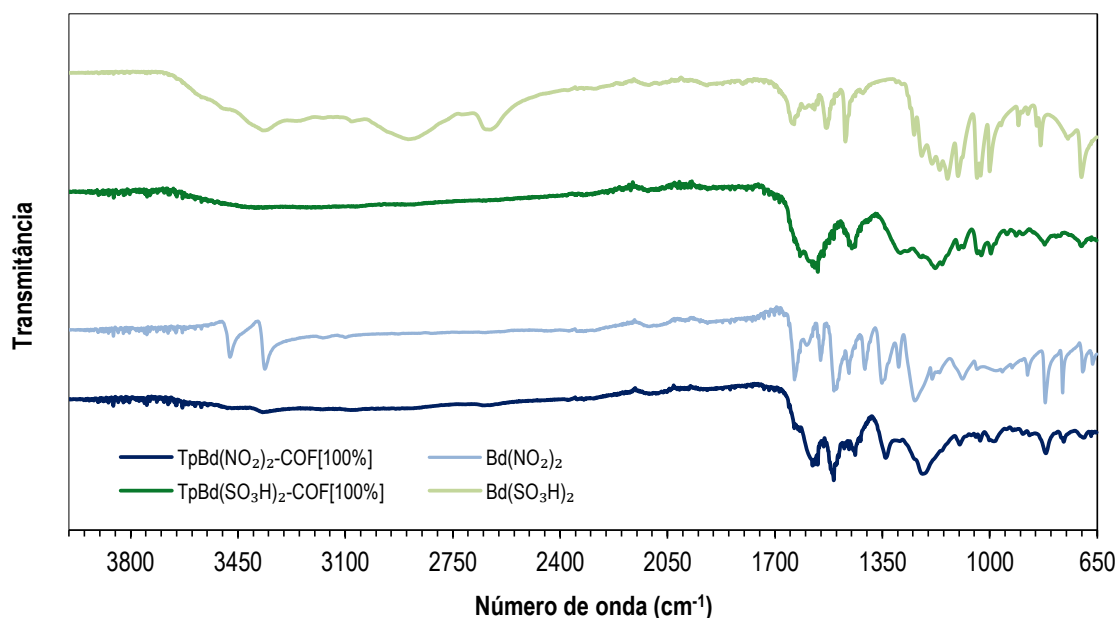


Figura 3.2 Espectros IV de TpPa-COF, TpBd-COF e TpBba-COF.

Observou-se que os espectros dos três COFs são bastante idênticos. Tal como analisado no caso do TpPa-COF (Figura 3.1), os produtos encontram-se na forma  $\beta$ -cetoenamina devido à existência das bandas de *stretching* dos grupos C=C, C=O e C-N. Efetivamente, como os COFs são estruturalmente semelhantes, possuindo o mesmo tipo de grupos (e conseqüentemente o mesmo caráter relativamente às vibrações de ligação), diferindo apenas no tamanho da diamina utilizada, as diferenças espectrais são mínimas e surgem essencialmente na região *fingerprint*.

Os espectros dos COFs de base TpBd-COF funcionalizados com grupos nitro (TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2**) e ácido sulfônico (TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**) foram comparados com os espectros das diaminas utilizadas nas respectivas sínteses e são apresentados na Figura 3.3.



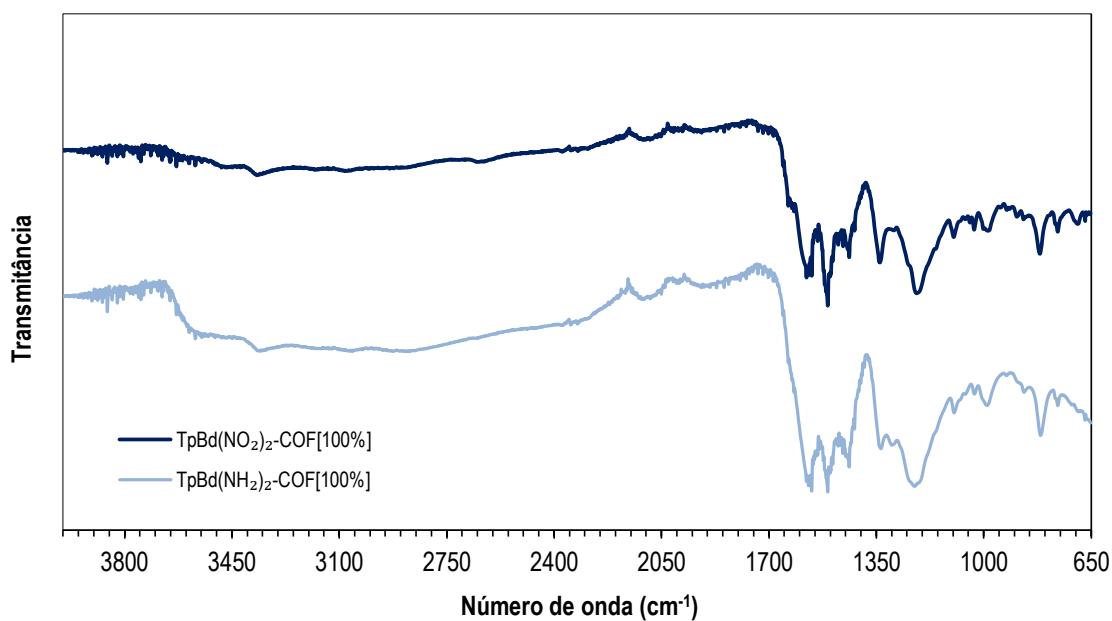
**Figura 3.3** Espectros IV de COFs de base TpBd-COF funcionalizados e respectivas diaminas.

A ausência dos picos de *stretching* N-H, presente nos espectros das diaminas ( $3474\text{--}3360\text{ cm}^{-1}$ ), evidencia, uma vez mais, a extensão da reação em ambos os COFs. No espectro do COF nitrado **3.1.2** são observadas, tal como na benzidina nitrada,  $\text{Bd}(\text{NO}_2)_2$ , as bandas fortes características de *stretching* N-O de grupos nitro aromáticos, a  $1337\text{ cm}^{-1}$  (*stretching* simétrico) e  $1508\text{ cm}^{-1}$  (*stretching* assimétrico), indicando que o grupo nitro da diamina continua presente na estrutura. Estes valores estão de acordo com os dados reportados na literatura para este material<sup>215</sup>. Relativamente ao COF sulfonado **3.2.2**, verifica-se que o espectro da diamina utilizada na sua síntese,  $\text{Bd}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , apresenta um conjunto de picos fortes, entre  $1247\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , correspondentes ao *stretching* S=O do grupo sulfónico, assim como uma banda larga e intensa, a partir de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , característica da gama de vibrações *stretching* O-H do ácido quando são estabelecidas pontes de hidrogénio intermoleculares. Esta última banda não se encontra presente no espectro do COF, o que significa que não são estabelecidas pontes de hidrogénio ao longo da estrutura – o que seria de esperar, dado que, ao adquirir a estrutura tridimensional, os grupos  $-\text{SO}_3\text{H}$ , especialmente constringidos, deixam de interagir eficazmente entre si.

Foram também comparados os espectros do COF nitrado  $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}[100\%]$  **3.1.2** e do sólido resultante da redução dos grupos nitro a grupos amina,  $\text{TpBd}(\text{NH}_2)_2\text{-COF}[100\%]$  **4** (Figura 3.4). Observou-se, no espectro do COF reduzido, não só o surgimento de uma banda larga a partir dos  $3000\text{ cm}^{-1}$ , correspondente, embora de forma pouco conclusiva, ao *stretching* N-H, como também a redução da intensidade dos picos de *stretching* N-O, previamente identificados a  $1337\text{ cm}^{-1}$  e  $1508\text{ cm}^{-1}$ . Isto permite concluir que, embora a reação de redução



não tenha sido completa, terá ocorrido efetivamente a redução parcial de alguns grupos nitro a grupos amina.



**Figura 3.4** Espectros IV de TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] e TpBd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%].

## 3.2 Termogravimetria

A estabilidade térmica dos diferentes COFs sintetizados foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA).

Foram comparados os perfis de degradação térmica entre TpPa-COF **2.1**, TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3**, estruturas quimicamente semelhantes mas partindo de diaminas de diferentes dimensões (Figura 3.5).

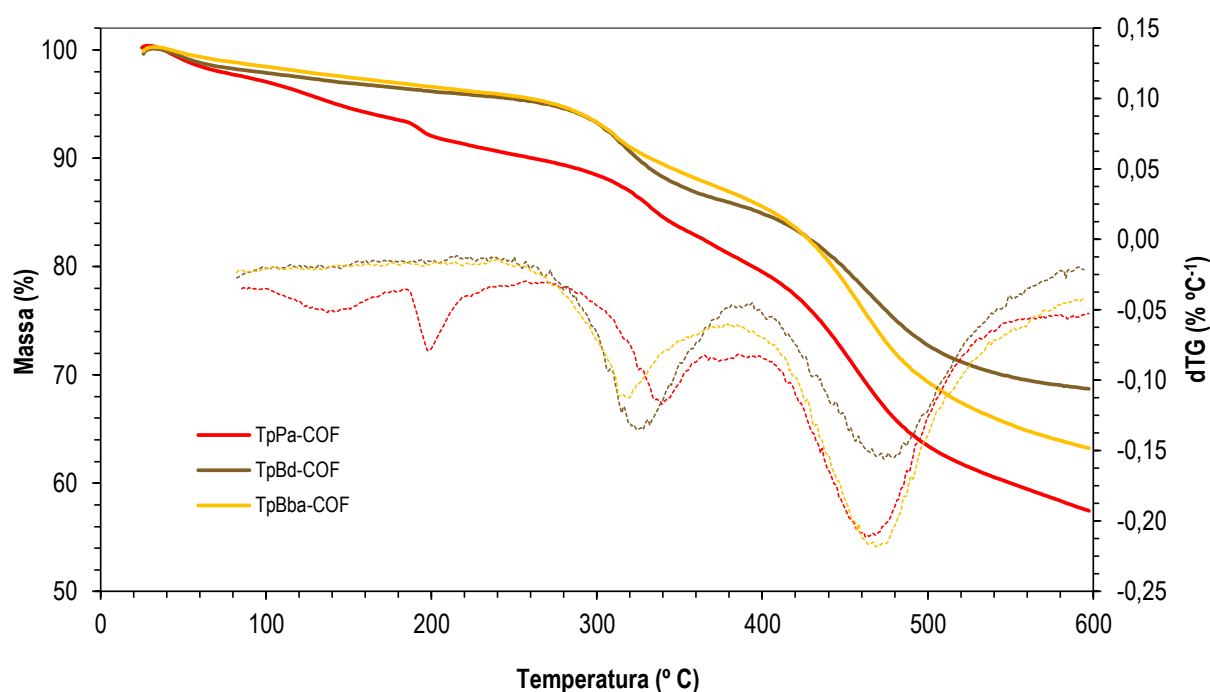


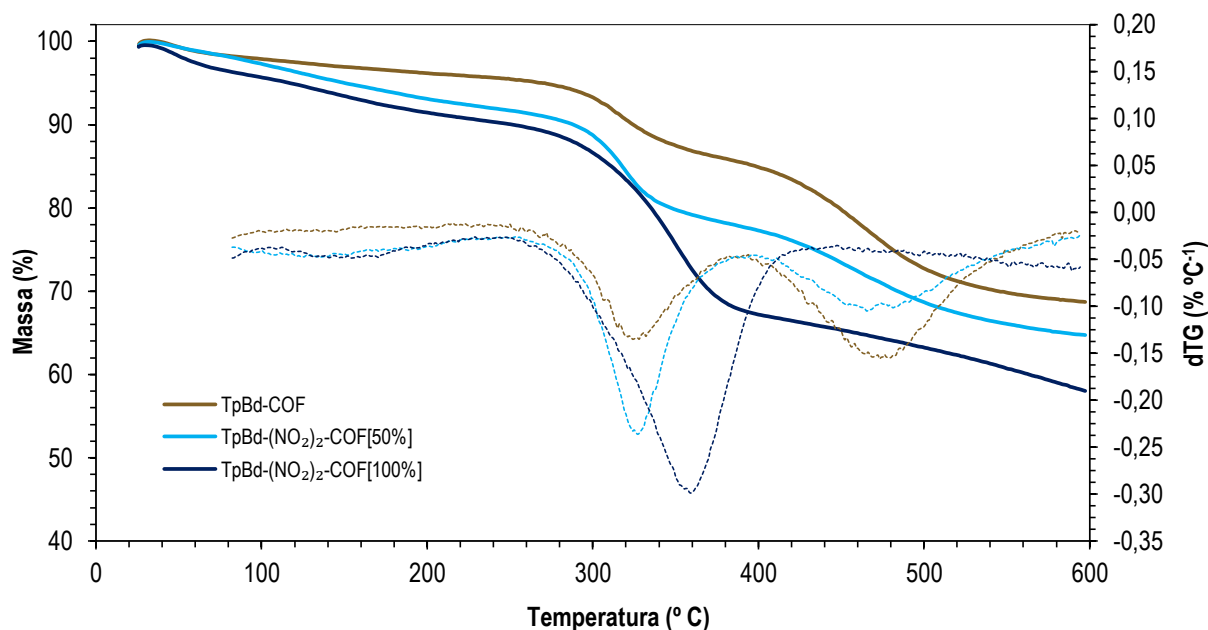
Figura 3.5 Termogramas e respetivos dTGs de TpPa-COF, TpBd-COF e TpBba-COF.

Conclui-se que os três materiais apresentam perfis de degradação bastante idênticos, com picos de degradação em gamas de temperatura semelhantes que serão associáveis entre si e corresponderão à quebra do mesmo tipo de ligação química ou de interações intermoleculares. O TpPa-COF **2.1**, cuja amostra não fora sujeita a lavagem por soxhlet após a síntese, apresentou vestígios de compostos retidos na sua estrutura porosa, comprovados pela perda gradual de massa até cerca de 200 °C, com perdas mais acentuadas a 137 °C e 190 °C. A ausência deste decréscimo nos outros dois materiais atesta a eficiência dos processos de lavagem pós-sintética adotados. Verifica-se também que os materiais TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3** apresentam elevada estabilidade térmica até cerca de 310 °C, temperatura a partir da qual começa a haver uma perda acentuada de massa, a 323 °C e 314 °C, respetivamente (Anexo 3). No TpPa-COF **2.1**, pelo contrário, o fenómeno de degradação correspondente ocorre apenas a 340 °C, o que poderá sugerir, uma vez a ligação química ser semelhante entre as amostras, a maior robustez de empacotamento e de interações entre camadas poliméricas do material. A menor temperatura de degradação verificada para a amostra de TpBba-COF **2.3**, sintetizado a partir da condensação entre TFP **1.1** e 4,4'-etilenodianilina, poderá explicar-se pelo facto de a referida diamina, que contém no centro da sua estrutura carbonos de hibridização  $sp^3$ , conferir ao sólido uma liberdade conformacional que não se verifica nos outros dois COFs, tornando a estrutura menos resistente termicamente.

O segundo evento de perda de massa ocorre a 462 °C, 470 °C e 469 °C para os compostos **2.1**, **2.2** e **2.3**, respetivamente (Anexo 3). A proximidade entre as temperaturas

máximas de degradação sugere, uma vez mais, a semelhança estrutural entre os sólidos. A menor temperatura de degradação observada para a amostra TpPa-COF **2.1**, mostra que foi neste composto que o primeiro fenómeno de degradação afetou mais a estrutura sólida. Os resultados obtidos estão de acordo com os descritos na literatura<sup>25,214,219</sup>.

Por forma a estudar a influência do grau de funcionalização na estabilidade térmica dos COFs, foram comparados os perfis termogravimétricos de TpBd-COF **2.2** e dos seus derivados nitrados TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2** (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Termogramas e respetivos dTGs de TpBd-COF e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF de diferentes frações molares.

A partir do gráfico é possível concluir que uma maior percentagem molar de funcionalização resulta num aumento da estabilidade térmica. O composto TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1**, que possui uma percentagem molar de 50% (mol/mol) de diamina nitrada, apresenta um perfil termogravimétrico bastante coincidente com o perfil do composto análogo não funcionalizado (TpBd-COF **2.2**) no que respeita às temperaturas dos eventos de degradação, que ocorrem a 324 °C e 323 °C, e depois a 466 °C e 470 °C, respetivamente (Anexo 3). Já no composto totalmente funcionalizado (TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2**), o primeiro evento ocorre a uma temperatura máxima de degradação muito superior (360 °C) e resulta numa degradação muito mais extensa; o segundo evento de degradação, que nos outros dois materiais ocorre abaixo dos 500 °C, não chega, neste caso, a verificar-se até aos 600 °C. Uma possível explicação para este aumento da estabilidade térmica poderá ser a polarização induzida pelos grupos nitro à estrutura polimérica, aumentando a intensidade das forças intermoleculares entre as camadas e consequentemente a resistência à degradação térmica. Efetivamente, embora se pudesse supor, à partida, que a repulsão eletrostática entre

os grupos nitro, assim como o próprio volume desses novos grupos, introduziriam tensão acrescida na estrutura, o fenómeno da indução de polarização poderá ser suficiente para compensar esse fator.

Podem ser retiradas conclusões semelhantes da comparação entre os padrões de TG de TpBd-COF e dos seus derivados sulfonados TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**, cujos gráficos são apresentados no Anexo 4.

### 3.3 Porosimetria

As propriedades referentes à porosidade permanente dos compostos foram determinadas a partir de isotérmicas de azoto para os sólidos não funcionalizados TpPa-COF **2.1**, TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3**. As curvas das isotérmicas de adsorção e desorção realizadas para o TpBd-COF **2.2** estão representadas na Figura 3.7. O padrão obtido corresponde nitidamente ao perfil de isotérmica de Tipo 1, ou de Langmuir, que se verifica para os fenómenos de adsorção gasosa por parte de compostos microporosos. Este resultado vai ao encontro das previsões teóricas, dado que se esperaria encontrar uma estrutura apresentando poros de dimensões reduzidas, definidos pela condensação reticulada e orientada entre o TFP **1.1** e a diamina. A isotérmica revela ainda que o processo de adsorção é reversível. Podem ser retiradas as mesmas conclusões a partir das curvas obtidas para TpPa-COF **2.1** e TpBba-COF **2.3**, apresentadas no Anexo 5.

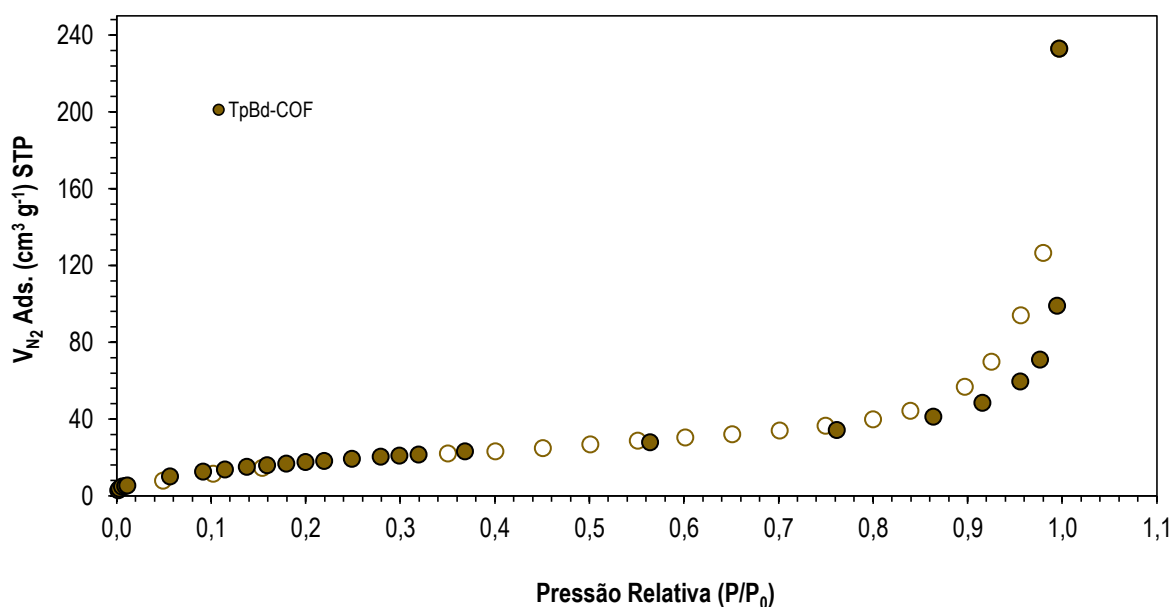


Figura 3.7 Isotérmicas de adsorção e desorção de N<sub>2</sub> por TpBd-COF.

Os valores de área superficial BET e diâmetro médio dos poros estão descritos na Tabela 3.1. É de realçar que se verifica, entre os compostos **2.1** e **2.2**, uma relação entre o diâmetro médio do poro estimado e o tamanho da diamina utilizada na síntese do material; o TpBd-COF foi sintetizado a partir da diamina de maiores dimensões (benzidina), e consequentemente apresenta poros com quase o triplo do diâmetro médio, comparativamente aos do TpPa-COF **2.1** (20,77 nm e 7,56 nm, respetivamente). No entanto, é interessante verificar que o TpBba-COF **2.3**, obtido a partir da diamina de maiores dimensões (4,4'-etilenodianilina), apresenta a menor área superficial BET ( $32,36 \pm 0,84 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e um diâmetro médio de poro de apenas 9,05 nm, muito inferior ao estimado para TpBd-COF **2.2**. Isto pode ser explicado pela liberdade conformacional acrescida que a 4,4'-etilenodianilina, possuindo ligações  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  na sua estrutura, confere ao polímero, resultando em poros mais fechados e numa área superficial menos acessível a adsorvatos. É de salientar, ainda, que os tamanhos médios de poros apurados são bastante superiores aos tamanhos estimados a partir dos modelos computacionais geometricamente otimizados das estruturas, correspondentes aos diâmetros obtidos para as estruturas teóricas de topologia hexagonal. Isso significa que a maior contribuição para a porosidade dos sólidos não advém da formação desse tipo de estrutura cristalina.

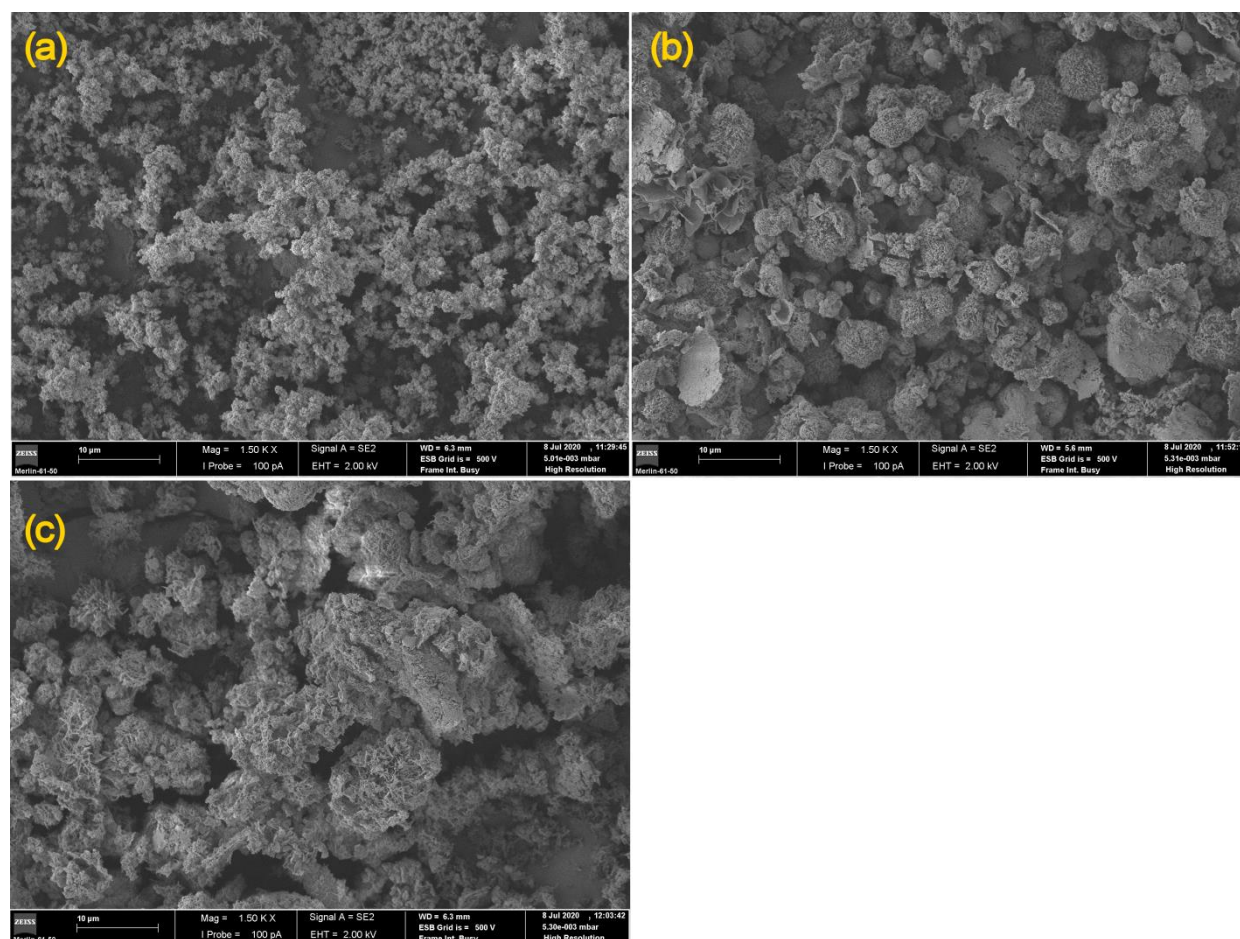
**Tabela 3.1** Parâmetros obtidos das isotérmicas de N<sub>2</sub> realizadas.

Nome	Composto	Área Superficial BET ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Diâmetro Médio de Poro (nm)	Diâmetro Estimado de Poro <sup>a</sup> (nm)
TpPa-COF	<b>2.1</b>	82,9 (2,1)	0,9986	7,56	1,83
TpBd-COF	<b>2.2</b>	69,3 (1,4)	0,9991	20,77	2,76
TpBba-COF	<b>2.3</b>	32,36 (0,84)	0,9986	9,05	3,16

<sup>a</sup> Estimado a partir da estrutura geometricamente otimizada no software Materials Studio (módulo Forcite).

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varrimento

A morfologia dos COFs foi analisada por microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Na Figura 3.8 estão representadas imagens obtidas para os compostos TpPa-COF **2.1**, TpBba-COF **2.3** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1**.



**Figura 3.8** Imagens SEM de (a) TpPa-COF, (b) TpBba-COF e (c) TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] (x1500).

De entre as três amostras, o composto TpPa-COF **2.1** apresenta os agregados de menores dimensões. É possível observar uma morfologia de glóbulos e pequenos agregados esféricos, de tamanhos regulares compreendidos entre 2 e 3 µm, formados a partir de outros glóbulos de dimensões semelhantes, indicando que o processo de síntese ocorreu a partir da formação de núcleos poliméricos independentes entre si. A rugosidade observada à superfície dos referidos glóbulos confirma, adicionalmente, a porosidade do material. A morfologia é semelhante à da reportada na literatura<sup>25</sup>.

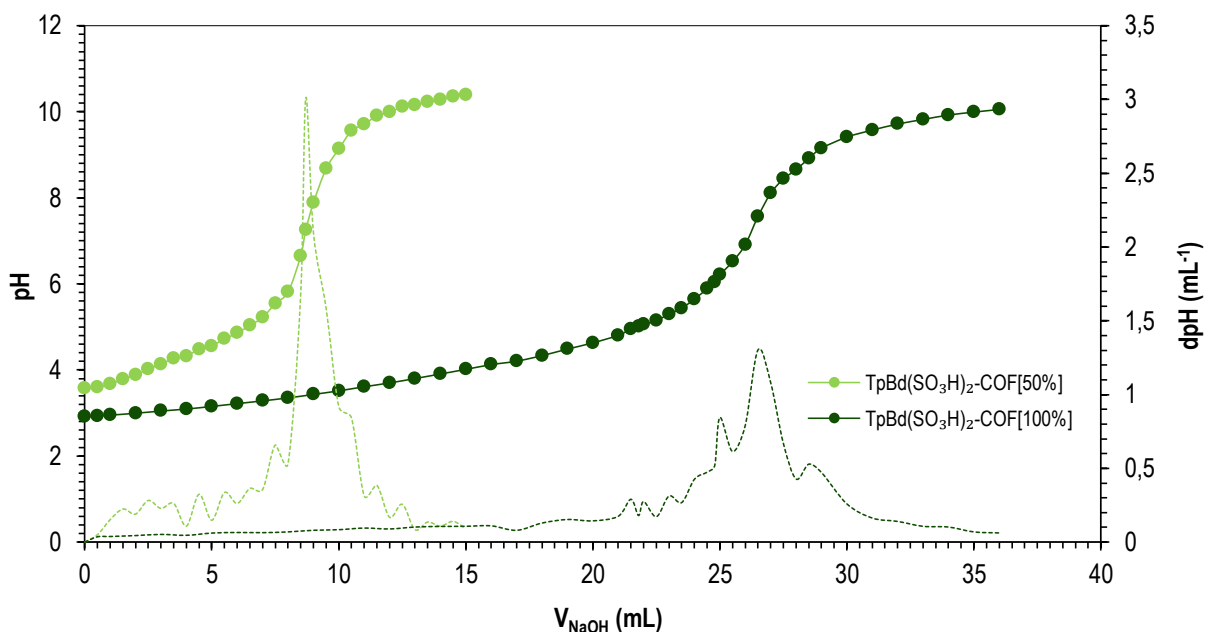
Na amostra de TpBba-COF **2.3** observam-se vários padrões de morfologia, o que sugere heterogeneidade e mesoporosidade do material. Existem agregados de dimensões díspares, desde 1 a 10 µm, em formatos variados, entre glóbulos e estruturas tubulares e lamelares, estando todos eles dispersos aleatoriamente, sem ordem aparente. Esta variedade morfológica, não observada para os outros dois materiais, poderá dever-se à superior liberdade conformacional permitida pelas ligações C-C entre carbonos *sp*<sup>3</sup> presentes na estrutura, provenientes da diamina utilizada na síntese. A área superficial BET estimada para o composto TpBba-COF **2.3**, significativamente inferior à encontrada para o TpPa-COF **2.1** (estudo apresentado na Secção 3.3), vai ao encontro das morfologias observadas para os dois

materiais; uma maior rugosidade de superfície e uma menor dimensão média de agregados conduzem a uma maior área superficial.

A estrutura do composto  $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}[50\%]$  **3.1.1** sugere um processo de cristalização semelhante ao verificado para a amostra de  $\text{TpPa-COF}$  **2.1**, na medida em que apresenta também uma morfologia globular de agregados de dimensões regulares. Os glóbulos são, no entanto, de maiores dimensões (até  $20\ \mu\text{m}$ ), e os espigões observados são mais nítidos e aparentemente também de maior dimensão.

### 3.5 Titulação e determinação de $pK_a$

Os COFs sintetizados contendo grupos ácido sulfônico foram titulados com uma solução de hidróxido de sódio, por forma a determinar e comparar os respetivos graus de acidez. Na Figura 3.9 estão representadas as curvas de titulação, e respetivas derivadas, obtidas para suspensões de  $50,0\ \text{mg}$  de  $(\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%])$  **3.2.1** e  $(\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%])$  **3.2.2** por titulação com uma solução de  $\text{NaOH}$   $7,65\ \text{mM}$ .



**Figura 3.9** Titulações de  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%]$  e  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%]$ .

Na titulação da estrutura  $(\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[100\%])$  **3.2.2**, sulfonada a 100% (mol/mol), atingiu-se o ponto de equivalência após a adição de  $26,5\ \text{mL}$  de solução básica, a partir do qual se obteve um valor experimental de benzidina sulfonada,  $\text{Bd}(\text{SO}_3\text{H})_2$ , em termos de

percentagem mássica relativa à estrutura global de 50,0 mg utilizada na experiência, de 70,1% (m/m). A percentagem mássica teórica dessa diamina, calculada em 71,1%, é bastante semelhante à do valor experimental obtido, o que permite concluir que o composto sintetizado possui uma distribuição estequiométrica muito próxima da esperada. Foi obtido ainda um valor experimental de  $pK_a$  de 3,88 a partir da equação de Henderson-Hasselbalch.

Por sua vez, o ponto de equivalência do composto (TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1**, sulfonado a 50% (mol/mol), foi atingido após a adição de 8,7 mL de solução básica, o que corresponde a uma percentagem mássica de Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub> de 22,9%, relativamente à massa de 50,0 mg de COF utilizada. Este valor é significativamente inferior à percentagem mássica teórica determinada para este composto (45,6%), o que permite concluir que, durante o processo de síntese e de cristalização, a benzidina (não funcionalizada) foi seletivamente integrada na estrutura em detrimento do seu análogo sulfonado, Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. O fenómeno pode ser explicado pela menor reatividade geral da benzidina sulfonada, dado que a presença dos grupos -SO<sub>3</sub>H, para além de tornarem a amina menos nucleofílica, contribuem para o aumento do impedimento estérico devido ao seu elevado volume. O  $pK_a$  calculado para este COF foi de 4,48.



# Capítulo 4

## 4. Adsorção de Poluentes e Fármacos

Os COFs têm-se revelado promissores em aplicações de remoção de contaminantes de águas residuais. Estes compostos, como referido anteriormente, apresentam, como principais vantagens, uma elevada versatilidade de síntese e porosidade permanente, características que permitem controlar o ambiente químico com precisão ao nível atómico e lhes conferem uma seletividade sem precedentes na captura de compostos específicos. As suas invulgares estabilidades térmica e química permitem-lhes também resistir a vários solventes e a condições drásticas, tornando possível, por exemplo, a remoção de adsorvatos sequestrados nos poros, para efeitos de reutilização, sem danificar a estrutura do sólido. Além disso, a facilidade em sintetizar COFs compósitos, em matrizes poliméricas ou inorgânicas, permitem projetar estruturas mais elaboradas, especializadas e seletivas de filtração e separação<sup>26</sup>.

Neste capítulo são descritos os testes de adsorção de vários poluentes em meio aquoso utilizando COFs. Foram estudadas e comparadas, designadamente, as eficiências de

remoção, as isotérmicas e as cinéticas de adsorção de um total de 7 COFs, com estruturas e propriedades distintas, na adsorção de diclofenac, azul de metileno e alaranjado de metilo.

#### 4.1 Otimização das Condições de Tratamento Pós-Sintético de COFs

Foram determinadas, inicialmente, as melhores condições de acondicionamento pós-síntese dos COFs, no período que antecede as experiências de remoção de poluentes em meio aquoso. Para que o processo de adsorção possa ser rigoroso e reprodutível, é importante assegurar que os poros do COF se encontram desobstruídos. É necessário, por isso, retirar a maior quantidade possível de espécies indesejadas retidas nos poros, como subprodutos ou compostos não reagidos decorrentes do processo de síntese, resíduos de solvente ou simplesmente gases adsorvidos da atmosfera. Nos casos dos COFs e outros polímeros, é frequente submeter o sólido obtido, após lavagem convencional ou por Soxhlet em solventes adequados, a processos como, por exemplo, aquecimento em estufa de vácuo ou ciclos de *freeze-pump-thaw*, que permitem eliminar as partículas mais resilientes. Neste projeto, tendo o composto TpPa-COF como exemplo, foi analisada a viabilidade do aquecimento por estufa como forma de tratamento pós-sintético para os COFs.

Nesse sentido, duas amostras de TpPa-COF, aquecidas numa estufa a 120 °C e 220 °C, respetivamente, durante 24 horas, foram comparadas a uma amostra sem acondicionamento pós-sintético. Os sólidos foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (Anexo 6) e termogravimetria (Anexo 7). Verificou-se que as três amostras apresentam espectros de infravermelho semelhantes, concluindo-se que não ocorreu nenhuma alteração significativa ao nível das ligações químicas (análise das bandas FT-IR de TpPa-COF na Secção 3.1).

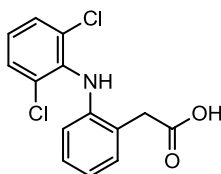
Relativamente à análise termogravimétrica, observou-se que a amostra não submetida a aquecimento apresentou dois fenómenos de perda de massa, entre aproximadamente 100 °C e 200 °C, que não ocorreram nas duas amostras aquecidas na estufa, o que indica a presença de espécies retidas na sua estrutura, provavelmente resíduos de solvente decorrentes da extração por Soxhlet. Tanto a amostra não aquecida como a amostra aquecida na estufa a 120 °C apresentam dois eventos de perda de massa, a cerca de 340 °C e 460 °C, respetivamente, correspondentes à degradação da estrutura, o que sugere que o tratamento a 120 °C não interfere significativamente na integridade estrutural do sólido. Estes valores vão ainda ao encontro aos reportados para o TpPa-COF sintetizado pelo método convencional<sup>25</sup>, evidenciando a viabilidade da síntese por microondas. Na amostra tratada a 220 °C, porém, não se observa o primeiro fenómeno de perda de massa, a cerca de 340 °C, o que permite

concluir que ocorreram alterações físicas no COF devido às condições mais drásticas de temperatura.

De igual modo, por forma a estudar o efeito do aquecimento por estufa no desempenho de adsorção, foram comparadas as capacidades de remoção de diclofenac por parte dos compostos TpPa-COF, TpBd-COF e TpBba-COF, com e sem tratamento por aquecimento em estufa a 120 °C, durante 24 horas (Anexo 8). Verificou-se que as capacidades de adsorção dos COFs submetidos a aquecimento prévio foram consistentemente inferiores às dos sólidos não tratados. Os resultados permitem concluir que o tratamento por aquecimento, apesar de desobstruir a estrutura porosa por libertação de resíduos retidos, interfere o suficiente na estrutura do COF para perturbar o processo de adsorção, razão pela qual se decidiu, assim, não submeter os compostos sintetizados a nenhum outro tipo de tratamento pós-sintético para além das lavagens convencional e por Soxhlet.

## 4.2 Adsorção de Diclofenac

O diclofenac, nome comum atribuído ao ácido 2-(2-((2,6-diclorofenil)amino)fenil)acético, é um fármaco da família dos anti-inflamatórios não-esteroides (Figura 4.1).



**Figura 4.1:** Estrutura do diclofenac (DCF).

Vendido nas formas de sal de sódio ou potássio, é geralmente utilizado como agente anti-inflamatório, antipirético e analgésico. O seu mecanismo de ação consiste na inibição da síntese de prostaglandinas, determinantes nos processos de inflamação, por inibição da enzima responsável pela sua produção, a cicloxigenase-2. O seu amplo consumo pela população em geral (é uma das substâncias ativas atualmente mais vendidas em Portugal, de acordo com os dados do INFARMED<sup>220</sup>) tornou o diclofenac num composto a ter em consideração no que respeita à preservação de águas e efluentes. Efetivamente, a Diretiva 2013/39/UE, que estabelece parâmetros de monitorização e vigilância para novos fármacos e outras substâncias emergentes nas águas e efluentes na União Europeia, identifica o

diclofenac como eventual composto de risco para o meio aquático<sup>220</sup>, razões pelas quais é especialmente relevante desenvolver estratégias eficientes para a sua remoção.

A pH neutro, o diclofenac é um composto relativamente lipofílico ( $\log P = 1,22$ ) e encontra-se predominantemente na forma desprotonada ( $pK_a = 4,5$ )<sup>96</sup>. O seu espectro de absorção de radiação ultravioleta-visível apresenta um pico máximo de absorção a aproximadamente 276 nm, tornando possível a sua quantificação espectrofotométrica.

No entanto, a quantificação direta de diclofenac tornou-se um obstáculo devido à presença pontual de determinados interferentes provenientes do COF utilizado na experiência de adsorção. Os interferentes encontrados consistem, essencialmente, em substâncias retidas nos poros do COF, como vestígios de solvente, monómeros ou dímeros, resistentes aos processos de extração empregados, que são posteriormente libertados na solução de poluente durante o processo de adsorção. Análises qualitativas dos espectros obtidos a partir da incubação de massas semelhantes (cerca de 3 mg) de vários COFs em volumes semelhantes (15 mL) de água ultrapura revelaram que os interferentes libertados apresentam perfis de absorção semelhantes entre as várias amostras, verificando-se em todos eles uma absorvância significativa no comprimento de onda de quantificação do diclofenac, 276 nm (Anexo 9). Foram efetuados testes subsequentes de despiste, no sentido de encontrar uma relação entre a massa de COF utilizada e a absorvância de interferente medida; no entanto, observou-se que a quantidade de interferentes libertados, possivelmente devido ao carácter heterogéneo do sólido obtido durante o processo de síntese, é essencialmente aleatória, independente da massa de COF, e assim impossível de contornar por meios estatísticos de tratamento de dados (Anexo 10). Testes adicionais de comparação qualitativa de espectros, antes e após a filtração de amostras de solução de interferente através de filtros de seringa, com poros de diâmetros 0,45  $\mu\text{m}$  e 0,20  $\mu\text{m}$ , demonstraram, ainda, que os interferentes presentes são essencialmente de pequenas dimensões (Anexo 11).

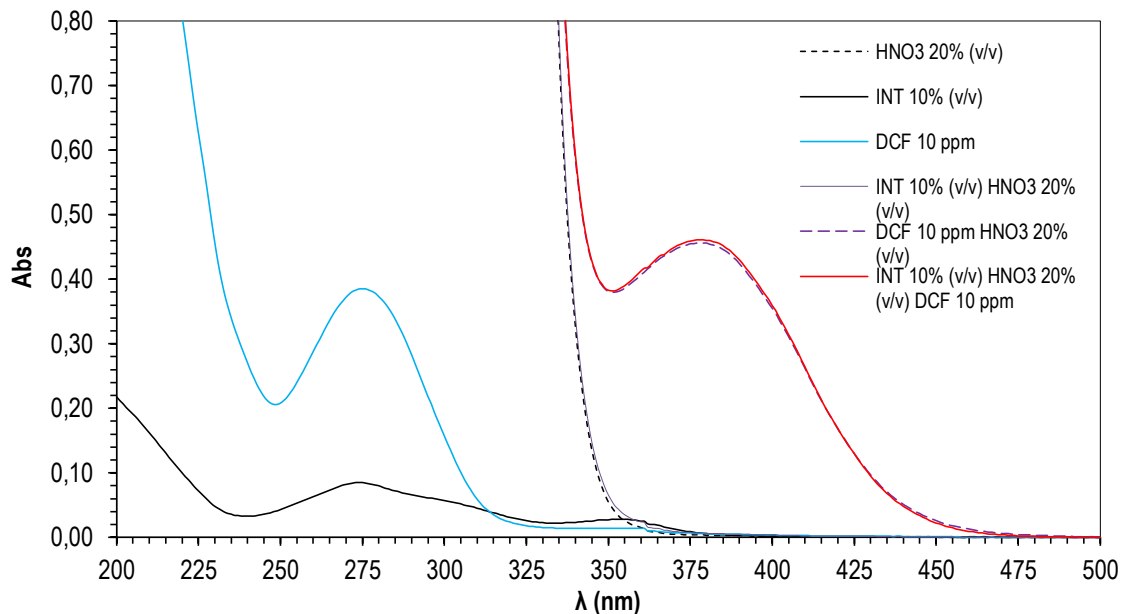
Por estes motivos, foi necessário desenvolver um método analítico que permitisse quantificar a concentração de diclofenac em solução, com precisão e rigor, na presença de interferentes provenientes dos COFs.

#### 4.2.1 Validação de um Método Analítico para Quantificação de Diclofenac

No sentido de quantificar a concentração de diclofenac em solução nos testes de adsorção do fármaco por parte de COFs, foi adotado o método desenvolvido e validado por *Martin et al.*<sup>221</sup> O procedimento consiste em tratar a solução de diclofenac com ácido nítrico concentrado 65% (m/v) e quantificar, por espectrofotometria ultravioleta-visível, os produtos da reação. Por adição de ácido nítrico, a solução de diclofenac, transparente em água, adquire uma coloração que varia entre amarelo-esverdeado e acobreado, cujo pico de absorção é

desviado dos 276 nm para os 380 nm. Dado que os interferentes provenientes dos vários COFs testados não absorvem nesse comprimento de onda, foram realizadas uma série de análises no sentido de validar o uso deste método.

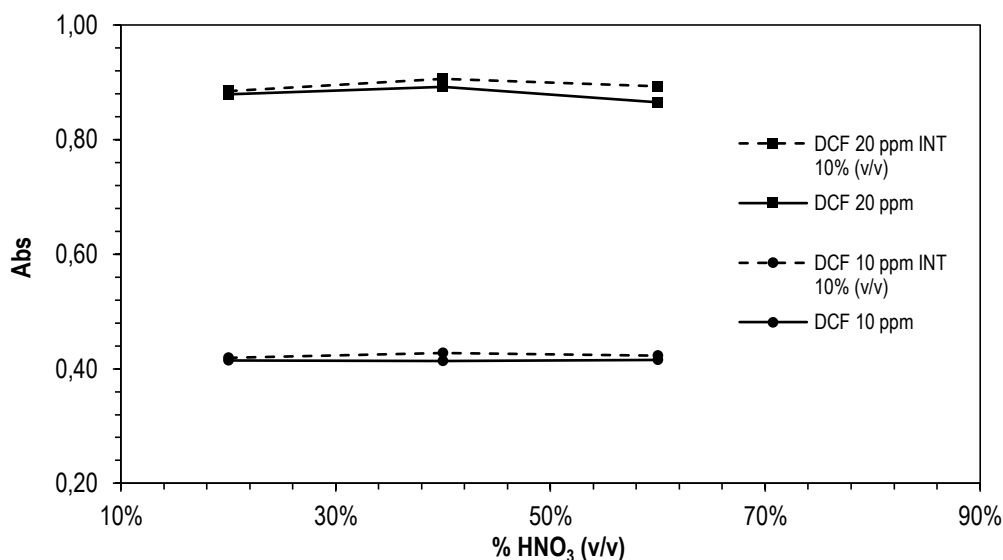
Inicialmente, foram realizados testes preliminares que permitissem uma comparação e análise qualitativas dos espectros de absorção UV-Vis de várias soluções de diclofenac e de interferente, com e sem tratamento de ácido nítrico concentrado (Figura 4.2).



**Figura 4.2** Comparação qualitativa de absorção de misturas de DCF, interferente e HNO<sub>3</sub>.

Os testes foram realizados preparando soluções contendo uma combinação de ácido nítrico concentrado a 20% (v/v), interferente 10% (v/v) e diclofenac (DCF) 10 ppm. A Figura 4.2 mostra que ocorre a sobreposição dos picos de absorção das soluções não tratadas de diclofenac e de interferente, na região dos 276 nm, confirmando, desde logo, a impossibilidade da quantificação direta do fármaco. Verifica-se, no entanto, que os espectros de absorção das soluções de ácido nítrico, na presença e ausência de interferente, são praticamente idênticos, concluindo-se assim que a presença do ácido em solução de interferente não resulta em nenhuma alteração do espectro, o que indica que o ácido nítrico não interage significativamente com o interferente. Por fim, da comparação direta entre as soluções de DCF 10 ppm puras e de DCF 10 ppm na presença de interferente, ambas tratadas com ácido, conclui-se que existe, efetivamente, um desvio do pico de absorção para 380 nm. Além disso, como ambos os espectros são virtualmente idênticos, conclui-se de novo, também, que a presença de interferente não afeta a quantificação de diclofenac com ácido nítrico.

De seguida, foi testado o efeito da percentagem volúmica de ácido nítrico na absorvância medida (Figura 4.3). Foram medidos os espectros de soluções de diclofenac 10 ppm e 20 ppm, tratadas com ácido nítrico concentrado a 20%, 40% e 60% (v/v), na ausência e na presença de interferente. Os resultados indicam que não houve variação de absorvância com a utilização de maior volume de ácido, pelo que se optou por utilizar ácido nítrico 20% (v/v) para a quantificação.



**Figura 4.3** Influência da percentagem de HNO<sub>3</sub> (v/v) na quantificação de DCF (380 nm).

Por fim, por forma a averiguar a robustez e exatidão do método, foram realizados testes de recuperação. Compararam-se, deste modo, os sinais de absorvância entre uma solução referência, consistindo numa solução de DCF tratada com ácido nítrico concentrado (20% v/v), e amostras consistindo numa solução de DCF com a mesma concentração, igualmente tratada com ácido nítrico concentrado (20% v/v) mas na presença de interferente proveniente de amostras aleatórias de COF em solução (10% v/v). Os testes de recuperação foram realizados em triplicado, para gamas de concentração de diclofenac variando entre 5 ppm e 20 ppm, tendo sido obtidas percentagens de recuperação estatisticamente aceitáveis (Tabela 4.1), validando-se, deste modo, o método analítico.

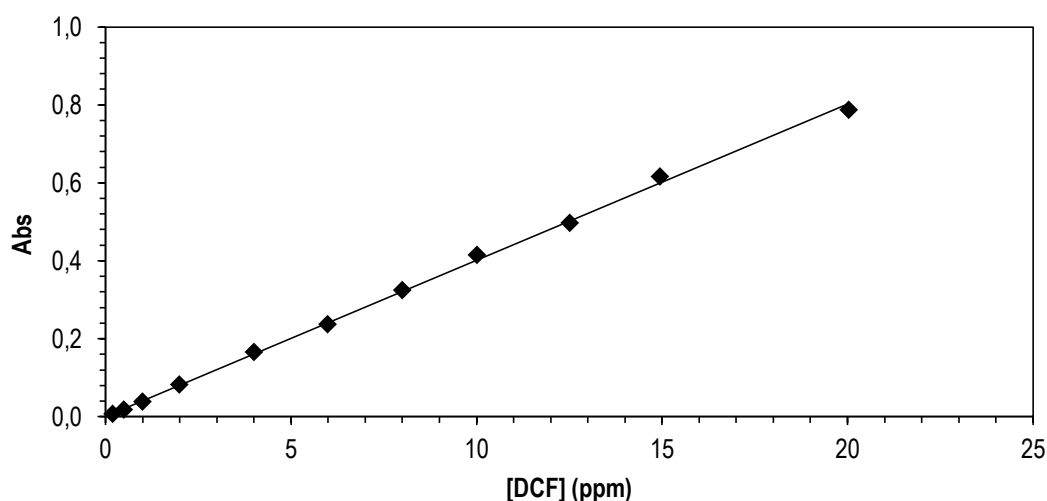
**Tabela 4.1** Parâmetros estatísticos dos testes de recuperação de DCF.

Ensaio	Abs ref.	Abs média	Recuperação média	s	N	Valor Teste	$t_{0,05}^{(N-1)}$	$t_{0,01}^{(N-1)}$	Valor prova
DCF 5 ppm	0,236	0,247	104,5%	0,0045	3	4,10	4,30	9,92	0,055
DCF 10 ppm	0,470	0,490	104,3%	0,0067	3	5,29	4,30	9,92	0,034
DCF 15 ppm	0,698	0,714	102,3%	0,0052	3	5,33	4,30	9,92	0,033
DCF 20 ppm	0,920	0,909	98,8%	0,014	3	1,31	4,30	9,92	0,322

#### 4.2.2 Estudos de Adsorção e Remoção de Diclofenac

A quantificação de diclofenac foi realizada a partir do método indireto anteriormente validado, utilizando diclofenac de sódio. Às amostras de diclofenac residual recolhidas das várias experiências foi adicionado ácido nítrico a 20% (v/v), a mistura agitada e, em seguida, deixada em repouso durante pelo menos 5 minutos antes de cada uma das análises.

Foi construída uma curva de calibração de diclofenac de sódio reagido com ácido nítrico 20% (v/v), para o comprimento de onda de 380 nm (Figura 4.4).

**Figura 4.4** Curva de calibração de DCF na presença de HNO<sub>3</sub> 20% (v/v) (380 nm).

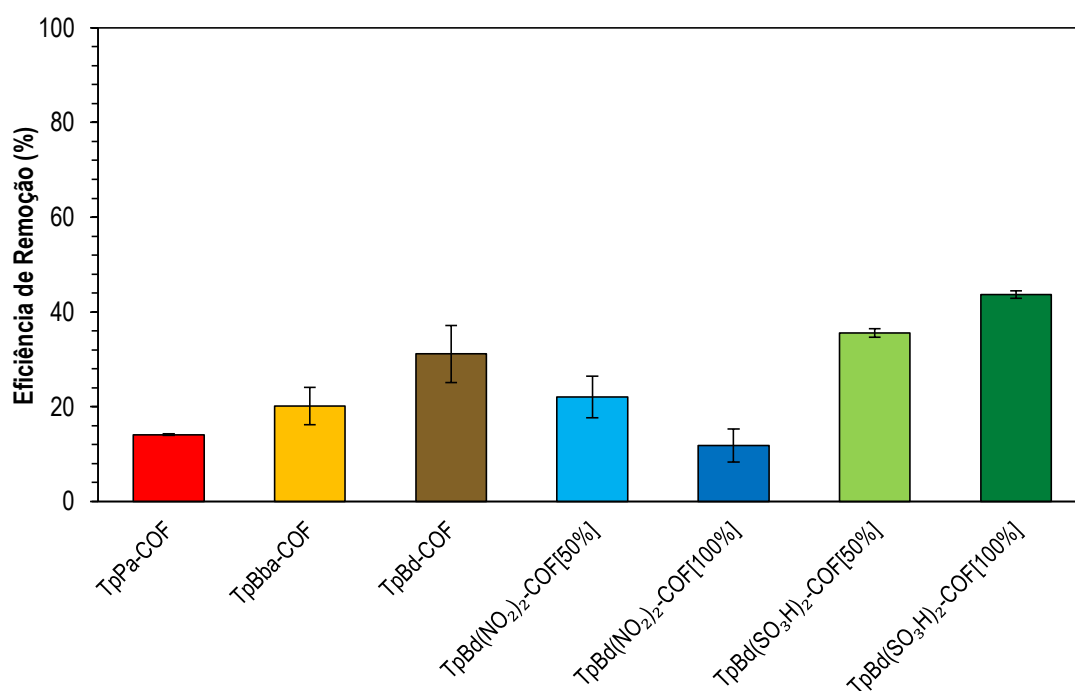
Foi verificada uma linearidade no sinal até uma concentração de diclofenac de 20,04 ppm, um coeficiente de correlação de 0,9989 e uma absorvidade molar de 11794 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>,

semelhante ao valor encontrado na literatura<sup>221</sup>. Os parâmetros da curva de calibração estão descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** Parâmetros estatísticos da curva de calibração de DCF.

$\lambda$ (nm)	b1	b0	SE(b1)	SE(b0)	R <sup>2</sup>	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	LD (ppm)	LQ (ppm)	Gama Analítica (ppm)
380	0,03996	0,0021	0,00044	0,0042	0,9989	11794	0,03	0,08	0.08 - 20.04

Inicialmente foram medidas as eficiências percentuais de remoção de diclofenac por parte dos vários COFs (Figura 4.5). Foram utilizadas massas de 4,0 mg de COF em 10 mL de solução 20 ppm de diclofenac de sódio, a 120 rpm e 25 °C, durante 72 h.



**Figura 4.5** Eficiências percentuais de remoção de DCF (25 °C).

O gráfico permite concluir que existe uma tendência distinta para cada um dos 3 subgrupos de COFs utilizados neste teste de adsorção preliminar. Os 3 materiais sintetizados a partir de diaminas não funcionalizadas (**2.1**, **2.2** e **2.3**) apresentam eficiências de remoção crescentes em função do aumento do tamanho da diamina. Relativamente aos COFs nitrados **3.1**, há uma evidente redução da remoção de diclofenac à medida que aumenta o grau de funcionalização com grupos nitro. Este resultado dever-se-á à repulsão eletrostática entre o grupo ácido do diclofenac (desprotonado ao pH de trabalho) e os grupos -NO<sub>2</sub>. Com os COFs sulfonados **3.2**, porém, verifica-se o fenómeno contrário, aumentando a eficiência de remoção



com o aumento relativo do número de grupos  $-\text{SO}_3^-$ . Embora existam forças de repulsão entre estes grupos e o grupo  $-\text{COO}^-$  do diclofenac, é possível que a interação particular favorável entre o adsorvato e os átomos de enxofre, referida na literatura<sup>99</sup>, seja suficiente para contrariar essas forças.

Com base nos resultados preliminares, foram realizadas isotérmicas de sorção utilizando como adsorventes os COFs mais promissores (Figura 4.6).

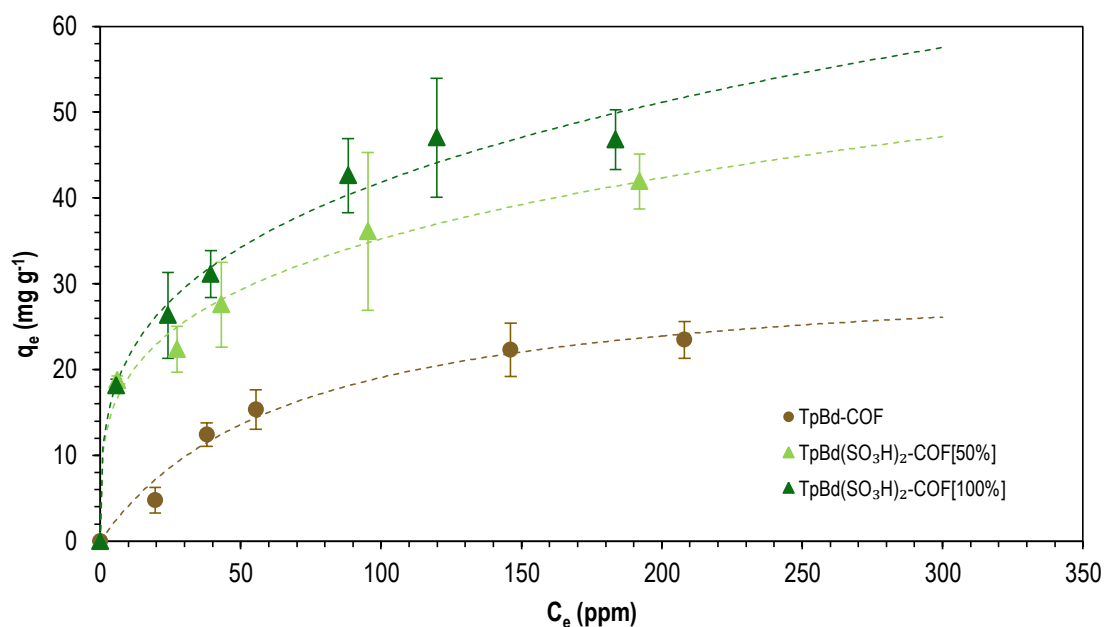


Figura 4.6 Isotérmicas de adsorção de DCF (25 °C), ajustadas pela equação de Freundlich (tracejado).

Os padrões obtidos confirmam que o aumento da concentração de grupos sulfonato tende a favorecer a adsorção do fármaco. Tendencialmente, as três curvas foram descritas com maior precisão pelo modelo de sorção de Freundlich, à exceção do composto TpBd-COF 2.2 (Tabela 4.3), o que significa que o fenômeno de adsorção será essencialmente de multicamada, o que evidencia, para além da influência das interações entre os grupos substituintes dos COFs e o adsorvato, as interações intermoleculares adsorvato-adsorvato no processo de adsorção. As capacidades de adsorção máximas obtidas a partir dos respetivos ajustes à equação de Langmuir são próximas dos valores de equilíbrio verificados experimentalmente.

Na Figura 4.7 estão representadas as curvas de cinética de sorção dos três adsorventes utilizados anteriormente, na presença de solução de diclofenac de sódio.

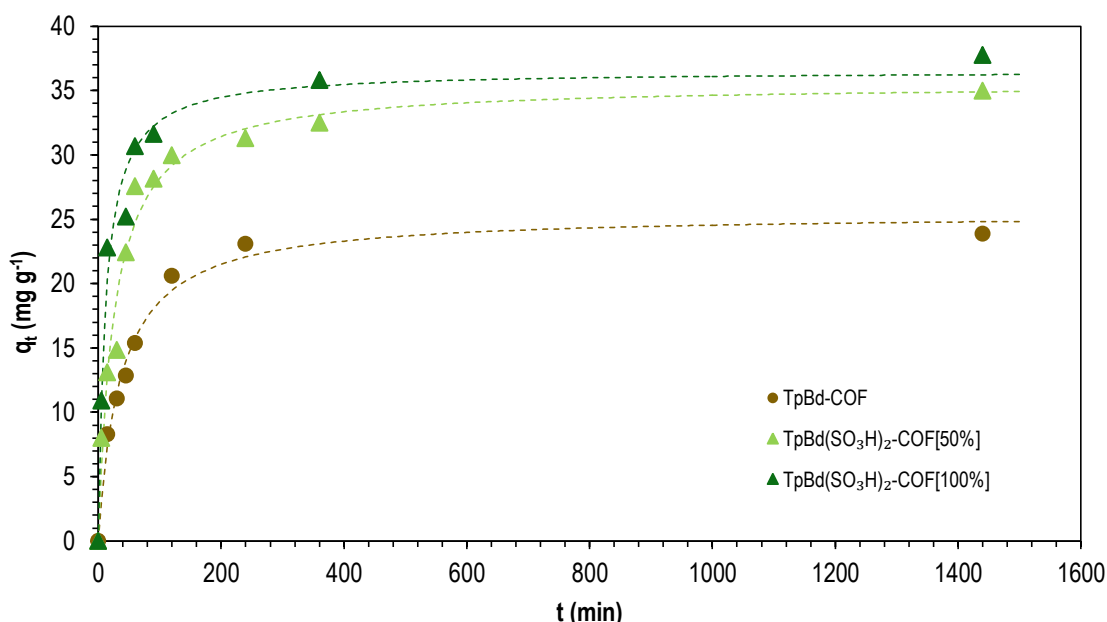


Figura 4.7 Cinéticas de adsorção de DCF (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado).

Os resultados obtidos para os processos de adsorção considerados não foram conclusivos no que respeita à lei cinética observada, dado que os coeficientes de correlação obtidos para os ajustes aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem são bastante próximos, com ajustes aceitáveis (Tabela 4.3). O modelo de pseudo-segunda ordem permitiu, ainda assim, obter ajustes com erros ligeiramente inferiores, com valores de capacidade de adsorção de equilíbrio mais próximos dos verificados experimentalmente.

Tabela 4.3 Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de DCF.

Nome	Composto	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n_F$	$R^2$
TpBd-COF	<b>2.2</b>	32,0 (3,1)	0,015 (0,004)	0,9816	2,0 (0,8)	2,1 (0,4)	0,9533
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]	<b>3.2.1</b>	41,4 (5,0)	0,07 (0,03)	0,9177	10,4 (1,3)	3,8 (0,4)	0,9879
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]	<b>3.2.2</b>	51,4 (3,8)	0,05 (0,02)	0,9630	11,0 (1,5)	3,5 (0,4)	0,9856
Nome	Composto	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
TpBd-COF	<b>2.2</b>	23,3 (0,8)	0,019 (0,002)	0,9832	0,027 (0,003)	25,4 (0,8)	0,9878
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]	<b>3.2.1</b>	32,4 (1,1)	0,027 (0,003)	0,9661	0,038 (0,006)	35,5 (1,3)	0,9751
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]	<b>3.2.2</b>	33,1 (1,8)	0,07 (0,02)	0,9325	0,08 (0,02)	36,5 (1,3)	0,9807

### 4.3 Adsorção de Azul de Metileno

O azul de metileno, ou cloreto de 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazín-5-íon, é um corante catiónico derivado da anilina (Figura 4.8). Sintetizado pela primeira vez em 1876 para utilização como corante de têxteis e vestuário, rapidamente se descobriu o seu potencial para usos medicinais e terapêuticos, tendo sido, até à descoberta da penicilina, um medicamento amplamente utilizado para vários tipos de patologias, como a malária ou a intoxicação por monóxido de carbono. Atualmente, é sobretudo utilizado como corante nas indústrias do papel, impressão e cosmética, assim como em aplicações medicinais específicas, nomeadamente como marcador biológico em microscopia<sup>222</sup>.

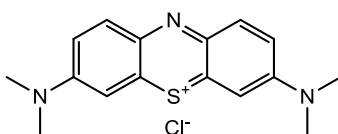
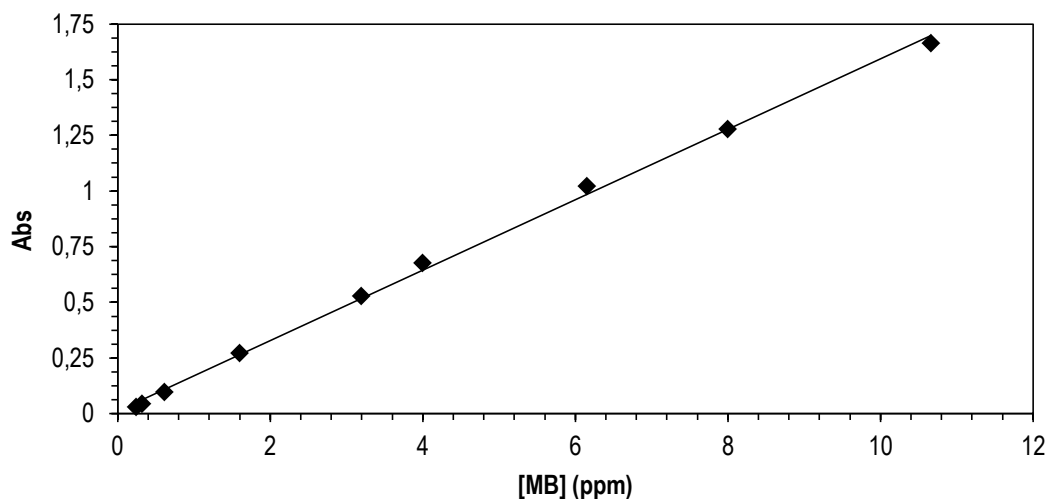


Figura 4.8: Estrutura do azul de metileno (MB).

Geralmente comercializado na forma de sal de cloreto, é produzido industrialmente a partir da oxidação sequencial de *N*<sup>1</sup>,*N*<sup>1</sup>-dimetilbenzeno-1,4-diamina na presença de tiosulfato de sódio e *N,N*-dimetilanilina. Devido à sua relativa facilidade de obtenção e quantificação, o azul de metileno é considerado um “corante padrão” para efeitos de estudos de remoção de contaminantes de águas. Tal como o seu nome indica, trata-se de um corante que revela, em solução aquosa, uma cor azul intensa, apresentando um pico de absorção bem definido a cerca de 664 nm, pelo que é possível quantificá-lo por espectrofotometria ultravioleta-visível, mesmo em baixas concentrações.

Deste modo, foi construída uma curva de calibração para quantificação de azul de metileno (Figura 4.9).



**Figura 4.9** Curva de calibração de soluções aquosas de MB (664 nm).

Os interferentes provenientes da síntese dos COFs, ao contrário do que se verificou no caso das experiências com o diclofenac, não absorvem no comprimento de onda de quantificação deste corante (664 nm), pelo que foi possível quantificá-lo diretamente. Os parâmetros estatísticos da curva validada são apresentados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MB.

$\lambda$ (nm)	b1	b0	SE(b1)	SE(b0)	R <sup>2</sup>	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	LD (ppm)	LQ (ppm)	Gama Analítica (ppm)
664	0,1582	0,011	0,0025	0,013	0,9983	50610	0,01	0,02	0.02 - 10.67

Foram comparadas as eficiências percentuais de remoção de azul de metileno por parte dos vários COFs (Figura 4.10). Foram colocadas 4,0 mg de adsorvente em incubação com 10 mL de solução de azul de metileno (20 ppm), a 120 rpm e 25 °C, durante 72 h.

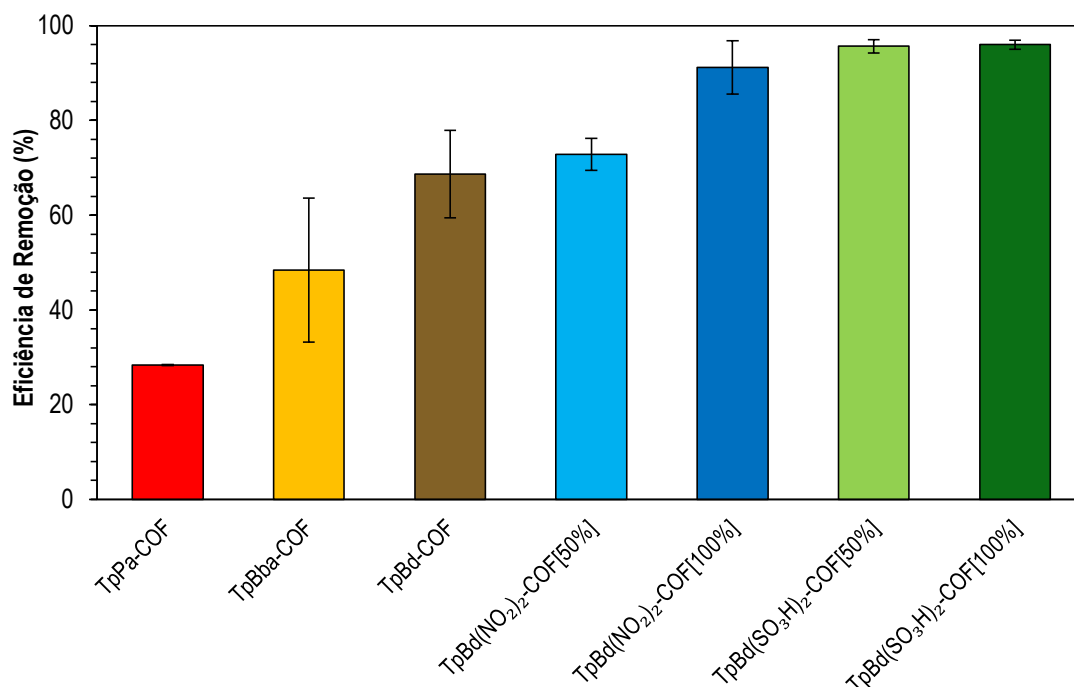


Figura 4.10 Eficiências percentuais de remoção de MB (25 °C).

A partir dos dados preliminares é possível observar desde logo a influência da introdução de grupos funcionais eletronegativos na eficiência de remoção de azul de metileno, um adsorvato catiónico. De entre os 4 adsorventes funcionalizados **3.1** e **3.2**, três deles apresentam uma remoção mássica superior a 90%, destacando-se o TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**, ambos contendo grupos  $-\text{SO}_3^-$ , com valores superiores a 95%. Destaca-se também o facto de que o TpPa-COF **2.1**, possuindo os poros de menor diâmetro médio de entre os três sólidos não funcionalizados **2** (Secção 3.3), é o adsorvente que apresenta a menor eficiência de remoção, abaixo dos 30%, o que sugere a influência do tamanho dos poros na capacidade de adsorção do corante.

Na Figura 4.11 estão representadas as isotérmicas de adsorção realizadas para os vários COFs na presença de azul de metileno.

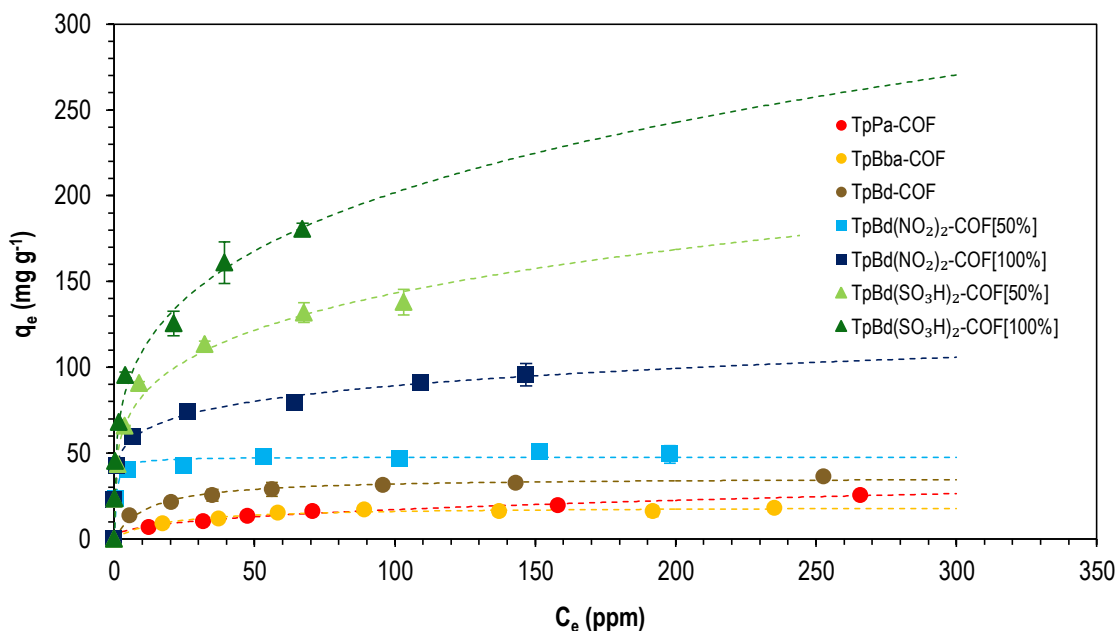


Figura 4.11 Isotérmicas de adsorção de MB (25 °C), ajustadas pela equação de Langmuir (tracejado).

As isotérmicas obtidas estão de acordo com os resultados preliminares de eficiência de remoção. Os COFs contendo grupos funcionais na sua estrutura são significativamente mais eficazes na remoção do corante, destacando-se os COFs **3.2.1** e **3.2.2**, contendo grupos sulfonato, comparativamente aos COFs nitrados **3.1.1** e **3.1.2**. Os compostos **2.1**, **2.2** e **2.3**, sem grupos funcionais na sua estrutura, atingem o equilíbrio para concentrações iniciais relativamente mais baixas de adsorvato e foram, no geral, os que apresentaram capacidades máximas de adsorção mais reduzidas, nomeadamente entre  $18,87 \pm 0,79 \text{ mg g}^{-1}$  e  $35,9 \pm 1,1 \text{ mg g}^{-1}$ , calculados a partir do ajuste ao modelo de sorção de Langmuir (Tabela 4.5). A capacidade de adsorção máxima calculada para o TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**, por sua vez, foi de  $166 \pm 13 \text{ mg g}^{-1}$  (com um coeficiente de correlação de 0,9380), um valor bastante interessante que demonstra o potencial deste material em processos de remoção deste composto. No geral, embora se tenham obtido coeficientes de correlação superiores com os ajustes à equação de Langmuir, os parâmetros obtidos a partir dos ajustes à equação de Freundlich são também bastante aceitáveis, não sendo, por isso, possível concluir acerca da homogeneidade ou heterogeneidade da superfície porosa do adsorvente, nem se a adsorção se processa por fenómenos de monocamada ou multicamada.

As curvas de cinética de adsorção realizadas para os vários COFs na presença de solução de azul de metileno estão representadas no Figura 4.12.

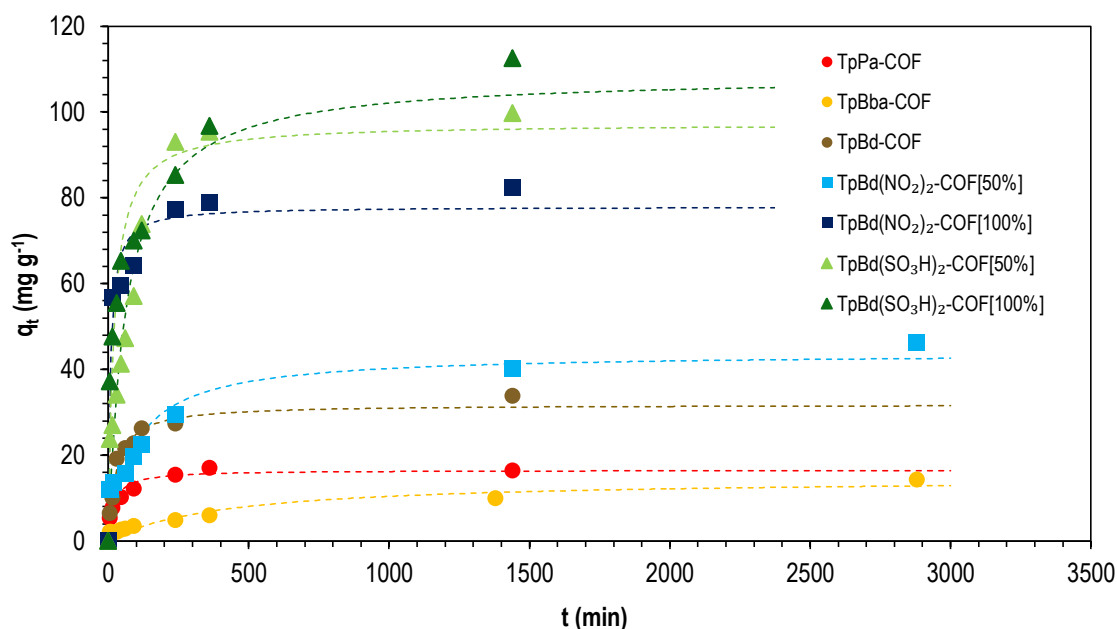


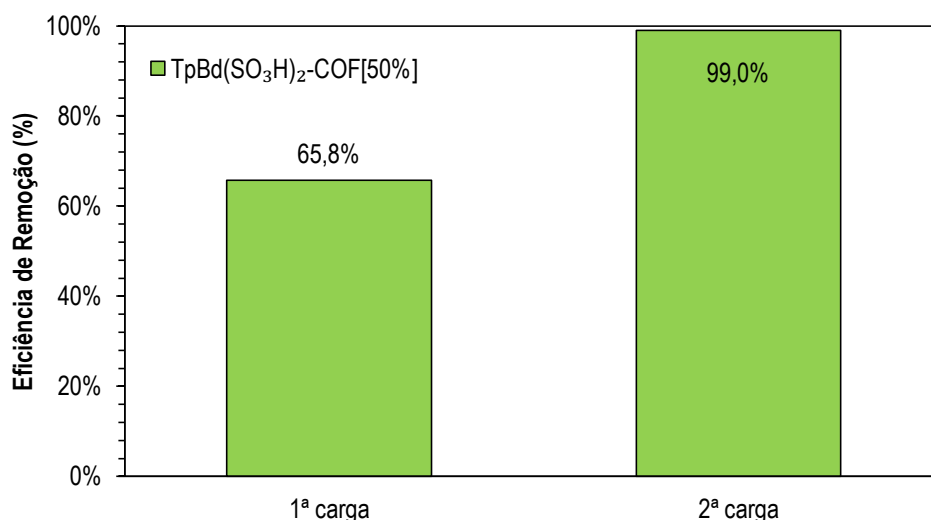
Figura 4.12 Cinéticas de adsorção de MB (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado).

As experiências realizadas seguiram predominantemente uma cinética de pseudo-segunda ordem, o que permite inferir que se trata de um processo de quimiosorção, em que ocorre efetivamente uma reação química na interface adsorvente-adsorvato, o que sugere uma formação de monocamada.

Tabela 4.5 Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de MB.

Nome	Composto	Langmuir			Freundlich		
		$q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> )	$n_F$	$R^2$
TpPa-COF	2.1	28,8 (2,0)	0,018 (0,003)	0,9817	2,7 (0,3)	2,5 (0,2)	0,9922
TpBd-COF	2.2	35,9 (1,1)	0,08 (0,01)	0,9866	11,0 (1,1)	4,4 (0,4)	0,9854
TpBba-COF	2.3	18,9 (0,8)	0,06 (0,01)	0,9794	5,8 (1,3)	4,8 (1,1)	0,9511
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]	3.1.1	47,7 (1,1)	1,6 (0,3)	0,9835	30,0 (2,1)	9,6 (1,6)	0,9724
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[100%]	3.1.2	83,6 (6,2)	1,2 (0,7)	0,8849	43,7 (1,2)	6,5 (0,3)	0,9966
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]	3.2.1	135,2 (7,4)	0,28 (0,07)	0,9646	48,4 (3,2)	4,2 (0,3)	0,9879
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]	3.2.2	166 (13)	0,4 (0,2)	0,9380	59,2 (3,1)	3,8 (0,2)	0,9924
Nome	Composto	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	$R^2$
TpPa-COF	2.1	15,5 (1,1)	0,031 (0,009)	0,9023	0,05 (0,01)	16,5 (0,8)	0,9606
TpBd-COF	2.2	28,2 (1,4)	0,029 (0,006)	0,9389	0,037 (0,006)	31,8 (1,2)	0,9777
TpBba-COF	2.3	12,5 (1,3)	0,0021 (0,0006)	0,8702	0,0025 (0,0008)	14,6 (1,7)	0,9056
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]	3.1.1	41,8 (4,3)	0,007 (0,002)	0,8261	0,011 (0,004)	43,9 (4,1)	0,8760
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[100%]	3.1.2	73,1 (4,0)	0,09 (0,03)	0,9224	0,13 (0,05)	77,9 (3,4)	0,9650
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]	3.2.1	97,3 (5,1)	0,012 (0,002)	0,9509	0,016 (0,003)	108,5 (6,3)	0,9573
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]	3.2.2	87,8 (7,0)	0,04 (0,01)	0,8078	0,05 (0,02)	97,3 (6,5)	0,9033

Foi testada, adicionalmente, a capacidade de remoção sequencial de azul de metileno por parte do composto  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%]$  **3.2.1**. Uma solução de azul de metileno (204,01 ppm, 10 mL) foi incubada com 10,5 mg de adsorvente, a 120 rpm, a 25 °C, durante 72 h. A solução resultante foi filtrada e novamente incubada, com uma nova massa semelhante de adsorvente (10,6 mg), nas mesmas condições. Os resultados da eficiência de remoção (m/m) são apresentados na Figura 4.13.



**Figura 4.13** Remoção sequencial de MB por parte de  $\text{TpBd}(\text{SO}_3\text{H})_2\text{-COF}[50\%]$ .

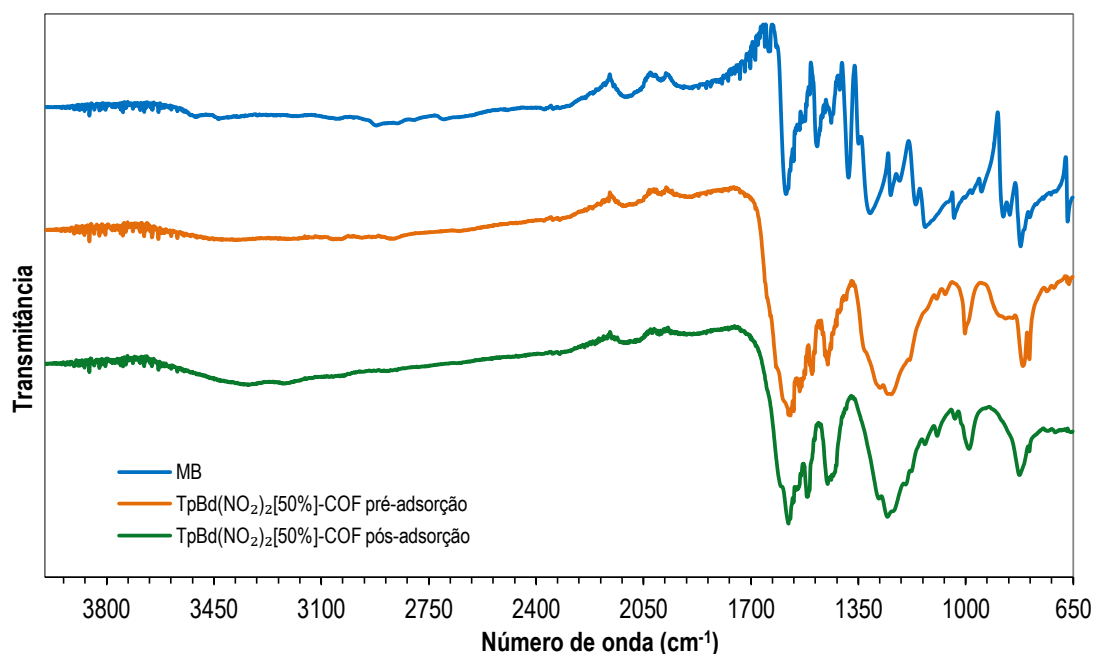
Verificou-se, no primeiro teste, uma eficiência de remoção de 65,8% (m/m), sendo reduzida a concentração inicial de azul de metileno para 69,80 ppm. No segundo processo foi possível atingir uma eficiência de remoção total de 99,0%, observando-se uma concentração final de azul de metileno de apenas 2,12 ppm. Estes resultados evidenciam, uma vez mais, a enorme afinidade do corante para com os adsorventes sulfonados.

#### 4.3.1 Efeito da Adsorção de Azul de Metileno na Caracterização dos COFs

##### Espetroscopia de Infravermelho

Foram comparados os espectros de infravermelho de azul de metileno e de  $\text{TpBd}(\text{NO}_2)_2\text{-COF}[50\%]$  **3.1.1**, antes e após um processo de adsorção do poluente, a fim de comprovar a retenção efetiva das moléculas nas estruturas porosas do COF. Os gráficos estão representados na Figura 4.14.



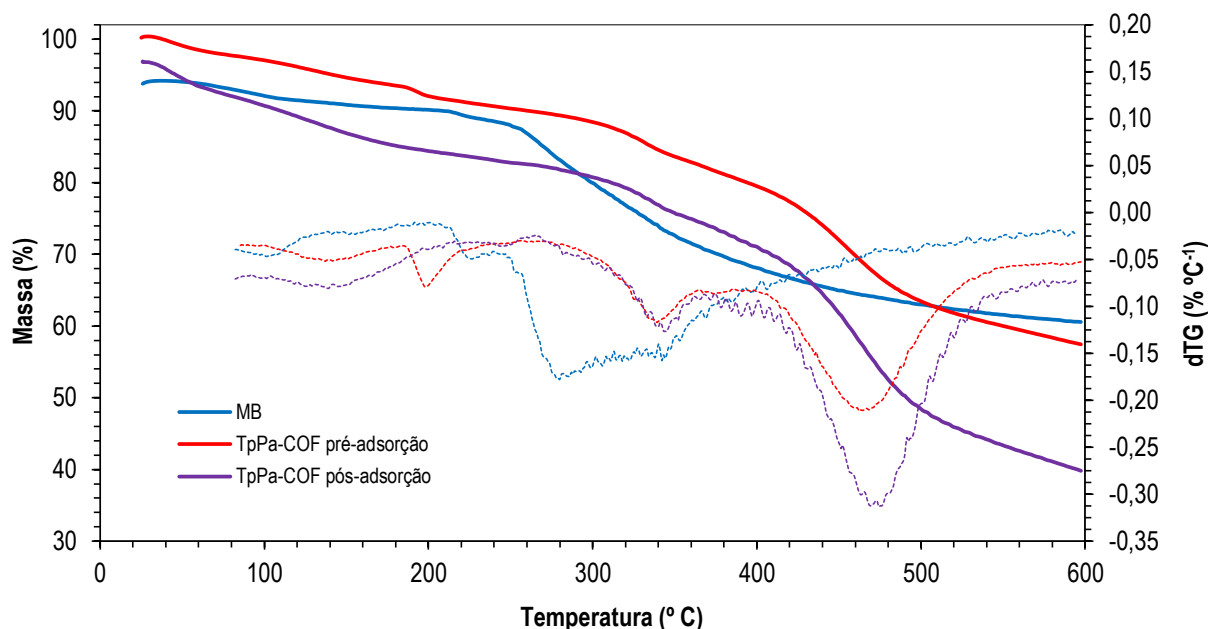


**Figura 4.14** Espectros IV de MB e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] antes e depois de adsorção de MB.

O espectro do COF após a adsorção de azul de metileno apresenta visivelmente algumas alterações, fruto das novas interações estabelecidas com o adsorvato. Destaca-se a banda a aproximadamente 1450 cm<sup>-1</sup>, que surge isolada e bem definida no COF livre mas que, após a adsorção, apresenta um “ombro” a aproximadamente 1430 cm<sup>-1</sup>, coincidente com um dos picos de absorção verificados no espectro do azul de metileno.

### **Análise Termogravimétrica**

De modo a verificar a ocorrência de adsorção por parte dos COFs, foram comparados os padrões TG do azul de metileno (MB) e os de TpPa-COF antes e após uma experiência de adsorção com o corante (Figura 4.15).



**Figura 4.15** Termogramas e respectivos dTGs de MB e TpPa-COF antes e depois de adsorção de MB.

O gráfico demonstra que os perfis termogravimétricos dos dois materiais são bastante idênticos; o COF submetido ao teste de adsorção apresenta, no entanto, uma percentagem de perda de massa consistentemente superior, indicando que o processo de inclusão de adsorvato nos poros conduz a uma perda de estabilidade térmica. É possível verificar a ocorrência efetiva de adsorção do azul de metileno nos poros do COF, dado que, a cerca de 280 °C, surge uma perda de massa ligeiramente mais acentuada no padrão de TpPa-COF pós-adsorção, coincidente com a temperatura máxima de degradação do adsorvato na forma pura (Anexo 3).

### **Análise Morfológica da Superfície**

Por forma a avaliar a influência do processo de adsorção na morfologia e estrutura microscópicas dos COFs, foram submetidos a análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) três compostos de características distintas, utilizando amostras recolhidas antes e após um processo de adsorção de azul de metileno em meio aquoso. Abaixo são apresentadas imagens SEM dos compostos TpPa-COF **2.1** (Figura 4.16), TpBba-COF **2.3** (Figura 4.17) e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** (Figura 4.18) na forma livre e após adsorção do corante.

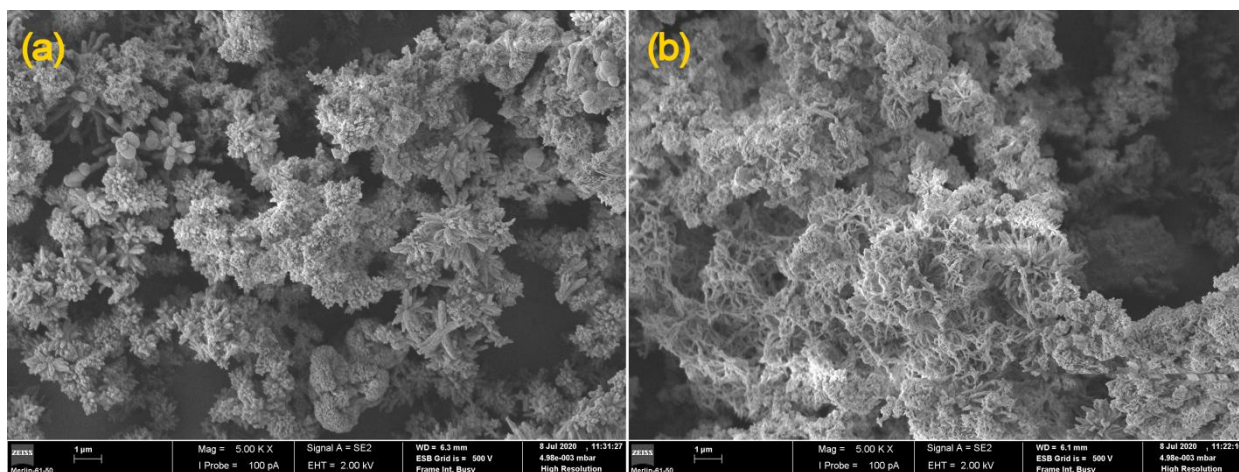


Figura 4.16 Imagens SEM de TpPa-COF (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000).

O composto TpPa-COF **2.1** apresenta uma morfologia consistente de glóbulos e agregados esféricos, de tamanhos compreendidos entre 3 a 5  $\mu\text{m}$ , que crescem num padrão semelhante ao de uma “flor”, cristalizando a partir do centro e formando espigões independentes, ou “pétalas”, que por sua vez atuam como “âncora” para redirecionar a expansão do polímero. Esta morfologia é coerente com a encontrada na literatura para este material<sup>25</sup>. Após a adsorção, a estrutura parece ter sofrido algum tipo de alteração, nomeadamente uma erosão, tornando-se aparentemente mais porosa, mais fibrosa e no geral menos compacta na sua ordenação.

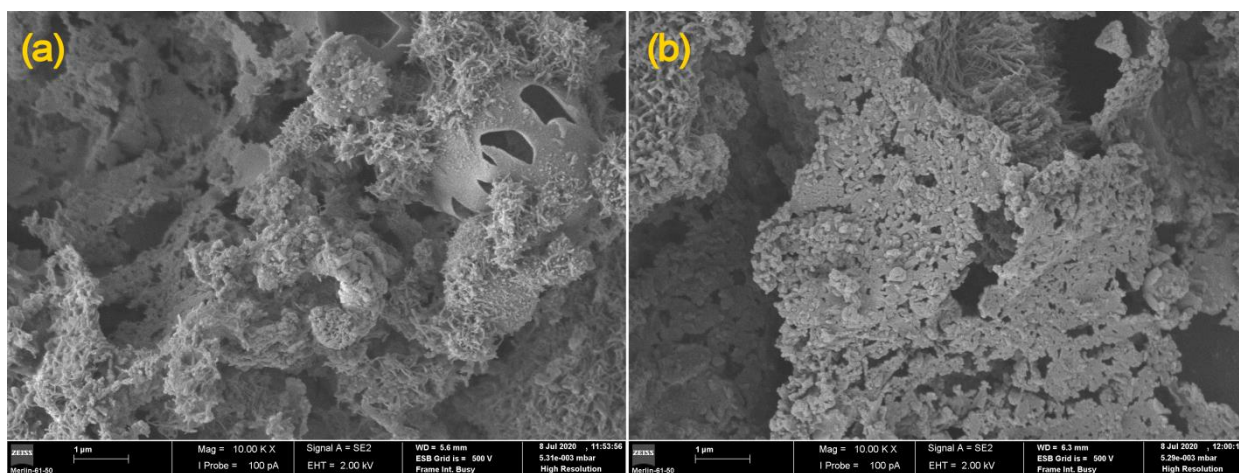
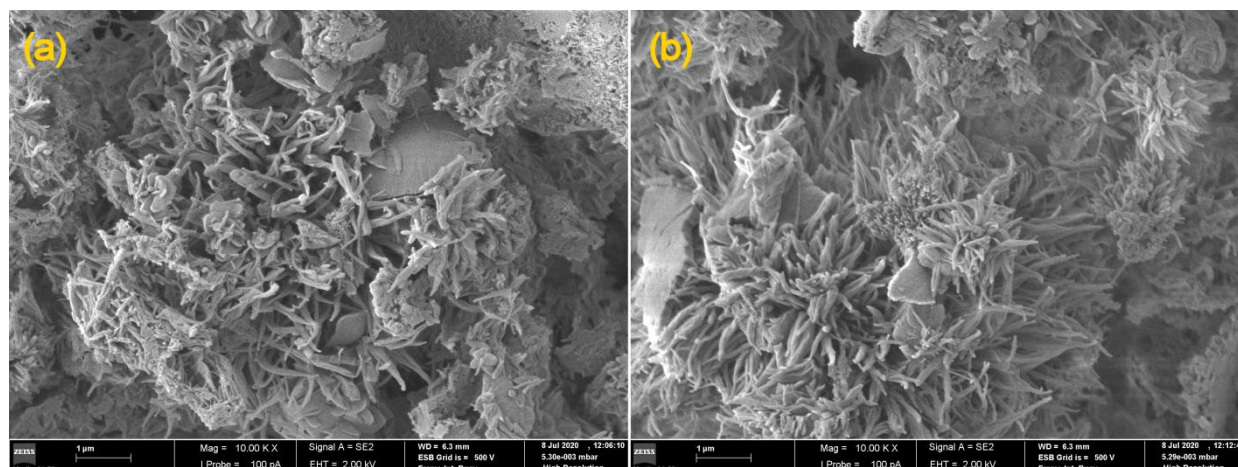


Figura 4.17 Imagens SEM de TpBba-COF (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000).

Nas imagens obtidas para o TpBba-COF **2.3** verifica-se que o composto apresenta, na sua forma livre, vários padrões de morfologia, com vários agregados de variados tamanhos e dispostos aleatoriamente no espaço, aparentemente sem pontos concretos de cristalização.

Apresenta, no geral, uma estrutura bastante fibrosa, semelhante à observada na literatura para estruturas deste tipo<sup>219</sup>.



**Figura 4.18** Imagens SEM de TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] (a) antes e (b) após adsorção de MB (x5000).

A estrutura do composto TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** assemelha-se à do TpPa-COF **2.1**, na medida em que apresenta também uma morfologia globular de cristalização em espigões. As imagens sugerem, no entanto, um grau de ordenação menor, dado que as “pétalas” de cada núcleo são mais longas (algumas das quais ultrapassando os 2 μm), aparentemente menos rígidas e crescendo aleatoriamente em todas as direções. Neste caso, o processo de adsorção de azul de metileno não parece ter influenciado a morfologia do material; observa-se, no entanto, uma certa tendência de reestruturação, no sentido em que os espigões surgem aparentemente mais orientados e direcionados.

#### 4.4 Adsorção de Alaranjado de Metilo

O alaranjado de metilo, ou (*E*)-4-((4-(dimetilamino)fenil)diazenil)benzenossulfonato de sódio, é um corante da família dos compostos azo e um indicador de pH (Figura 4.19). Trata-se de um ácido relativamente fraco ( $pK_a = 3,47$ ) que, em solução aquosa, apresenta uma coloração vermelha intensa a pH inferior a 3,1 e amarela a pH superior a 4,4. Apesar de não apresentar um espectro completo de variação de cor, possui um ponto de viragem bem definido, e é geralmente utilizado para titulação de ácidos.

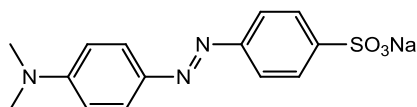


Figura 4.19: Estrutura do alaranjado de metilo (MO).

Para além da sua utilização em determinações a nível laboratorial, o alaranjado de metilo é também usado como corante nas indústrias têxtil, de tinta e de impressão, sendo por isso um composto passível de ser encontrado em águas residuais. À semelhança do azul de metileno, é também regularmente utilizado como poluente padrão para experiências de adsorção e remoção de contaminantes de águas.

O pico máximo de absorção do alaranjado de metilo, em solução aquosa, ocorre a 463 nm. A Figura 4.20 mostra a curva de calibração obtida para este composto.

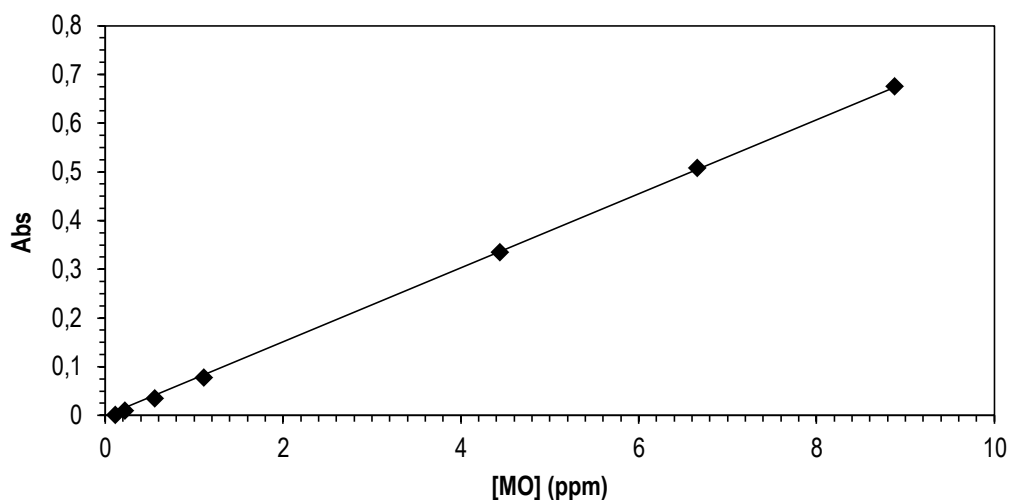


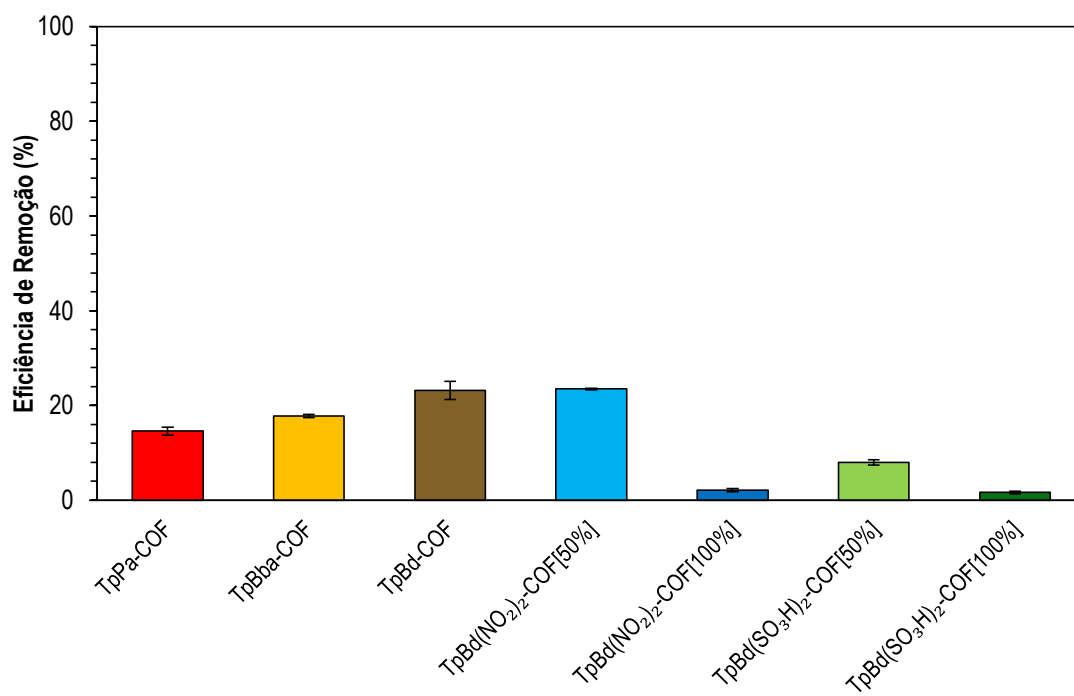
Figura 4.20 Curva de calibração de soluções aquosas de MO (463 nm).

Os parâmetros decorrentes da validação estatística da curva de calibração estão descritos na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Parâmetros estatísticos da curva de calibração de MO.

$\lambda$ (nm)	b1	b0	SE(b1)	SE(b0)	R <sup>2</sup>	$\epsilon$ (M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	LD (ppm)	LQ (ppm)	Gama Analítica (ppm)
463	0,07703	-0,00796	0,00012	0,00055	0,9999	25214	0,01	0,04	0,01 - 8,88

As eficiências percentuais de remoção obtidas para os vários COFs em solução de alaranjado de metilo estão representadas na Figura 4.21. Foram colocadas 4,0 mg de adsorvente imerso em 10 mL de solução de adsorvato (20 ppm), a 120 rpm e 25 °C, durante 72 h.



**Figura 4.21** Eficiências de remoção de MO na presença de vários COFs (25 °C).

A partir destes dados é possível concluir que nenhum dos COFs utilizados é particularmente eficaz na remoção do alaranjado de metilo. Os COFs funcionalizados, no entanto, são os que apresentam eficiências de remoção mais reduzidas, um dos quais abaixo dos 2%. É possível também verificar que, de entre os COFs funcionalizados com o mesmo tipo de grupos, a um aumento da percentagem de funcionalização corresponde uma redução significativa na percentagem de remoção. Este fenómeno explica-se, essencialmente, pela repulsão eletrostática entre os grupos funcionais dos materiais (sulfonato e nitro) e o adsorvato, que ao pH de trabalho existe em solução na forma predominantemente aniônica. É possível observar, de resto, que os COFs não funcionalizados (2.1, 2.2 e 2.3), onde não se verificam as interações de repulsão eletrónica, apresentam eficiências de remoção superiores.

A Figura 4.22 apresenta as isotérmicas obtidas para os dois COFs em que se verificaram as maiores percentagens de remoção de alaranjado de metilo.



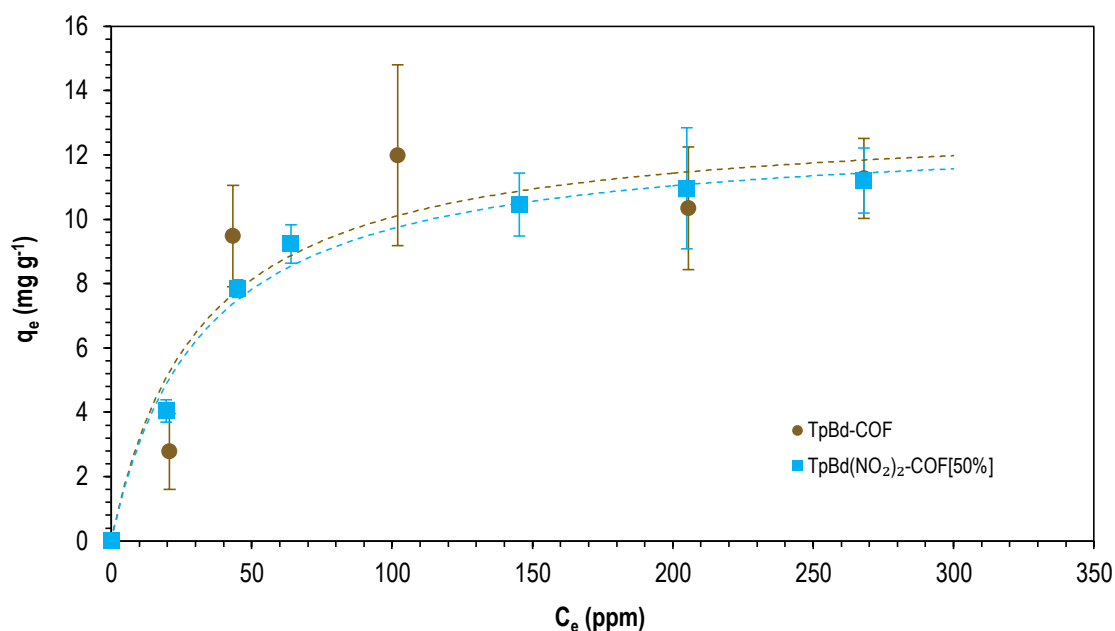


Figura 4.22 Isotérmicas de adsorção de MO (25° C), ajustadas pela equação de Langmuir (tracejado).

As capacidades máximas de adsorção, estimadas a partir do modelo de sorção de Langmuir, foram de  $13,2 \pm 2,1 \text{ mg g}^{-1}$  e  $12,80 \pm 0,55 \text{ mg g}^{-1}$ , para TpBd-COF 2.2 e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] 3.1.1, respectivamente, sugerindo que a funcionalização parcial com grupos nitro não influencia significativamente a dinâmica de adsorção.

Foram realizadas cinéticas de adsorção de alaranjado de metilo utilizando TpPa-COF 2.1, TpBd-COF 2.2 e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] 3.1.1 como adsorventes. Os resultados estão representados na Figura 4.23.

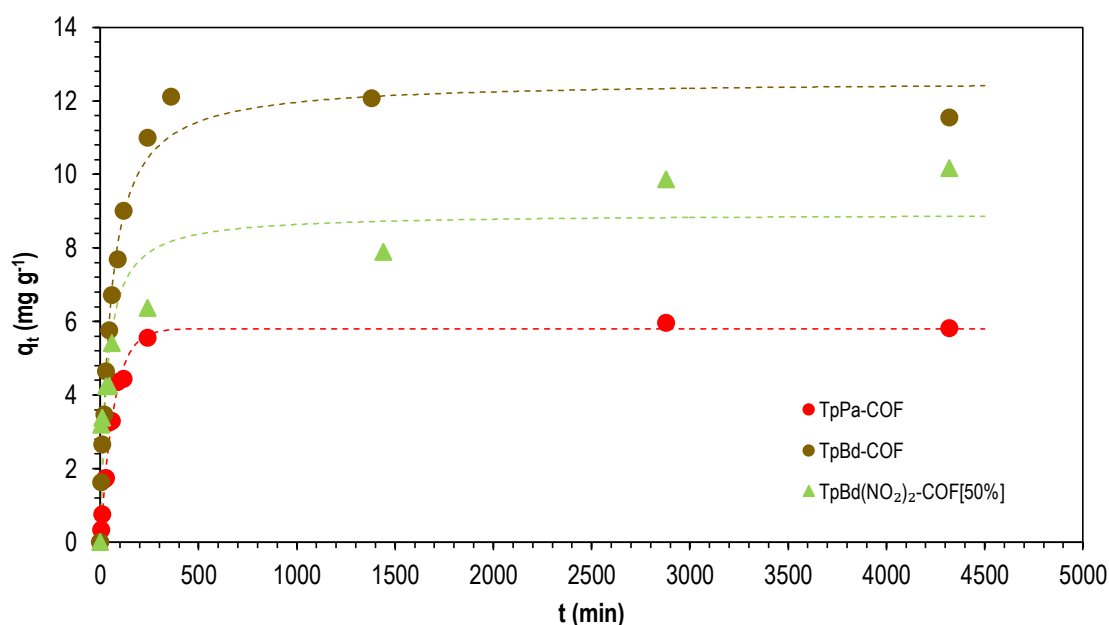


Figura 4.23 Cinéticas de adsorção de MO (25 °C), ajustadas pela equação de pseudo-segunda ordem (tracejado).

As dinâmicas de adsorção foram mais concordantes com uma reação de primeira-ordem para TpPa-COF **2.1**, o que sugere um processo dominado por fisiosorção, e com uma reação de segunda-ordem nos casos de TpBd-COF **2.2** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** (Tabela 4.7), sugerindo dinâmicas de quimiosorção.

**Tabela 4.7** Parâmetros dos ajustes de isotérmica e cinética de sorção de MO.

Nome	Composto	Langmuir			Freundlich		
		q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	n <sub>F</sub>	R <sup>2</sup>
TpBd-COF	<b>2.2</b>	13,2 (2,1)	0,03 (0,02)	0,8834	2,6 (1,8)	3,6 (1,9)	0,8096
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]	<b>3.1.1</b>	12,8 (0,6)	0,031 (0,005)	0,9871	2,5 (0,7)	3,6 (0,8)	0,9479
Nome	Composto	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
		q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TpPa-COF	<b>2.1</b>	5,8 (0,1)	0,015 (0,001)	0,9895	0,020 (0,002)	6,2 (0,2)	0,9802
TpBd-COF	<b>2.2</b>	11,6 (0,3)	0,015 (0,001)	0,9808	0,020 (0,002)	12,5 (0,3)	0,9853
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]	<b>3.1.1</b>	8,5 (0,8)	0,021 (0,007)	0,7862	0,03 (0,01)	8,9 (0,7)	0,8634



# Capítulo 5

## 5. Conclusão

### 5.1 Síntese e Caracterização de COFs

O projeto realizado centrou-se na síntese de COFs por irradiação de microondas para aplicação em adsorção de poluentes e fármacos em meio aquoso. Por forma a obter um produto final com as características desejáveis nesta classe de materiais, nomeadamente elevada cristalinidade, porosidade e estabilidade térmica, é necessário reunir condições que permitam um controlo termodinâmico da reação. Isto implica promover condições de reversibilidade da reação, de modo a induzir a “correção de erros” na estrutura ao longo do processo, e moderar a acessibilidade de contacto entre os monómeros, no sentido de controlar o próprio ritmo de polimerização. Inicialmente sintetizou-se o trialdeído  $C_3$  1,3,5-triformilfloglucinol **1.1** que, por reação com várias diaminas  $C_2$ , por reação de microondas, resultou em estruturas bidimensionais de geometria hexagonal, com rendimentos até 96%. Os rendimentos elevados obtidos na síntese de alguns dos COFs, assim como as excelentes propriedades químicas observadas a partir das várias técnicas de caracterização, permitem concluir que a síntese por irradiação de microondas é uma abordagem interessante e viável,

pois possibilita a obtenção de COFs estruturalmente bem definidos em condições mais suaves e num menor tempo de reação do que a síntese convencional, que implica aquecimento por longos períodos de tempo.

Os rendimentos mais reduzidos verificados nas sínteses por microondas dos COFs funcionalizados com grupos nitro (TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.1.1** e TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2**) e ácido sulfónico (TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%] **3.2.1** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**) podem ser explicados, essencialmente, pelo facto de estes constituírem grupos altamente atratores de eletrões, desativando a amina e dificultando consequentemente o ataque nucleofílico ao aldeído. O facto de um maior grau de funcionalização ter conduzido sistematicamente a rendimentos mais baixos corrobora essa explicação. Adicionalmente, no caso dos COFs sulfonados, o meio ácido induzido pelos grupos –SO<sub>3</sub>H, embora seja positivo na ativação do aldeído, tende a protonar a amina, tornando-a ainda menos nucleofílica, razão pela qual o composto TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**, totalmente funcionalizado, foi o que apresentou o menor rendimento. É provável, além disso, que os grupos funcionais tenham também interferido negativamente na síntese devido a impedimento estérico, o que explicaria o facto de os COFs sulfonados, cujo grupo funcional é mais volumoso, terem resultado em rendimentos inferiores aos dos COFs análogos nitrados. De salientar, no entanto, que o procedimento aplicado na síntese destes COFs por microondas foi otimizado inicialmente para TpPa-COF **2.1**; um eventual estudo de condições de reação adaptado aos monómeros específicos teria conduzido, seguramente, a melhores rendimentos. As sínteses análogas realizadas utilizando o método convencional resultaram, de resto, em rendimentos sistematicamente superiores, confirmando-se assim os efeitos positivos da maior temperatura e tempo de reação na extensão da polimerização dos sólidos.

A caracterização por espectroscopia FT-IR demonstrou que, nos COFs preparados de base TFP, ocorreu, efetivamente, a tautomerização da ligação imina a β-cetoenamina, dado que se observaram bandas de vibração para as ligações C=O, C=C e C-N, esperadas para esse tipo de estrutura. Verificou-se também que, relativamente aos COFs funcionalizados, os grupos funcionais introduzidos se mantêm intactos após a síntese.

A análise por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) revelou que os materiais considerados apresentam diversas regiões de aglomerados esféricos, assim como um carácter mesoporoso cuja estrutura é condicionada, em geral, pelo processo de adsorção de poluentes. A amostra de TpBba-COF **2.3** apresentou a maior diversidade morfológica, possivelmente devido à liberdade conformacional acrescida introduzida pelas ligações C-C entre carbonos sp<sup>3</sup>, provenientes da diamina utilizada na síntese, que permitirá uma maior variedade de processos de cristalização e ordenação.

Na análise termogravimétrica verificou-se que os COFs de base TFP sintetizados apresentam padrões de degradação semelhantes, e que a uma maior percentagem de funcionalização corresponde uma maior estabilidade térmica.

As análises de porosimetria por isotérmica de N<sub>2</sub> revelaram a existência de uma relação inversa entre a área superficial BET e o tamanho da diamina utilizada na síntese do composto: quanto maior a diamina de partida, menor a área superficial. Verificou-se também que o diâmetro médio dos poros aumentou em função do tamanho da diamina utilizada; no entanto, o composto TpBba-COF, preparado a partir de TFP e 4,4'-etilenodiamina, revelou poros de apenas 9,05 nm de diâmetro médio, inferiores aos de TpBd-COF (20,77 nm) e apenas ligeiramente superiores aos de TpPa-COF (7,56 nm), apesar de possuir a diamina de maior dimensão de entre as amostras. Isto pode dever-se, possivelmente, à liberdade conformacional acrescida que a diamina introduz ao composto, devido às ligações -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>- que possui na sua estrutura, o que demonstra o papel relevante que a rigidez dos monómeros desempenha na estrutura tridimensional do sólido final.

As titulações realizadas aos COFs contendo grupos -SO<sub>3</sub>H demonstraram que o composto TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%], preparado a partir de TFP e uma mistura de benzidina e ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico (50/50 mol/mol), apresentava uma percentagem mássica da diamina funcionalizada inferior à projetada teoricamente a partir da estequiometria da reação de polimerização, confirmando que houve seletividade no processo de síntese a favor da benzidina, que é mais nucleofílica e menos impedida estericamente comparativamente ao derivado dissulfonado.

## 5.2 Adsorção de Poluentes e Fármacos

Foram analisadas as capacidades de adsorção de 7 COFs do tipo β-cetoenamina de base TFP em soluções aquosas de três adsorvatos diferentes: diclofenac, azul de metileno e alaranjado de metilo. A Figura 5.1 resume os resultados das eficiências percentuais de remoção dos adsorvatos por parte dos vários COFs, nas mesmas condições de teste.

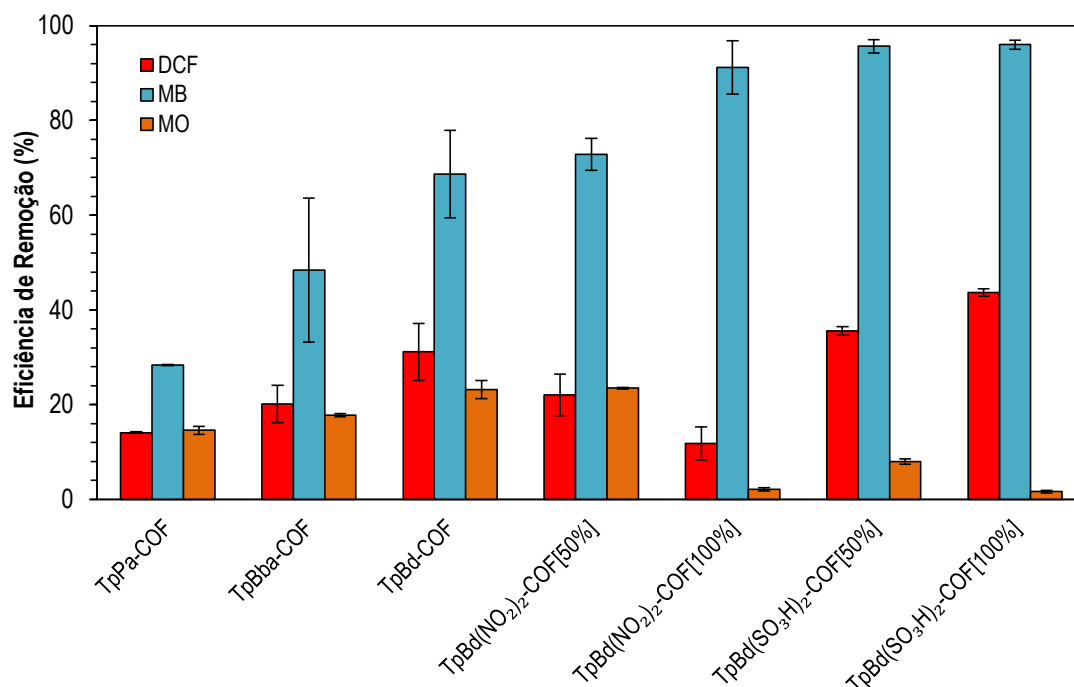


Figura 5.1 Resumo dos resultados das experiências de eficiência de remoção.

Analisando os resultados dos COFs sintetizados a partir de diaminas não funcionalizadas (TpPa-COF **2.1**, TpBd-COF **2.2** e TpBba-COF **2.3**) foi possível concluir que os compostos com um tamanho de poros maior conduziram, no geral, a percentagens de remoção superiores, fenómeno que se explica pela maior facilidade de acesso do adsorvato ao interior da estrutura. De entre os COFs de base TpBd-COF funcionalizados, verificou-se que o grupo funcional introduzido na estrutura influenciou significativamente o processo de adsorção. No caso do azul de metileno, um corante catiónico, a introdução de grupos nitro ou sulfonato conduziu invariavelmente a maiores percentagens de remoção, fruto das interações eletrostáticas favoráveis. Inversamente, para o alaranjado de metilo, corante aniónico ao pH de trabalho, a introdução de grupos funcionais eletronegativos conduziu sistematicamente a reduções na percentagem de remoção, decorrentes da repulsão eletrostática. Inclusivamente, a eficiência de remoção foi menor para os materiais contendo um maior grau de funcionalização, designadamente TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2** e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.2.2**. No caso do diclofenac, embora se tenha verificado uma diminuição da remoção com a introdução de grupos nitro no adsorvente, a introdução de grupos sulfonato favoreceu a adsorção, possivelmente devido à interação favorável entre o fármaco e os grupos substituintes contendo enxofre.

As capacidades máximas de adsorção analisadas para alguns dos COFs sintetizados, que se encontram resumidas na Figura 5.2, estão de acordo com estes resultados preliminares.

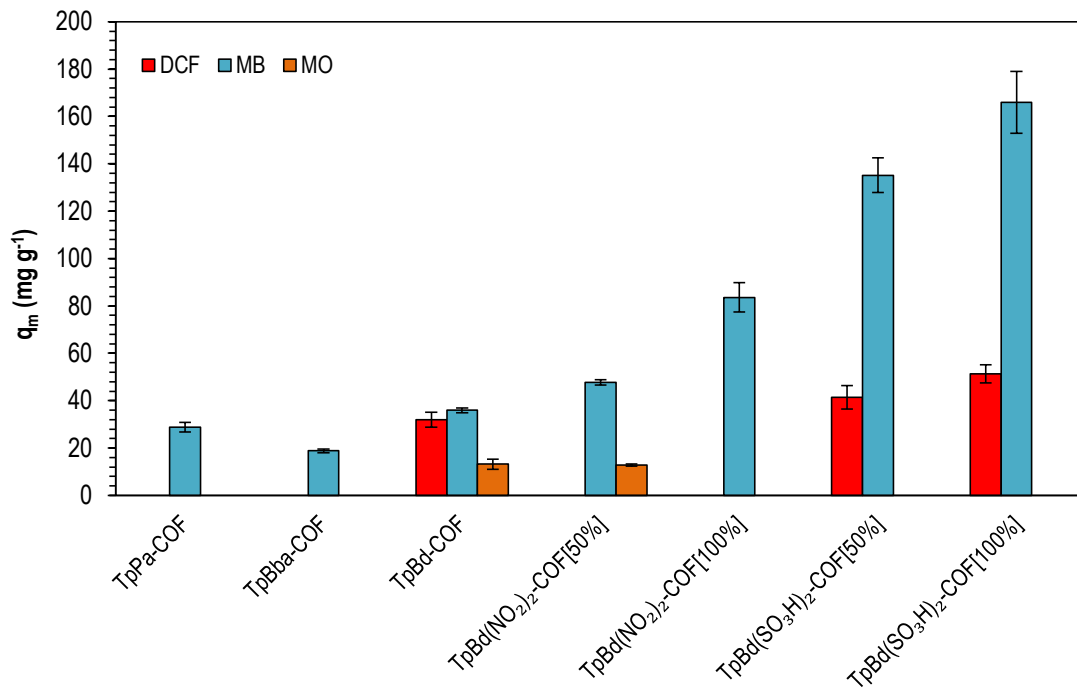


Figura 5.2 Resumo das capacidades máximas de adsorção calculadas.

Verificou-se que o material mais eficaz na remoção dos poluentes utilizados foi o TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%] 3.2.2, apresentando, para o azul de metileno, uma capacidade de adsorção máxima de  $166 \pm 13 \text{ mg g}^{-1}$ , prevista a partir do ajuste da respetiva curva de isotérmica à equação de sorção de Langmuir. Os resultados confirmam que a introdução de grupos funcionais adequados na estrutura porosa permite uma remoção eficiente de poluentes, demonstrando assim o potencial que esta classe de materiais apresenta neste tipo de aplicações. Uma perspetiva futura passa por avaliar a capacidade de remoção de outro tipo de contaminantes, como pesticidas ou metais pesados, por parte destes materiais.



# Capítulo 6

## 6. Experimental

Neste capítulo são detalhados os procedimentos experimentais relativos à síntese das estruturas orgânicas covalentes (COFs), incluindo a síntese de monómeros e o tratamento pós-sintético dos sólidos obtidos, e as experiências de adsorção de poluentes realizadas, designadamente curvas de calibração, isotérmicas e cinéticas de adsorção.

### 6.1 Materiais e Equipamento

#### 6.1.1 Reagentes

Os seguintes reagentes e solventes foram obtidos dos seguintes fornecedores: floroglucinol (anidro, 98%), 4-hidroxiacetofenona (99%), carbonato de potássio (anidro, 99%), tribrometo de boro (sol. 1 M / DCM) e mesitileno (98%+) – Alfa Aesar (Alemanha);

## Experimental

hexametenotetramina (99,5%) e azul de metileno – Riedel-de Haën (Alemanha); 4-fenilenodiamina (99,5%) – Sigma Aldrich (Alemanha); 4,4'-etilenodianilina – Fluka (Alemanha); pó de zinco (98%+), carbonato de sódio (99,5%+), nitrito de sódio (98%+), alaranjado de metilo, placas de sílica gel 60 F<sub>254</sub> – Merck (Alemanha); di-hidrocloreto de benzidina, cloreto de estanho (II) - B.D.H. (Reino Unido); 2,2'-dinitro-[1,1'-bifenil]-4,4'-diamina, ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico, ácido trifluoroacético – Fluorochem (Reino Unido); sulfato de sódio (anidro, 99%+), hidróxido de sódio (99%+) – José Manuel Gomes dos Santos, Lda. (Portugal); clorofórmio deuterado (99,8%), dimetilsulfóxido deuterado (99,8%) – Eurisotop (França); iodeto de etilo (98%), cloreto de tionilo (98%+) – Acros Organics (E.U.A.); hidrogenocarbonato de sódio (99%+) – LabKem (Espanha); ácido nítrico (65%) – Panreac (Espanha); ácido clorídrico (37%) – Fisher Chemicals (Bélgica); ácido acético glacial (99%+) – Chem-Lab (Bélgica); diclofenac de sódio – gentilmente cedido pela Doutora Carla Vitorino da Faculdade de Farmácia da Universidade de Coimbra.

### 6.1.2 Instrumentação

As reações de microondas foram realizadas num aparelho CEM Discover SP. As amostras foram sonificadas num banho de ultrassons Banderin Sonorex RK100H. As análises por infravermelho foram realizadas num espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, equipado com refletância total atenuada (ATR), entre 650 cm<sup>-1</sup> e 4000 cm<sup>-1</sup>. Os espectros de ressonância magnética nuclear protónica (<sup>1</sup>H RMN) foram obtidos com um espectrofotómetro Bruker AMX, 400 MHz, utilizando tetrametilsilano como padrão interno. As análises termogravimétricas foram realizadas num aparelho Nietzsche Tarsus TG 209 F3, em cadinho de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com purga de azoto, com um fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup>, a uma velocidade de varrimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As medições de pH foram realizadas com um elétrodo de pH MeterLab PHM 240. As medições de espectrofotometria de ultravioleta-visível foram realizadas nos espectrofotómetros Shimadzu UV-2450 e PG Instruments T80. As amostras submetidas a caracterização foram previamente liofilizadas num aparelho Labconco Freezone 4.5. As morfologias foram analisadas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) num aparelho JEOL Model 5310, a baixa pressão e a 2 kV, sendo as amostras previamente cobertas em filme de ouro. As isotérmicas de azoto foram realizadas num aparelho ASAP 2000 Micrometrics. As otimizações geométricas das estruturas foram realizadas no *software* BIOVIA Materials Studio 2017.



## 6.2 Purificação e Secagem de Solventes

Os solventes éter etílico, THF, dioxano e hexano foram secos na presença de fios de sódio e benzofenona, e posteriormente destilados e armazenados sobre peneiros moleculares 4 Å.

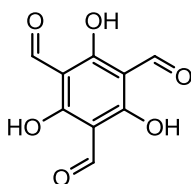
Os solventes clorofórmio e diclorometano foram secos por refluxo na presença de cloreto de cálcio (II), destilados e armazenados sobre peneiros moleculares 4 Å.

O etanol e o metanol foram secos pelo método de Lund e Bjerrum, sendo refluxados e posteriormente destilados a partir dos respetivos alcóxidos de magnésio. Após secagem foram armazenados sobre peneiros moleculares 4 Å.

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

O acetonitrilo foi seco por refluxo de pentóxido de fósforo durante 3 horas, seguido de destilação.

## 6.3 Síntese de COFs do tipo $\beta$ -cetoenamina



### (1.1) 1,3,5-Triformilfloroglucinol

A síntese do aldeído foi adaptada do procedimento descrito por Chong *et al.*<sup>213</sup>

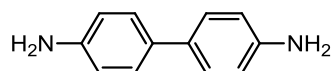
Num balão de fundo redondo de duas tubuladuras, foram dissolvidos floroglucinol (3,0 g, 23,8 mmol) e hexametenotetramina (7,5 g, 52,8 mmol) em ácido trifluoroacético (45 mL). A mistura foi colocada em refluxo, sob atmosfera inerte e com agitação magnética, durante 2,5 h. Em seguida, mantendo as mesmas condições, foi adicionado ácido clorídrico 3 M (75 mL), gota a gota, através de um funil de adição controlada, durante 1 h.

Após arrefecimento, a mistura foi filtrada em cama de celite, e o produto extraído com 4 porções de diclorometano (75 mL) e 2 porções de clorofórmio (75 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. Após evaporação do solvente, o produto foi lavado com etanol quente, obtendo-se um sólido fino alaranjado com um rendimento de 12%.

## Experimental

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 10,16 (s, 3H); 14,12 (s, 3H)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 785, 810, 966, 1152, 1176, 1188, 1243, 1386, 1432, 1560, 1582, 1636, 1717, 1922, 2011, 2119, 2883



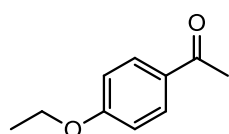
### (1.2) Benzidina

Num Erlenmeyer foi misturado di-hidrocloreto de benzidina (1,3 g, 5,0 mmol) em água destilada (200 mL), sob aquecimento e com agitação magnética, até à dissolução completa. De seguida adicionou-se hidróxido de sódio 20% (m/v) (2 mL) e o precipitado resultante foi filtrado.

A amina neutralizada foi obtida na forma de um sólido castanho pálido, com rendimento de 70%.

**<sup>1</sup>H RMN (DMSO):** 4,97 (s, 4H); 6,57 (d, 4H, J 8,6 Hz); 7,19 (d, 4H, J 8,6 Hz)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 700, 795, 813, 854, 942, 1001, 1023, 1098, 1144, 1183, 1251, 1411, 1499, 1543, 1571, 1610, 1637, 1889, 1993, 2114, 3034, 3164, 3312, 3384, 3553



### (1.3) 4-Etoxiacetofenona

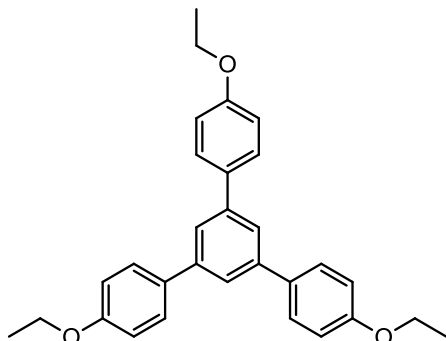
Num balão de fundo redondo foram misturados 4-hidroxiacetofenona (0,68 g, 5 mmol, 1 eq.) e carbonato de sódio (1,38 g, 10 mmol, 2 eq.) em acetonitrilo (12 mL). Após dissolução do reagente, adicionou-se iodeto de etilo (1,2 mL, 15 mmol, 3 eq.) e a mistura foi colocada em refluxo, com agitação magnética, durante 24 h.

Após arrefecimento, adicionou-se água destilada (10 mL) e a fase aquosa foi extraída com éter etílico (3 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado.

O produto foi obtido na forma de um óleo amarelado, com rendimento de 91%.

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 1,44 (t, 3H, J 7,0 Hz); 2,55 (s, 3H); 4,10 (q, 2H, J 7,0 Hz); 6,92 (d, 2H, J 8,8 Hz); 7,93 (d, 2H, J 8,8 Hz)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 675, 696, 727, 810, 831, 839, 910, 922, 957, 1004, 1043, 1076, 1089, 1116, 1169, 1247, 1271, 1306, 1358, 1396, 1423, 1476, 1509, 1560, 1575, 1597, 1673, 2123, 2933, 2982



**(1.4) 1,3,5-Tris(4-etocefenil)benzeno**

Num balão de fundo redondo foi dissolvida 4-etoxiacetofenona **1.3** (5 mmol, 1 eq.) em etanol anidro (4 mL) e adicionado cloreto de tionilo (1 mL), gota a gota, em banho de gelo. Após adição, a mistura foi colocada em refluxo, com agitação magnética, durante 1 h.

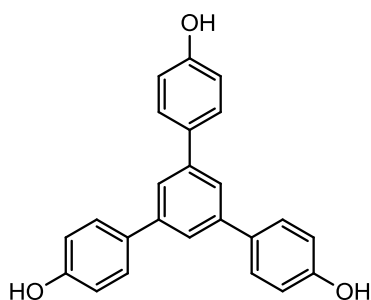
Após arrefecimento, a mistura foi neutralizada com solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio e a fase aquosa extraída com éter etílico (4 x 20 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente foi evaporado.

O produto foi obtido na forma de um sólido fino amarelado, com rendimento de 29%.

**<sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>):** 1,45 (t, 9H, J 6,8 Hz); 4,10 (q, 6H, J 6,8 Hz); 6,99 (d, 6H, J 8,8 Hz); 7,61 (d, 6H, J 8,8 Hz); 7,65 (s, 3H)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 703, 772, 807, 823, 881, 920, 955, 1043, 1116, 1178, 1231, 1289, 1391, 1442, 1479, 1509, 1604, 1670, 2122, 2928, 2975, 3449

## Experimental



### (1.5) 1,3,5-Tris(4-hidroxifenil)benzeno

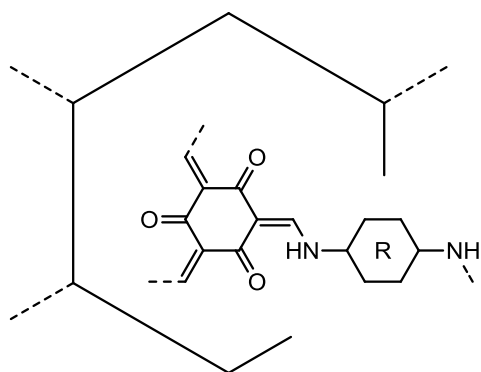
Num balão de fundo redondo foi dissolvido 1,3,5-tris(4-etoxifenil)benzeno **1.4** (0,44 g, 1 mmol, 1 eq.) em diclorometano (12,5 mL) e adicionada solução de tribrometo de boro em diclorometano (1 M, 7,5 mL), em banho de gelo, com agitação magnética, através de um funil de adição controlada. Após adição, a mistura foi deixada a reagir à temperatura ambiente, com agitação magnética, durante 2 h.

Após a reação, a mistura foi vertida para uma mistura de água/gelo (50 mL), com agitação, e a fase aquosa extraída com acetato de etilo (2 x 25 mL) e clorofórmio (2 x 20 mL). A mistura das fases orgânicas foi seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente evaporado.

O óleo escuro resultante foi submetido a purificação por cromatografia em coluna de sílica-gel, utilizando como eluente uma mistura de acetato de etilo/hexano (2:1). O óleo castanho resultante foi recristalizado numa mistura de etanol/água (1:3), obtendo-se o produto final na forma de um sólido branco fino, com um rendimento de 14%.

**<sup>1</sup>H RMN (DMSO):** 6,87 (d, 6H, J 8,8 Hz); 7,61 (s, 3H); 7,63 (d, 6H, J 8,8 Hz); 9,56 (s, 3H)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 700, 722, 780, 821, 881, 1013, 1108, 1173, 1215, 1364, 1405, 1450, 1510, 1561, 1602, 1890, 2110, 3028, 3274

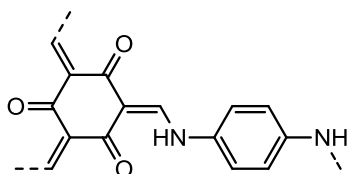


## (2) Síntese geral de COFs do tipo $\beta$ -cetoenamina de base TFP por microondas

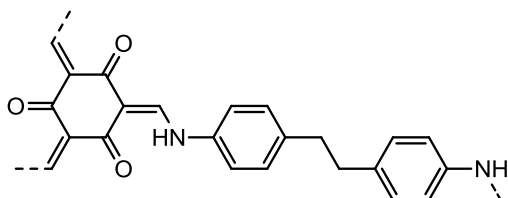
O procedimento de síntese foi adaptado do procedimento descrito por Wei *et al.*<sup>49</sup>

Num tubo de microondas selado foram dissolvidos 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1** (0,12 g, 0,6 mmol, 1 eq.) e a diamina respectiva (0,9 mmol, 1,5 eq.) numa mistura de mesitileno/dioxano/ácido acético 3 M (3:3:1 v/v/v) (14 mL). A mistura foi submetida a ultrassons, durante aproximadamente 1 minuto, para homogeneização e desgaseificação, e colocada sob irradiação de microondas, a 100 °C, com agitação magnética, durante 1 h.

Após arrefecimento, o sólido obtido foi lavado com porções alternadas de acetona e água, até se verificar a ausência de coloração no filtrado. O composto foi submetido a purificação por Soxhlet, em refluxo de THF, durante 24 h.



### (2.1) TpPa-COF, [(TFP)<sub>2</sub>(BDA)<sub>3</sub>] <sub>$\beta$</sub> -cetoenamina



### (2.3) TpBba-COF, [(TFP)<sub>2</sub>(Bba)<sub>3</sub>] <sub>$\beta$</sub> -cetoenamina

Os compostos foram submetidos a um processo adicional de purificação por Soxhlet, em refluxo de acetona, durante 24 h. Os produtos finais foram recuperados na forma de sólidos finos de cor vermelha (**2.1**) e amarela (**2.3**), com rendimentos de 96% e 80%, respetivamente.

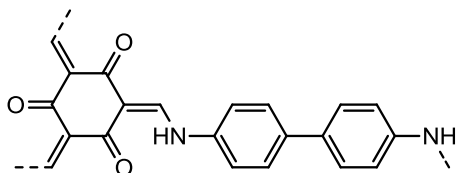
## Experimental

### (2.1)

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 710, 797, 824, 986, 1033, 1094, 1132, 1198, 1231, 1253, 1285, 1435, 1447, 1514, 1517, 1544, 1559, 1578, 1605, 2112

### (2.3)

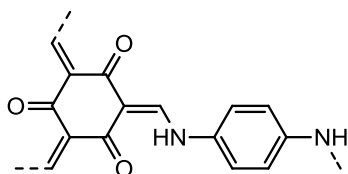
**IV (cm<sup>-1</sup>):** 695, 731, 810, 916, 986, 1032, 1094, 1175, 1232, 1254, 1285, 1432, 1451, 1510, 1545, 1573, 1595, 1616, 2106



### (2.2) TpBd-COF, [(TFP)<sub>2</sub>(Bd)<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

O composto foi submetido a um processo adicional de purificação por Soxhlet, em refluxo de metanol, durante 24 h. O produto final foi obtido na forma de um sólido laranja, com rendimento de 80%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 734, 797, 814, 1003, 1095, 1180, 1254, 1284, 1432, 1451, 1504, 1542, 1570, 1594, 1609, 2117



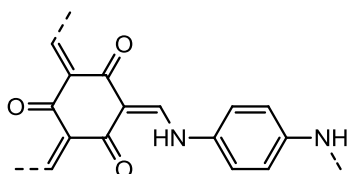
### (2.1b) Síntese de TpPa-COF por método convencional

A síntese convencional foi adaptada do procedimento descrito por Gao *et al.*<sup>211</sup>

Num balão de fundo redondo foram dissolvidos 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1** (0,11 g, 0,51 mmol, 1 eq.) e 4-fenilenodiamina (0,09 g, 0,83 mmol, 1,5 eq.) em DMF (5 mL), previamente desgaseificado em ultrassons (30 minutos). A mistura foi colocada em refluxo, sob atmosfera inerte e com agitação magnética, a 150 °C, durante 24 h. O precipitado foi lavado com porções alternadas de DMF e etanol até se verificar ausência de coloração no filtrado.

O composto foi submetido a purificação por Soxhlet, em refluxo de THF, durante 24 h. O produto final foi obtido na forma de sólido fino vermelho com rendimento de 98%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 732, 821, 985, 1033, 1094, 1129, 1174, 1230, 1249, 1278, 1435, 1449, 1516, 1578, 1600, 1740



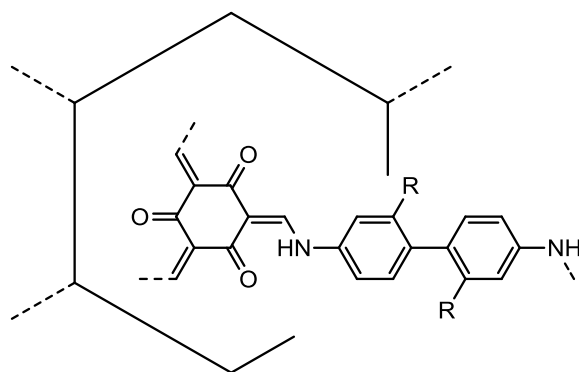
### (2.1c) Síntese de TpPa-COF por mecanoquímica

A síntese por mecanoquímica foi adaptada do procedimento descrito por Biswal *et al.*<sup>212</sup>

Foram misturados 1,3,5-triformilglucinol **1.1** (0,06g, 0,29 mmol, 1 eq.) e 4-fenilenodiamina (0,05 g, 0,46 mmol, 1,5 eq.) com algumas gotas de uma mistura de mesitileno/dioxano (1:1). A mistura foi triturada num moinho de bolas durante 45 minutos (24 Hz). O sólido resultante foi lavado com porções alternadas de DMF e acetona até se verificar ausência de coloração no filtrado.

O composto foi submetido a purificação por Soxhlet, em refluxo de THF, durante 24 h. O produto final foi obtido na forma de sólido fino vermelho com rendimento de 88%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 707, 815, 985, 1034, 1089, 1127, 1190, 1222, 1253, 1277, 1425, 1437, 1447, 1508, 1541, 1559, 1577, 1604, 2112



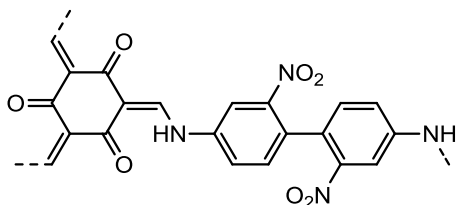
### (3) Síntese geral de COFs funcionalizados de base TpBd-COF por microondas

O procedimento de síntese foi adaptado do procedimento descrito por Wei *et al.*<sup>49</sup>

Num tubo de microondas selado, foram dissolvidos 1,3,5-triformilglucinol **1.1** (0,06 g, 0,3 mmol, 1 eq.) e uma mistura de benzidina e da diamina funcionalizada respetiva (quantidade molar total 0,45 mmol, 1,5 eq.) numa mistura de mesitileno/dioxano/ácido acético 3 M (3:3:1 v/v/v) (7 mL). A mistura foi submetida a ultrassons, durante aproximadamente 1 minuto, para homogeneização e desgaseificação, e colocada sob irradiação de microondas, a 100 °C, com agitação magnética, durante 1 h.

## Experimental

Após arrefecimento, o sólido obtido foi lavado com porções alternadas de acetona e água, até se verificar a ausência de coloração no filtrado. O composto foi submetido a purificações sucessivas por Soxhlet, em refluxo de THF e acetona, durante 24 h cada.



**(3.1.1)** TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(50%); Bd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(50%)]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

**(3.1.2)** TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

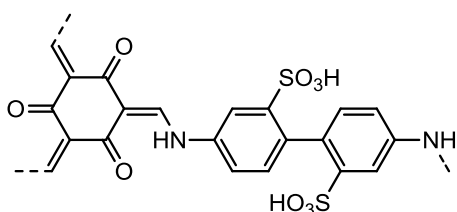
Os compostos foram recuperados na forma de sólidos finos de cor laranja vivo **(3.1.1)** e vermelha **(3.1.2)**, com rendimentos de 65% e 20%, respetivamente.

**(3.1.1)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 817, 1001, 1243, 1298, 1453, 1331, 1507, 1571

**(3.1.2)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 695, 760, 816, 985, 1029, 1097, 1215, 1338, 1439, 1508, 1560, 1577, 2100, 3364



**(3.2.1)** TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(50%); Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>(50%)]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

**(3.2.2)** TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

Os compostos foram submetidos a um processo adicional de purificação por Soxhlet, em refluxo de água, durante 24 h. Os produtos finais foram obtidos sob a forma de sólidos granulares castanhos, com rendimentos de 52% **(3.2.1)** e 9% **(3.2.2)**.

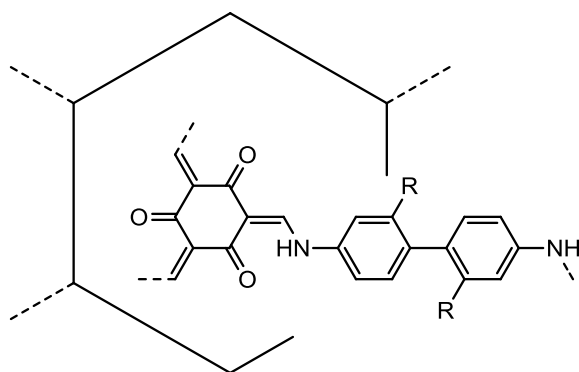
**(3.2.1)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 702, 813, 1001, 1031, 1186, 1261, 1296, 1452, 1501, 1571, 2112, 3393

**(3.2.2)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 702, 922, 994, 1025, 1096, 1177, 1287, 1448, 1562, 1617



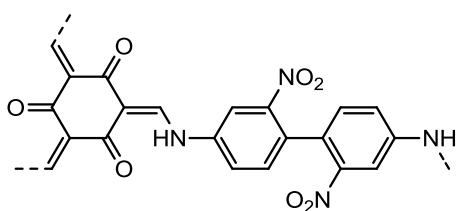


**(3b)** Síntese geral de COFs funcionalizados de base TpBd-COF por método convencional

A síntese foi adaptada do procedimento descrito por Chandra *et al.*<sup>214</sup>

Num balão de fundo redondo, foram dissolvidos 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1** (0,12 g, 0,6 mmol, 1 eq.) e uma mistura de benzidina e da diamina funcionalizada respectiva (quantidade molar total 0,9 mmol, 1,5 eq.) numa mistura de mesitileno/dioxano/ácido acético 3 M (3:3:1 v/v/v) (7 mL). A mistura foi submetida a ultrassons, durante aproximadamente 15 minutos, para desgaseificação e homogeneização, e colocada em refluxo, sob atmosfera inerte e com agitação magnética, a 115 °C, durante 48 h.

Após arrefecimento, o sólido obtido foi lavado com porções alternadas de acetona e água, até se verificar a ausência de coloração no filtrado. O composto foi submetido a purificações sucessivas por Soxhlet, em refluxo de THF e acetona, durante 24 h cada.



**(3.1.1b)** TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[50%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(50%); Bd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(50%)]<sub>3</sub>] $\beta$ -cetoenamina

**(3.1.2b)** TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>] $\beta$ -cetoenamina

Os compostos foram recuperados na forma de sólidos finos de cor laranja vivo (**3.1.1b**) e vermelho vivo (**3.1.2b**), com rendimentos de 64% e 53%, respetivamente.

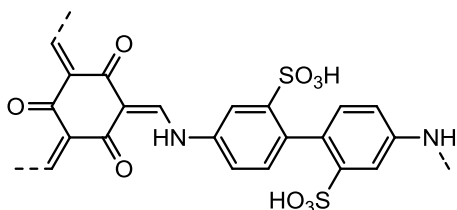
**(3.1.1b)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 794, 808, 874, 1003, 1239, 1276, 1331, 1450, 1500, 1535, 1571, 2103

**(3.1.2b)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 689, 760, 817, 985, 1031, 1062, 1098, 1200, 1335, 1437, 1508, 1571, 2112,

## Experimental



**(3.2.1b)** TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[50%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(50%); Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>(50%)]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

**(3.2.2b)** TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF[100%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

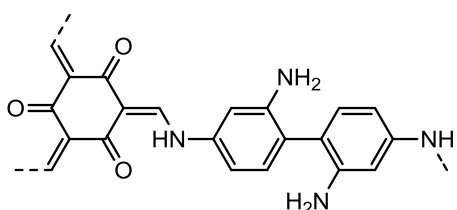
Os compostos foram submetidos a um processo adicional de purificação por Soxhlet, em refluxo de água, durante 24 h. Os produtos finais foram obtidos sob a forma de sólidos finos de cor laranja vivo (**3.2.1b**) e castanho-escuro (**3.2.2b**), com rendimentos de 87% e 77%, respectivamente.

**(3.2.1b)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 704, 812, 1003, 1038, 1103, 1181, 1286, 1451, 1503, 1567, 2115, 3401

**(3.2.2b)**

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 702, 819, 995, 1026, 1083, 1166, 1294, 1450, 1551, 2111, 2634, 3064, 3405

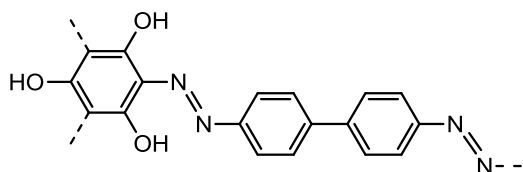


**(4)** TpBd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%], [(TFP)<sub>2</sub>[Bd(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>]<sub>β</sub>-cetoenamina

A síntese foi adaptada do procedimento descrito por Lohse *et al.*<sup>215</sup>

Num balão de fundo redondo foram misturados TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-COF[100%] **3.1.2** (50,0 mg) e cloreto de estanho (II) (1,0 mg, 5,3 mmol) em THF anidro (5 mL). A mistura foi colocada em refluxo durante 3 h. O precipitado foi lavado com porções alternadas de ácido clorídrico (1 M) e água destilada, e depois com acetona. O produto final foi obtido na forma de um sólido castanho.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 756, 816, 988, 1092, 1230, 1332, 1438, 1508, 1560, 2104, 3360, 3561



**(5) PgBd-COF, [(Pg)<sub>2</sub>(Bd)<sub>3</sub>]<sub>azo</sub>**

A síntese foi adaptada do procedimento descrito por Ji *et al.*<sup>218</sup>

Num balão de fundo redondo foi dissolvida benzidina **1.2** (0,28 g, 1,5 mmol) em água destilada (100 mL) e ácido clorídrico concentrado (1,5 mL). Após dissolução, foi adicionada uma aquosa solução de nitrito de sódio (100 mM, 30 mL) e a mistura foi deixada a reagir em banho de gelo, sob agitação magnética, durante 25 min. Após reação, a mistura foi neutralizada com solução saturada de hidrogenocarbonato de sódio, até pH 7, e em seguida foi adicionada uma solução aquosa (30 mL) de floroglucinol (33 mM) contendo carbonato de sódio (100 mM). A mistura foi deixada a reagir em banho de gelo, sob agitação magnética, durante 12 h.

O produto foi filtrado e lavado com porções alternadas de água destilada e acetona, obtendo-se como produto final um sólido preto granular com um rendimento de 89%.

**IV (cm<sup>-1</sup>):** 812, 996, 1084, 1161, 1190, 1306, 1388, 1456, 1594, 2112

## 6.4 Caracterização de COFs

As amostras caracterizadas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e porosimetria foram previamente congeladas em azoto líquido e seguidamente liofilizadas, durante 24 horas.

## 6.5 Adsorção de Poluentes em Meio Aquoso

Para a construção das curvas de calibração, preparou-se uma solução-mãe (100 ppm) do adsorvato, em água ultrapura. Foram preparados entre 10 e 12 padrões, por diluição direta da solução-mãe, na gama de concentração entre 0,1 ppm e 25 ppm, com água ultrapura. Os padrões foram analisados por espectrofotometria UV-Vis. As curvas finais apresentadas foram validadas estatisticamente e os limiares analíticos determinados a partir da medição de absorvância de brancos em triplicado.

## *Experimental*

Os testes de eficiência de remoção e de construção de curvas de isotérmica foram realizados segundo procedimentos semelhantes. Para a construção de curvas de isotérmica foram pesadas, em frascos de amostra, massas de COF (aproximadamente 10 mg) às quais foram adicionados 10 mL de soluções do adsorvato pertinente (aproximadamente entre 25 ppm e 300 ppm), em água ultrapura. As suspensões foram colocadas em incubação, a 120 rpm e 25 °C, durante 72 horas. Após incubação, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm, durante 1 hora, e foram recolhidas alíquotas, posteriormente diluídas até à concentração de medição desejada, com água ultrapura, para análise por espectrofotometria UV-Vis. Os testes foram realizados em duplicado.

Relativamente aos testes de eficiência de remoção, as massas de COF pesadas foram de 4,0 mg e as capacidades de remoção foram testadas em soluções de adsorvato de 20 ppm (10 mL).

Para a construção de curvas de cinética de adsorção foram pesadas, em Erlenmeyers de 50 mL, massas de COF (aproximadamente 10 mg) às quais foram adicionados 40 mL de solução do adsorvato (100 ppm), em água ultrapura. As suspensões foram colocadas em incubação, a 120 rpm e 25 °C, das quais foram sucessivamente recolhidas amostras de 500 µL, ao longo do tempo (entre 1 minuto e 96 horas). As amostras foram diluídas à concentração de medição desejada, com água ultrapura, e centrifugadas a 4000 rpm, durante 1 hora. As amostras centrifugadas foram analisadas por espectrofotometria UV-Vis. As experiências de cinética de adsorção de alaranjado de metilo foram realizadas com massas de aproximadamente 20 mg de adsorvente e soluções de adsorvato de 20 ppm.

Para a titulação de COFs contendo grupos acídicos, uma amostra de 50,0 mg de COF foi suspensa em 40 mL de água ultrapura, e titulada, sob agitação magnética, com uma solução de NaOH 7,65 mM, padronizada com uma solução de hidrogenoftalato de potássio 5 mM.

Em experiências de sorção realizadas com COFs contendo grupos acídicos na sua estrutura, os compostos foram previamente tratados com solução aquosa de NaOH 7,65 mM, sob agitação magnética, durante 30 minutos, até à neutralização.

Em experiências realizadas com diclofenac de sódio e alaranjado de metilo o pH das soluções foi previamente ajustado a valores entre 6 e 7. Nas experiências realizadas com diclofenac de sódio as amostras foram adicionalmente protegidas da luz durante os períodos de incubação e medição.

## Referências

1. IUPAC. *The Gold Book - Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications (1997).
2. Waller, P. J., Gándara, F. & Yaghi, O. M. *Acc. Chem. Res.* **48** pp. 3053–3063 (2015).
3. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press (1953).
4. Côté, A. P. *et al. Science* **310** pp. 1166–1171 (2005).
5. Yaghi, O. M., Kalmutzki, M. J. & Diercks, C. S. *Introduction to Reticular Chemistry*. Wiley-VCH (2019).
6. Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **138** pp. 15507–15509 (2016).
7. Yaghi, O. M. *et al. Nature* **423** pp. 705–714 (2003).
8. Dogru, M. *Functionalization of Covalent Organic Frameworks*. Universidade de Munich Ludwig-Maximilians, Tese de Doutorado (2012).
9. Li, H., Eddaoudi, M., O’Keeffe, M. & Yaghi, O. M. *Nature* **402** pp. 276–279 (1999).
10. Safaei, M. *et al. TrAC - Trends Anal. Chem.* **118** pp. 401–425 (2019).
11. Czaja, A. U., Trukhan, N. & Muller, U. *Chem. Soc. Rev.* **38** pp. 1284–1293 (2009).
12. Batten, S. R. *et al. Pure Appl. Chem.* **85** pp. 1715–1724 (2013).
13. Lohse, M. S. & Bein, T. *Adv. Funct. Mater.* **28** pp. 1–71 (2018).
14. Zhu, Y. *Design, Synthesis and Gas Adsorption Study of Porous Organic Polymers (POPs) and Covalent Organic Frameworks (COFs) Through Dynamic Covalent Chemistry*. Universidade do Colorado, Tese de Mestrado (2016).
15. Carmine, M. W. Di. *Design, Synthesis, Characterization and Evaluation of Surface Modified Boronate Ester Covalent Organic Frameworks*. Universidade de South Carolina, Tese de Mestrado (2014).
16. Lyle, S. J., Waller, P. J. & Yaghi, O. M. *Trends Chem.* **1** pp. 172–184 (2019).
17. Fang, Q. *et al. Nat. Commun.* **5** pp. 4503 (2014).
18. Zhang, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **135** pp. 16336–16339 (2013).
19. Song, Y., Sun, Q., Aguila, B. & Ma, S. *Adv. Sci.* **6** pp. 1801410 (2018).
20. Uribe-Romo, F. J. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **131** pp. 4570–4571 (2009).
21. Ding, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **133** pp. 19816–19822 (2011).

22. Smith, B. J., Overholts, A. C., Hwang, N. & Dichtel, W. R. *Chem. Commun.* **52** pp. 3690–3693 (2016).
23. Uribe-Romo, F. J., Doonan, C. J., Furukawa, H., Oisaki, K. & Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **133** pp. 11478–11481 (2011).
24. Dalapati, S. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **135** pp. 17310–17313 (2013).
25. Kandambeth, S. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **134** pp. 19524–19527 (2012).
26. Fernandes, S. P. S., Romero, V., Espiña, B. & Salonen, L. M. *Chem. - A Eur. J.* **25** pp. 6461–6473 (2019).
27. Alahakoon, S. B., Thompson, C. M., Occhialini, G. & Smaldone, R. A. *ChemSusChem* **10** pp. 2116–2129 (2017).
28. Furukawa, H. & Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **131** pp. 8875–8883 (2009).
29. Li, Y. & Yang, R. T. *AIChE J.* **54** pp. 269–279 (2008).
30. Rabbani, M. G. *et al.* *Chem. - A Eur. J.* **19** pp. 3324–3328 (2013).
31. Han, S. S., Furukawa, H., Yaghi, O. M. & Iii, W. A. G. *J. Am. Chem. Soc.* **130** pp. 11580–11581 (2008).
32. Assfour, B. & Seifert, G. *Microporous Mesoporous Mater.* **133** pp. 59–65 (2010).
33. Tylianakis, E., Klontzas, E. & Froudakis, G. E. *Nanoscale* **3** pp. 856–869 (2011).
34. Ghosh, S. & Singh, J. K. *Int. J. Hydrogen Energy* **44** pp. 1782–1796 (2019).
35. Klontzas, E., Tylianakis, E. & Froudakis, G. E. *Nano Lett.* **10** pp. 452–454 (2010).
36. Li, X. D., Guo, J. H., Zhang, H., Cheng, X. L. & Liu, X. Y. *RSC Adv.* **4** pp. 24526–24532 (2014).
37. Guo, J. H., Zhang, H., Liu, Z. P. & Cheng, X. L. *J. Phys. Chem. C* **116** pp. 15908–15917 (2012).
38. Ke, Z., Cheng, Y., Yang, S., Li, F. & Ding, L. *Int. J. Hydrogen Energy* **42** pp. 11461–11468 (2017).
39. Cao, D., Lan, J., Wang, W. & Smit, B. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48** pp. 4730–4733 (2009).
40. Mendoza-Cortés, J. L., Han, S. S. & Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **116** pp. 1621–1631 (2012).
41. Zhao, L., Xu, B. Z., Jia, J. & Wu, H. S. *Comput. Mater. Sci.* **137** pp. 107–112 (2017).
42. Xia, L., Wang, F. & Liu, Q. *Mater. Lett.* **162** pp. 9–12 (2016).

43. Zeng, Y., Zou, R. & Zhao, Y. *Adv. Mater.* **28** pp. 2855–2873 (2016).
44. Olajire, A. A. *J. CO2 Util.* **17** pp. 137–161 (2017).
45. Ozdemir, J. *et al. Front. Energy Res.* **7** pp. 1–32 (2019).
46. Fan, H., Mundstock, A., Gu, J., Meng, H. & Caro, J. *J. Mater. Chem. A* **6** pp. 16849–16853 (2018).
47. Guan, P. *et al. Chem. Commun.* **55** pp. 12459–12462 (2019).
48. Wang, K. *et al. Environ. Sci. Technol.* **50** pp. 4869–4876 (2016).
49. Wei, H. *et al. Chem. Commun.* **51** pp. 12178–12181 (2015).
50. El-Mahdy, A. F. M. *et al. J. CO2 Util.* **6** pp. 19532–19541 (2018).
51. An, S., Xu, T., Peng, C., Hu, J. & Liu, H. *RSC Adv.* **9** pp. 21438–21443 (2019).
52. Gomes, R., Bhanja, P. & Bhaumik, A. *Chem. Commun.* **51** pp. 10050–10053 (2015).
53. Zhang, M. *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **285** pp. 70–79 (2019).
54. El-Mahdy, A. F. M. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 9343–9354 (2019).
55. El-Mahdy, A. F. M. *et al. J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **103** pp. 199–208 (2019).
56. Wang, L. *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **224** pp. 95–99 (2016).
57. Huang, N., Chen, X., Krishna, R. & Jiang, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54** pp. 2986–2990 (2015).
58. Zhao, S. *et al. RSC Adv.* **6** pp. 38774–38781 (2016).
59. Doonan, C. J., Tranchemontagne, D. J., Glover, T. G., Hunt, J. R. & Yaghi, O. M. *Nat. Chem.* **2** pp. 235–238 (2010).
60. Yang, Y. *et al. ACS Cent. Sci.* **4** pp. 748–754 (2018).
61. Mendoza-Cortes, J. L., Pascal, T. A. & Goddard, W. A. *J. Phys. Chem. A* **115** pp. 13852–13857 (2011).
62. Ge, R. *et al. J. Chem. Eng. Data* **61** pp. 1904–1909 (2016).
63. Vicent-Luna, J. M., Luna-Triguero, A. & Calero, S. *J. Phys. Chem. C* **120** pp. 23756–23762 (2016).
64. Shan, M. *et al. Chem. - A Eur. J.* **22** pp. 14467–14470 (2016).
65. Lee, G. Y. *et al. Sci. Rep.* **7** pp. 1–10 (2017).
66. Lv, S. W. *et al. J. Environ. Sci. (China)* **80** pp. 169–185 (2019).
67. Samanta, P., Desai, A. V., Let, S. & Ghosh, S. K. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** pp. 7456–

- 7478 (2019).
68. Zhu, X., An, S., Liu, Y., Hu, J. & Liu, H. *AIChE J.* **63** pp. 3470–3478 (2017).
  69. Zhang, L. *et al. Chem. - A Eur. J.* **25** pp. 3903–3908 (2019).
  70. Li, Z.-J., Xue, H.-D., Zhang, Y.-Q., Hu, H.-S. & Zheng, X.-D. *New J. Chem.* **43** pp. 11604–11609 (2019).
  71. Yu, S. B. *et al. Polym. Chem.* **7** pp. 3392–3397 (2016).
  72. Liao, Q. *et al. J. Mater. Chem. A* **7** pp. 18959–18970 (2019).
  73. Hou, Y. *et al. New J. Chem.* **41** pp. 6145–6151 (2017).
  74. Pan, F. *et al. Sep. Purif. Technol.* **215** pp. 582–589 (2019).
  75. Shen, J. *et al. J. Mater. Chem. A* **7** pp. 18063–18071 (2019).
  76. Wang, R., Shi, X., Xiao, A., Zhou, W. & Wang, Y. *J. Memb. Sci.* **566** pp. 197–204 (2018).
  77. Wang, R. *et al. J. Memb. Sci.* **586** pp. 274–280 (2019).
  78. Fan, H., Gu, J., Meng, H., Knebel, A. & Caro, J. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **57** pp. 4083–4087 (2018).
  79. Sun, Q. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **139** pp. 2786–2793 (2017).
  80. Meri-Bofi, L. *et al. J. Mater. Chem. A* **5** pp. 17973–17981 (2017).
  81. Huang, N., Zhai, L., Xu, H. & Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **139** pp. 2428–2434 (2017).
  82. Dinari, M. & Hatami, M. *J. Environ. Chem. Eng.* **7** pp. 102907 (2019).
  83. Liu, N. *et al. Chinese Chem. Lett.* **31** pp. 386–390 (2019).
  84. Cui, F., Liang, R., Qi, Q., Jiang, G. & Zhao, X. *Adv. Sustain. Syst.* **3** pp. 1800150 (2019).
  85. Li, W.-T. *et al. ACS Appl. Polym. Mater.* **1** pp. 2797–2806 (2019).
  86. Li, G., Ye, J., Fang, Q. & Liu, F. *Chem. Eng. J.* **370** pp. 822–830 (2019).
  87. Zhou, Z. *et al. Chem. Commun.* **54** pp. 9977–9980 (2018).
  88. Lu, Q. *et al. Angew. Chemie* **57** pp. 6042–6048 (2018).
  89. Jiang, Y., Liu, C. & Huang, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 32186–32191 (2019).
  90. Zhou, W., Wei, M., Zhang, X., Xu, F. & Wang, Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 16847–16854 (2019).
  91. Li, Z. D., Zhang, H. Q., Xiong, X. H. & Luo, F. *J. Solid State Chem.* **277** pp. 484–492 (2019).
  92. Samanta, P., Chandra, P., Dutta, S., Desai, A. V. & Ghosh, S. K. *Chem. Sci.* **9** pp. 7874–



- 7881 (2018).
93. Ji, W. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140** pp. 12677–12681 (2018).
  94. Guo, J. X., Qian, H. L., Zhao, X., Yang, C. & Yan, X. P. *J. Mater. Chem. A* **7** pp. 13249–13255 (2019).
  95. Liu, L. *et al.* *Chem. Eng. J.* **356** pp. 926–933 (2019).
  96. Mellah, A. *et al.* *Chem. - A Eur. J.* **24** pp. 10601–10605 (2018).
  97. Li, W. *et al.* *Microchim. Acta* **186** pp. 1–10 (2019).
  98. Li, W., Huang, L., Guo, D., Zhao, Y. & Zhu, Y. *J. Chromatogr. A* **1571** pp. 76–83 (2018).
  99. Hao, J. *et al.* *Environ. Sci. Nano* **6** pp. 3374–3387 (2019).
  100. Zhuang, S., Liu, Y. & Wang, J. *J. Hazard. Mater.* **383** pp. 121126 (2020).
  101. Li, S. *et al.* *Sep. Purif. Technol.* **220** pp. 283–292 (2019).
  102. Romero, V. *et al.* *Nanoscale* **11** pp. 6072–6079 (2019).
  103. Salonen, L. M. *et al.* *J. Chromatogr. A* **1525** pp. 17–22 (2017).
  104. Cui, Y. Y., Ren, H. B., Yang, C. X. & Yan, X. P. *Chem. Eng. J.* **368** pp. 589–597 (2019).
  105. Wang, W. *et al.* *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** pp. 30265–30272 (2018).
  106. Wang, X. *et al.* *J. Chromatogr. A* **1551** pp. 1–9 (2018).
  107. Song, Y. *et al.* *J. Chromatogr. A* **1572** pp. 20–26 (2018).
  108. Gao, M. *et al.* *Anal. Chim. Acta* **1084** pp. 21–32 (2019).
  109. Ma, D. *et al.* *Catalysts* **8** pp. 77–85 (2018).
  110. Hu, H., Yan, Q., Ge, R. & Gao, Y. *Chinese J. Catal.* **39** pp. 1167–1179 (2018).
  111. Hou, Y. *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **214** pp. 108–114 (2015).
  112. Kaleeswaran, D., Antony, R., Sharma, A., Malani, A. & Murugavel, R. *ChemPlusChem* **82** pp. 1253–1265 (2017).
  113. Mullangi, D. *et al.* *Sci. Rep.* **5** pp. 1–12 (2015).
  114. Yang, J. *et al.* *Green Chem.* **21** pp. 5267–5273 (2019).
  115. Zhang, J. *et al.* *Chinese J. Catal.* **37** pp. 468–475 (2016).
  116. Gonçalves, R. S. B. *et al.* *ChemCatChem* **8** pp. 743–750 (2016).
  117. Pachfule, P. *et al.* *J. Mater. Chem. A* **2** pp. 7944–7952 (2014).
  118. Lin, S. *et al.* *RSC Adv.* **5** pp. 41017–41024 (2015).

119. Li, H. *et al. J. Mater. Chem. A* **7** pp. 5482–5492 (2019).
120. Hu, H. *et al. Chinese J. Catal.* **39** pp. 1437–1444 (2018).
121. Gao, W. *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **213** pp. 59–67 (2015).
122. Roeser, J., Kailasam, K. & Thomas, A. *ChemSusChem* **5** pp. 1793–1799 (2012).
123. Saptal, V., Shinde, D. B., Banerjee, R. & Bhanage, B. M. *Catal. Sci. Technol.* **6** pp. 6152–6158 (2016).
124. Zhi, Y. *et al. J. Mater. Chem. A* **6** pp. 374–382 (2018).
125. Ravi, S., Puthiaraj, P. & Ahn, W. S. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** pp. 9324–9332 (2018).
126. Ding, L. G. *et al. J. Mater. Chem. A* **7** pp. 4689–4698 (2019).
127. Qiu, J. *et al. ChemSusChem* **12** pp. 2421–2427 (2019).
128. Lan, X. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** pp. 38953–38962 (2018).
129. Xu, K., Dai, Y., Ye, B. & Wang, H. *Dalt. Trans.* **46** pp. 10780–10785 (2017).
130. Ghosh, S., Molla, R. A., Kayal, U., Bhaumik, A. & Islam, S. M. *Dalt. Trans.* **48** pp. 4657–4666 (2019).
131. Dong, B. *et al. Chem. Commun.* **52** pp. 7082–7085 (2016).
132. Puthiaraj, P., Yu, K., Shim, S. E. & Ahn, W. S. *Mol. Catal.* **473** pp. 110395 (2019).
133. Li, F. *et al. J. Mater. Chem. A* **6** pp. 11140–11146 (2018).
134. Peng, Y. *et al. ChemSusChem* **8** pp. 3208–3212 (2015).
135. Royuela, S. *et al. Materials (Basel)*. **12** pp. 1974 (2019).
136. Fang, Q. *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **53** pp. 2878–2882 (2014).
137. Mu, M. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** pp. 22856–22863 (2017).
138. Vardhan, H. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 3070–3079 (2019).
139. Shi, X. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** pp. 7481–7488 (2017).
140. Li, J. *et al. New J. Chem.* **42** pp. 9684–9689 (2018).
141. Gong, W., Wu, Q., Jiang, G. & Li, G. *J. Mater. Chem. A* **7** pp. 13449–13454 (2019).
142. Mu, Z. J., Ding, X., Chen, Z. Y. & Han, B. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** pp. 41350–41358 (2018).
143. Shinde, D. B., Kandambeth, S., Pachfule, P., Kumar, R. R. & Banerjee, R. *Chem. Commun.* **51** pp. 310–313 (2015).
144. Chakraborty, D. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 15670–15679 (2019).

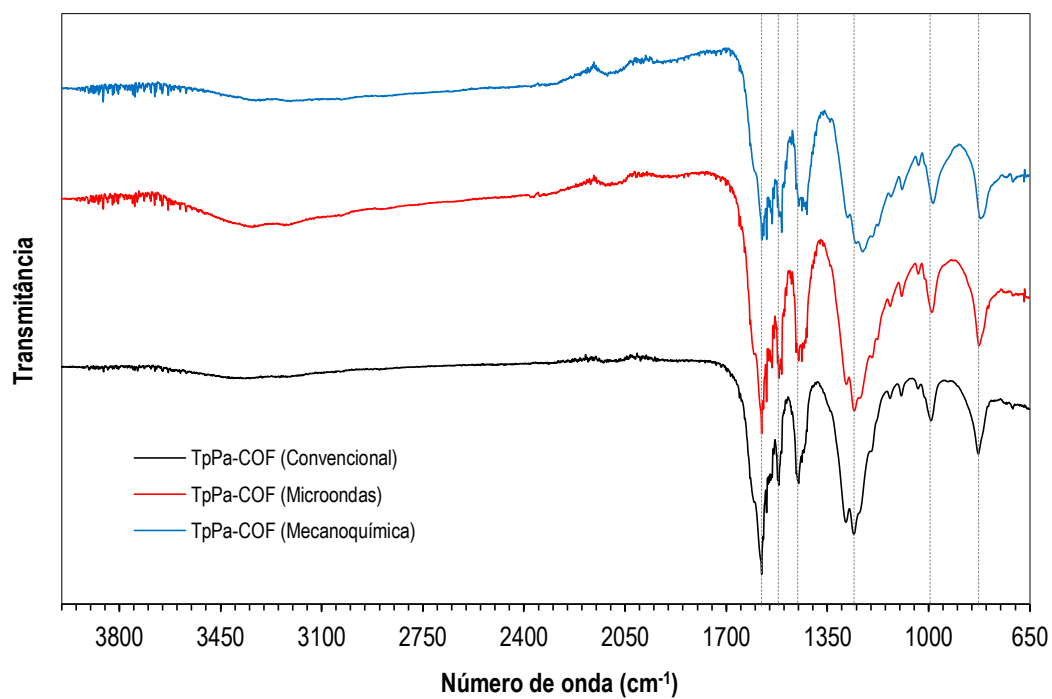
145. Vardhan, H. *et al.* *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** pp. 4878–4888 (2019).
146. Liu, G., Sheng, J. & Zhao, Y. *Sci. China Chem.* **60** pp. 1015–1022 (2017).
147. Xu, H., Gao, J. & Jiang, D. *Nat. Chem.* **7** pp. 905–912 (2015).
148. Zhang, J., Han, X., Wu, X., Liu, Y. & Cui, Y. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7** pp. 5065–5071 (2019).
149. Xu, H. Sen, Ding, S. Y., An, W. K., Wu, H. & Wang, W. *J. Am. Chem. Soc.* **138** pp. 11489–11492 (2016).
150. Wang, X. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **138** pp. 12332–12335 (2016).
151. Han, X. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **139** pp. 8693–8697 (2017).
152. Zhao, X. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **141** pp. 6623–6630 (2019).
153. Iwase, K., Kamiya, K., Miyayama, M., Hashimoto, K. & Nakanishi, S. *ChemElectroChem* **5** pp. 805–810 (2018).
154. Guo, L. & Jin, S. *ChemPhotoChem* **3** pp. 1–12 (2019).
155. Wei, P. F. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140** pp. 4623–4631 (2018).
156. Chen, R. *et al.* *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58** pp. 6430–6434 (2019).
157. Lu, G. *et al.* *J. Energy Chem.* **43** pp. 8–15 (2020).
158. Jiménez-Almarza, A. *et al.* *ChemCatChem* **11** pp. 4916–4922 (2019).
159. Zhi, Y. *et al.* *J. Mater. Chem. A* **5** pp. 22933–22938 (2017).
160. Liu, W. *et al.* *ChemSusChem* **10** pp. 664–669 (2017).
161. Bhadra, M. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **141** pp. 6152–6156 (2019).
162. Yang, S. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140** pp. 14614–14618 (2018).
163. Chen, W. *et al.* *J. Mater. Chem. A* **7** pp. 998–1004 (2019).
164. Preet, K. *et al.* *Cryst. Growth Des.* **19** pp. 2525–2530 (2019).
165. Guo, L. *et al.* *J. Mater. Chem. A* **6** pp. 19775–19781 (2018).
166. Guo, L., Niu, Y., Razzaque, S., Tan, B. & Jin, S. *ACS Catal.* **9** pp. 9438–9445 (2019).
167. Bi, J. *et al.* *Macromol. Rapid Commun.* **36** pp. 1799–1805 (2015).
168. Meier, C. B. *et al.* *Chem. Mater.* **31** pp. 8830–8838 (2019).
169. Kuecken, S. *et al.* *Chem. Commun.* **53** pp. 5854–5857 (2017).
170. Pachfule, P. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **140** pp. 1423–1427 (2018).
171. Biswal, B. P. *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **141** pp. 11082–11092 (2019).

172. Wang, X. *et al. Nat. Chem.* **10** pp. 1180–1189 (2018).
173. Thote, J. *et al. Chem. - A Eur. J.* **20** pp. 15961–15965 (2014).
174. Stegbauer, L., Schwinghammer, K. & Lotsch, B. V. *Chem. Sci.* **5** pp. 2789–2793 (2014).
175. Vyas, V. S. *et al. Nat. Commun.* **6** pp. 1–9 (2015).
176. Vishnoi, P., Kaleeswaran, D. & Murugavel, R. *RSC Adv.* **8** pp. 17535–17550 (2018).
177. Albacete, P. *et al. Chem. Commun.* **55** pp. 1382–1385 (2019).
178. Cui, W.-R., Zhang, C.-R., Jiang, W., Liang, R.-P. & Qiu, J.-D. *ACS Appl. Nano Mater.* **2** pp. 5342–5349 (2019).
179. Chen, G. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** pp. 12830–12837 (2019).
180. Wang, M. *et al. Biosens. Bioelectron.* **132** pp. 8–16 (2019).
181. Gao, Q. *et al. Chem. Commun.* **54** pp. 2349–2352 (2018).
182. Wu, X. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **141** pp. 7081–7089 (2019).
183. Gomes, R. & Bhaumik, A. *RSC Adv.* **6** pp. 28047–28054 (2016).
184. He, Z. H. *et al. Cryst. Growth Des.* **19** pp. 3543–3550 (2019).
185. Liang, C. *et al. J. Hazard. Mater.* **381** pp. 120983 (2020).
186. Dong, J. *et al. Chem. Mater.* **31** pp. 146–160 (2019).
187. Wang, P. *et al. Chinese J. Chem.* **32** pp. 838–843 (2014).
188. Peng, Y. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **139** pp. 8698–8704 (2017).
189. Wang, J. M. & Yan, B. *Anal. Chem.* **91** pp. 13183–13190 (2019).
190. Yan, X. *et al. Biosens. Bioelectron.* **126** pp. 734–742 (2019).
191. Ni, T. *et al. Sensors Actuators, B Chem.* **269** pp. 340–345 (2018).
192. Cao, Z. *et al. Anal. Chim. Acta* **1082** pp. 176–185 (2019).
193. Kaleeswaran, D. & Murugavel, R. *J. Chem. Sci.* **130** (2018).
194. Kulkarni, R. *et al. Nat. Commun.* **10** pp. 1–8 (2019).
195. Cui, F. Z. *et al. Chem. Commun.* **55** pp. 4550–4553 (2019).
196. Zhang, Y. *et al. Chem. Commun.* **52** pp. 11088–11091 (2016).
197. Li, X. & Loh, K. P. *ACS Mater. Lett.* **1** pp. 327–335 (2019).
198. Meng, Z., Aykanat, A. & Mirica, K. A. *Chem. Mater.* **31** pp. 819–825 (2019).
199. Ranjeesh, K. C. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **141** pp. 14950–14954 (2019).

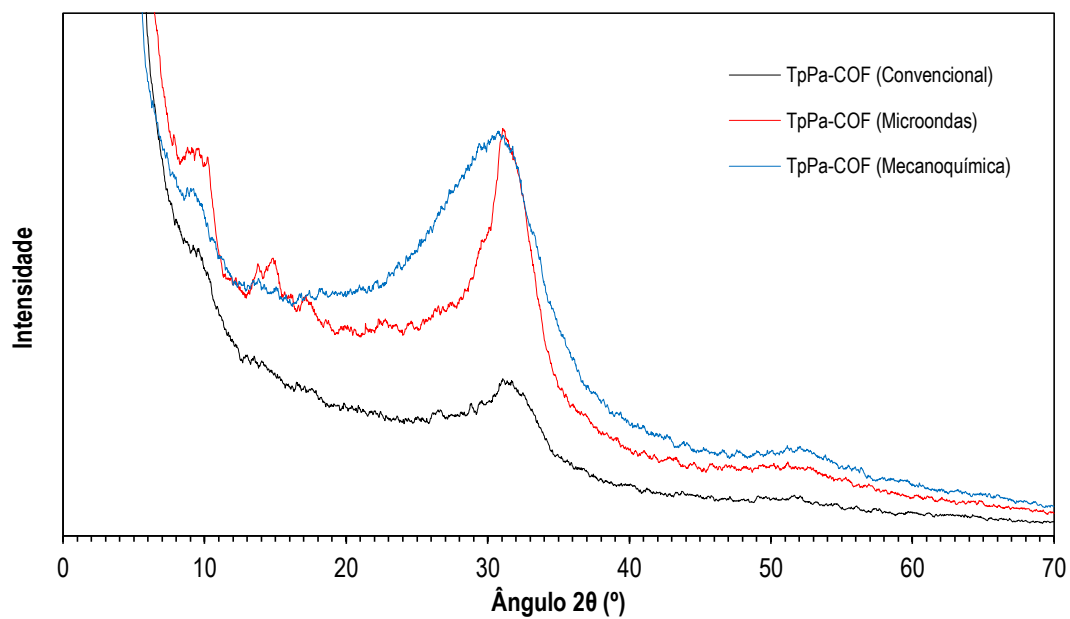
200. Sasmal, H. S. *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **57** pp. 10894–10898 (2018).
201. Chandra, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **136** pp. 6570–6573 (2014).
202. Shinde, D. B. *et al. J. Mater. Chem. A* **4** pp. 2682–2690 (2016).
203. Royuela, S. *et al. Chem. - A Eur. J.* **25** pp. 12394–12404 (2019).
204. Meng, Y., Lin, G., Ding, H., Liao, H. & Wang, C. *J. Mater. Chem. A* **6** pp. 17186–17191 (2018).
205. Wang, D. G. *et al. ChemElectroChem* **6** pp. 2777–2781 (2019).
206. Patra, B. C. *et al. J. Mater. Chem. A* **6** pp. 16655–16663 (2018).
207. Li, S. Y. *et al. Chem. Sci.* **10** pp. 7695–7701 (2019).
208. Xu, Q., Tao, S., Jiang, Q. & Jiang, D. *J. Am. Chem. Soc.* **140** pp. 7429–7432 (2018).
209. Russo, S., Aggarwal, S. L. & Allen, G. *Comprehensive Polymer Science: Second Supplement*. Pergamon Press (1996).
210. Vareda, J. P., Valente, A. J. M. & Durães, L. *Adv. Colloid Interface Sci.* **237** pp. 28–42 (2016).
211. Gao, M. Y. *et al. J. Mater. Chem. A* **7** pp. 20193–20200 (2019).
212. Biswal, B. P. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **135** pp. 5328–5331 (2013).
213. Chong, J. H., Sauer, M., Patrick, B. O. & MacLachlan, M. J. *Org. Lett.* **5** pp. 3823–3826 (2003).
214. Chandra, S. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **135** pp. 17853–17861 (2013).
215. Lohse, M. S. *et al. Chem. Mater.* **28** pp. 626–631 (2016).
216. Zhao, S. *et al. Synth. Commun.* **42** pp. 3569–3578 (2012).
217. Shen, Z. L., Zhuo, G. L. & Jiang, X. Z. *Indian J. Chem.* **41** pp. 2395–2398 (2002).
218. Ji, G. *et al. Angew. Chemie - Int. Ed.* **55** pp. 9685–9689 (2016).
219. Bhanja, P. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** pp. 31411–31423 (2017).
220. Fortunato, A. I. C. *Ocorrência de diclofenac, ibuprofeno e paracetamol em águas residuais em Portugal*. Universidade de Coimbra, Tese de Mestrado (2014).
221. Matin, A. A., Farajzadeh, M. A. & Jouyban, A. *Farmaco* **60** pp. 855–858 (2005).
222. IARC Monographs. *Some Drugs and Herbal Products*. WHO Press (2016).



## Anexos



Anexo 1 Espectros IV de TpPa-COF sintetizado por diferentes métodos.

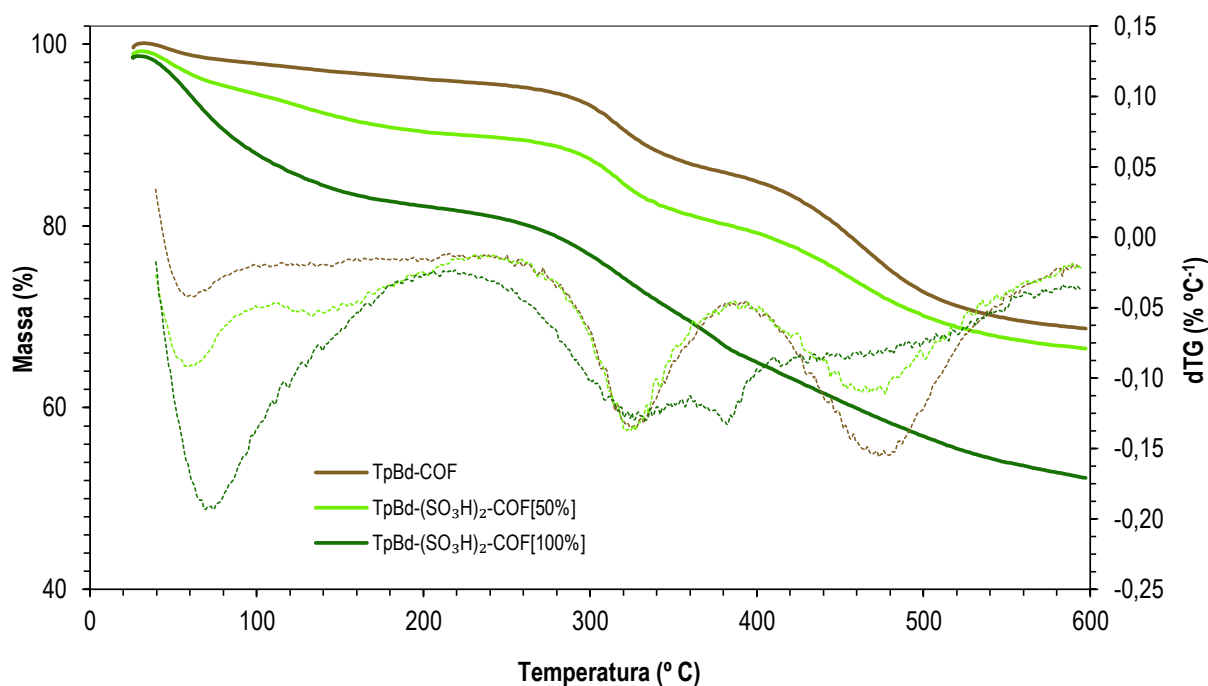


Anexo 2 Espectros DRX de TpPa-COF sintetizado por diferentes métodos.

Composto	Nome	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)
2.1	TpPa-COF	137	190	340	462
	TpPa-COF (seco 120 °C)	--	--	340	472
	TpPa-COF (seco 220 °C)	--	--	--	467
2.2	TpBd-COF	--	--	323	470
2.3	TpBba-COF	--	--	314	469
3.1.1	TpBd-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[50%]	--	--	324	466
3.1.2	TpBd-(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF[100%]	--	--	360	--
3.2.1	TpBd-(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[50%]	--	--	324	465
3.2.2	TpBd-(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF[100%]	133	--	324	--
	Azul de Metileno (MB)	223	280	--	--

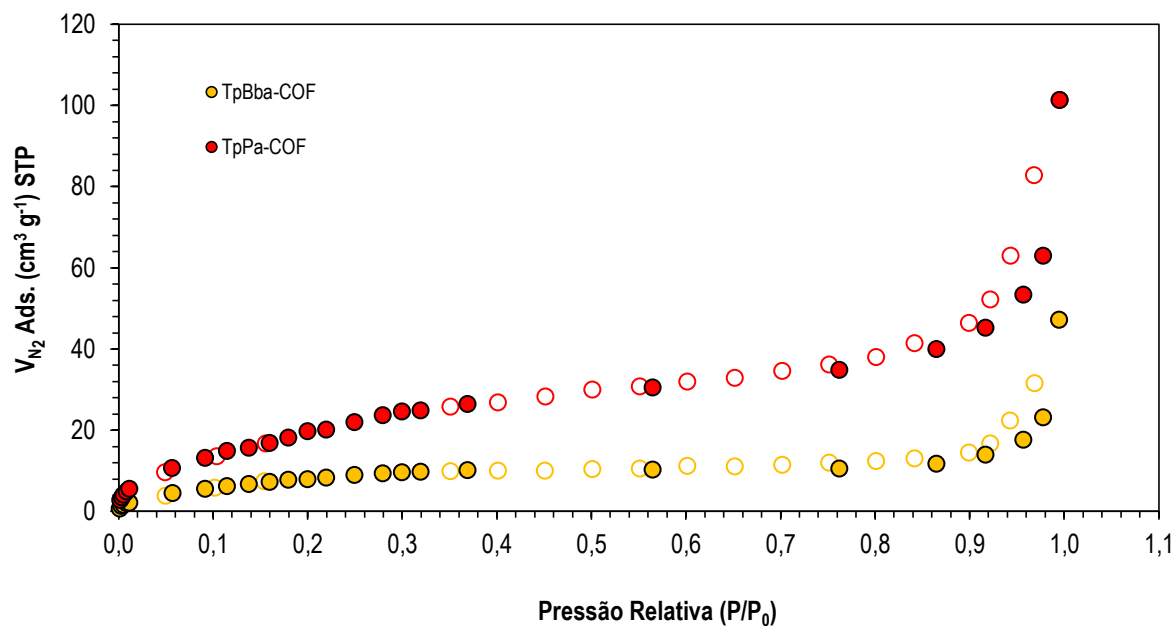
Eventos ordenados por correspondência, com exceção do azul de metileno.

### Anexo 3 Temperaturas de degradação recolhidas das análises TG.

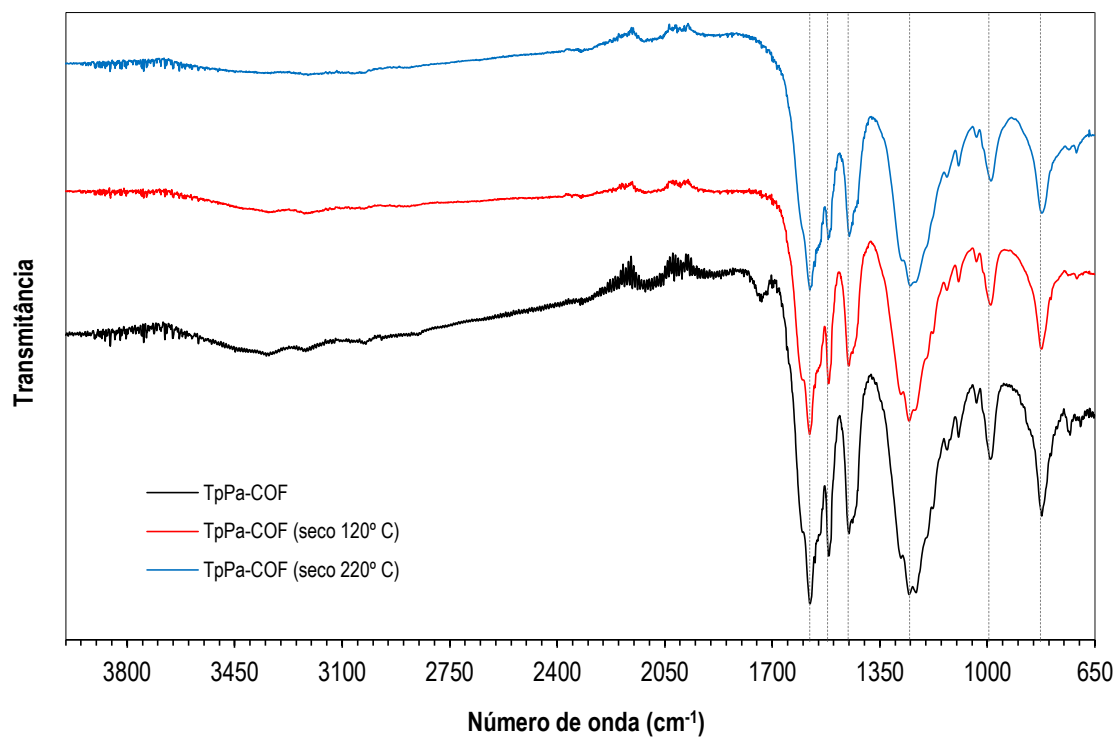


### Anexo 4 Padrões TG (e respectivas derivadas) de TpBd-COF e TpBd(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>-COF de diferentes frações molares.

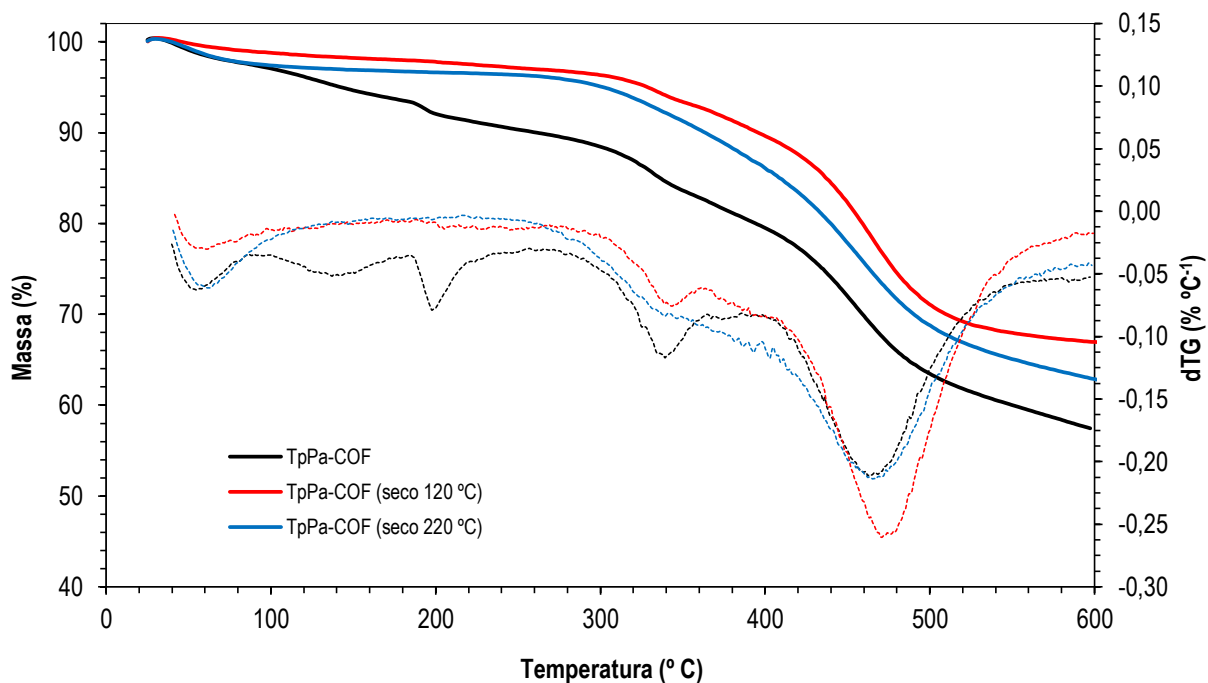




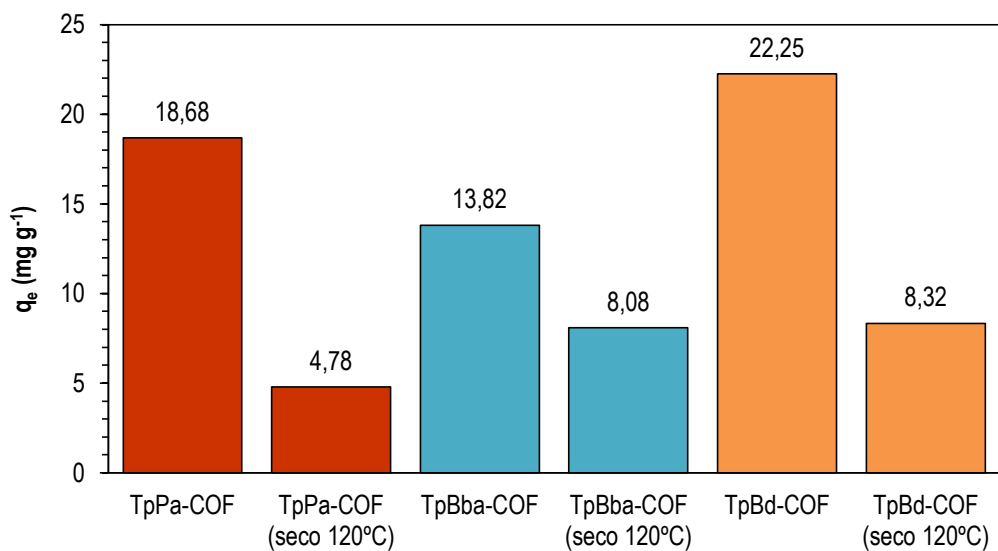
Anexo 5 Isotérmicas de adsorção e desorção de  $N_2$  para TpPa-COF e TpBba-COF.



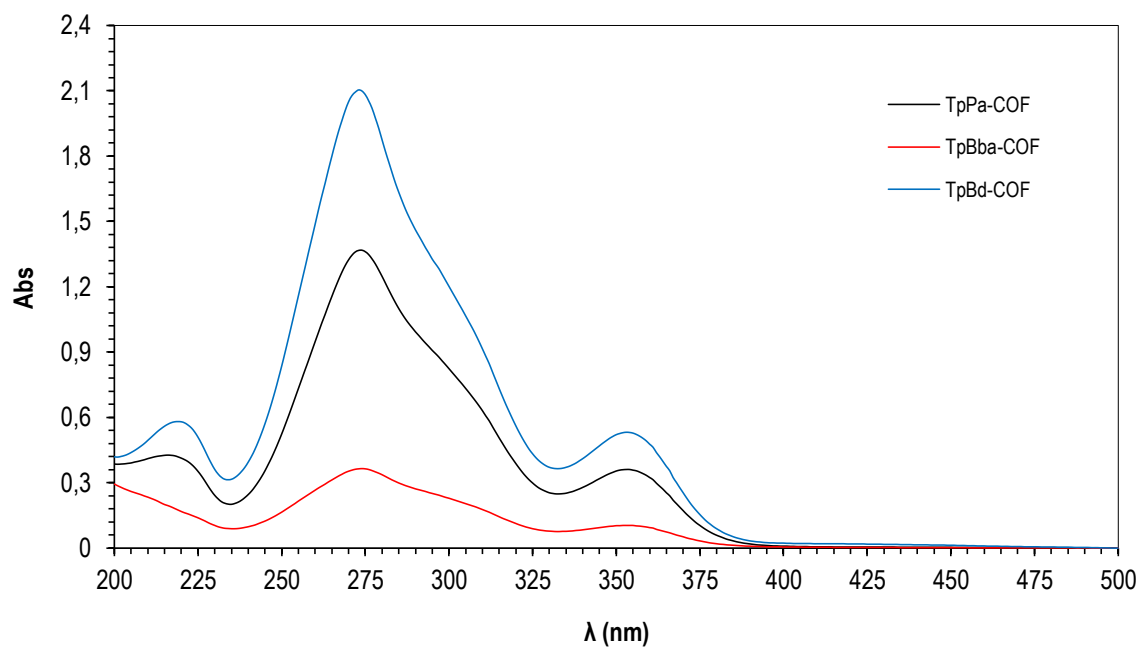
Anexo 6 Espectros FT-IR de TpPa-COF submetido a diferentes tratamentos pós-sintéticos.



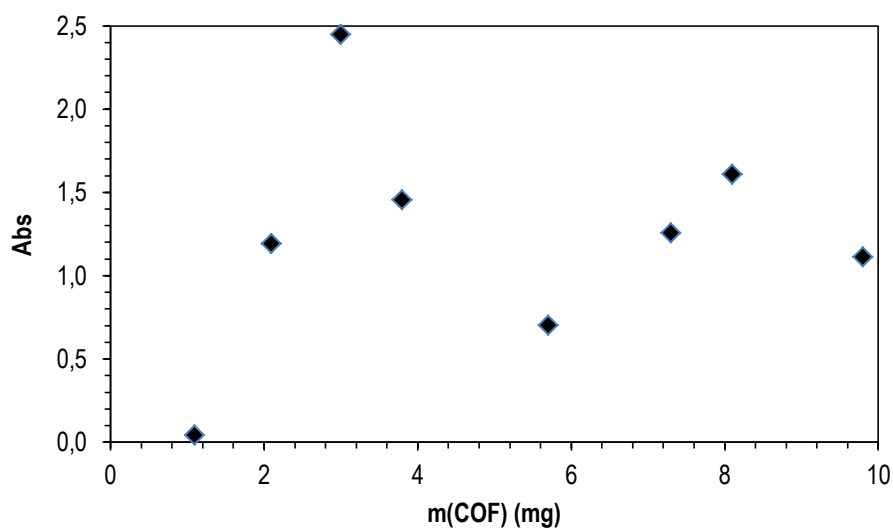
**Anexo 7** Padrões TG (e respectivas derivadas) de TpPa-COF submetido a diferentes tratamentos pós-sintéticos.



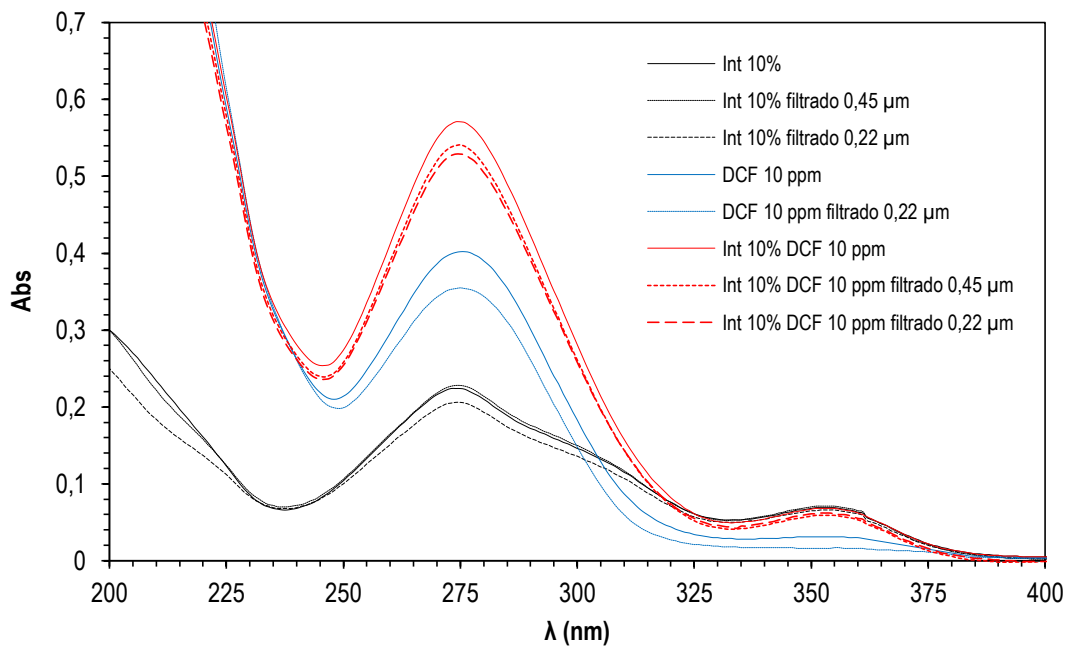
**Anexo 8** Adsorção de diclofenac por parte de 3 COFs diferentes, com e sem tratamento pós-sintético.



**Anexo 9** Espectros de absorção de amostras de interferentes de 3 COFs diferentes.



**Anexo 10** Relação entre a massa de TpBd-COF e absorvância do interferente libertado (265 nm).



**Anexo 11** Espectros de absorção comparativos do efeito da filtração de amostras de diclofenac e interferente.