



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos
Departamento de Química e Física Molecular

JÚLIA VIZOTO BRANDÃO

Uso de ácido tereftálico recuperado de garrafas PET para sínteses de MOFs para aplicação em retenção de corantes e posterior fotodegradação.

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, para fins de conclusão do curso de Bacharelado em Química.

Orientador: Benedito dos Santos Lima Neto.

São Carlos

2024

“Que nada nos limite, que nada nos defina, que nada nos sujeite. Que a liberdade seja nossa própria substância, já que viver é ser livre. Porque alguém disse e eu concordo que o tempo cura, que a mágoa passa, que decepção não mata e que a vida sempre, sempre continua.”

- Simone de Beauvoir.

AGRADECIMENTOS

Primeiro, à Deus por ter me sustentado até aqui, principalmente nos momentos de dúvida e por me conceder coragem para seguir em frente.

Aos meus pais e amigos, pelo amor e apoio incondicional, pelos ensinamentos de integridade e honra que me guiaram ao longo de toda a minha trajetória.

Ao meu orientador, expresso minha mais profunda gratidão, não só pela orientação acadêmica que foi fundamental para a construção deste trabalho, mas também pela oportunidade de construir uma amizade que ultrapassou o âmbito profissional. Sua generosidade, paciência e humanidade tornaram esta jornada muito mais fácil e gratificante.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento e suporte através da bolsa de pesquisa (Processo 2023/03370-5) no período de maio de 2023 a abril de 2024, e renovação no período de maio 2024 a janeiro 2025.

Aos professores e parceiros, pela disponibilidade e prontidão em esclarecer dúvidas e contribuir com experiências que enriqueceram tanto neste trabalho.

RESUMO

Corantes são usados em vários setores da indústria. No entanto, o descarte inadequado representa sérios riscos ambientais e de saúde devido à toxicidade. As águas residuais industriais podem agravar esse problema, caso não sejam tratados ou ocorrem problemas técnicos. O desenvolvimento de materiais adsorventes pode ajudar a reter esses poluentes dentro da necessidade, antes que eles causem danos.

Uma solução envolve uso de redes metalorgânicas (MOF). As estruturas das MOFs oferecem propriedades bem definidas ao conectar metais e ligantes específicos, criando porosidades adequadas para diversos usos, vasta área de superfície, resistência térmica, entre outros. Um dos principais ligantes é o ácido tereftálico (ácido-benzeno-1,4-dicarboxílico), que é um dos constituintes do polímero PET (polietileno tereftalato).

Consequentemente, a fusão de MOFs com fotocatalisadores semicondutores para formação de compósitos está sendo examinada na esperança de aproveitar seu potencial para a fotodegradação de substâncias orgânicas, incluindo corantes.

Assim, este trabalho fez uso de ácido tereftálico obtido de garrafas PET por hidrólise básica para formar MOFs com V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn. Foram então usados para adsorver os corantes alaranjado de metila, azul do Nilo, azul índigo, azul de metileno e verde malaquita. As MOFs com os íons metálicos V, Cr, Fe (II e III) foram eficientes. Por fim, fez-se o estudo da fotodegradação dos corantes com as MOFs.

Palavras-chave: Corantes, MOF, PET, fotodegradação, sustentabilidade, química verde.

ABSTRACT

Dyes are used in various industrial sectors; however, improper disposal poses serious environmental and health risks due to their toxicity. Industrial wastewater can exacerbate this issue if not properly treated or if technical problems arise. The development of adsorbent materials can help retain these pollutants, preventing them from causing harm. One potential solution involves the use of metal-organic frameworks (MOFs). The structures of MOFs offer well-defined properties by connecting specific metals and ligands, resulting in porosities suitable for various applications, extensive surface areas, thermal resistance, and more. One of the primary ligands is terephthalic acid (benzene-1,4-dicarboxylic acid), a component of PET (polyethylene terephthalate) polymer.

Consequently, the combination of MOFs with semiconductor photocatalysts to form composites is being explored, with the aim of harnessing their potential for the photodegradation of organic substances, including dyes.

This study utilized terephthalic acid obtained from PET bottles via basic hydrolysis to form MOFs with V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn. These MOFs were then used to adsorb the dyes methyl orange, Nile blue, indigo blue, methylene blue, and malachite green. MOFs with V, Cr, and Fe (II and III) metal ions demonstrated high efficiency. Finally, the photodegradation of the dyes using the MOFs was investigated.

Keywords: Dyes, MOF, PET, photodegradation, sustainability, green chemistry.

LISTA DE ABREVIações

MOFs - Redes metalorgânicas (*Metal-Organic Frameworks*)

SCXRD - Difração de Raios-X de Cristal Único (*Single Crystal X-Ray Diffraction*)

BTC - Ácido-benzeno-1,3,5-tricarboxílico ou ácido trimésico

BDC - Ácido-benzeno-1,4-dicarboxílico ou ácido tereftálico

SBU's - Unidades de Construção Secundárias (*Secondary building units*)

BET - Método Brunauer-Emmett-Teller

LMCT - Transferência de carga do ligante para o metal

PET - Polietileno-Tereftalato

EG - Etilenoglicol ou 1,2-etanodiol

ERD - Espectroscopia de Reflectância Difusa

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA | 8 |
| 1.1. Uma breve introdução histórica das Redes Metalorgânicas e seus aspectos. | 10 |
| 1.2. Uma breve introdução histórica das garrafas PET e motivação de proposta de trabalho. | 13 |
| 2. OBJETIVOS | 15 |
| 2.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET. | 15 |
| 2.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado. | 15 |
| 2.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs. | 15 |
| 2.4 Formação de compósitos através das MOFs já sintetizadas e aplicação da fotodegradação. | 16 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 16 |
| 3.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET. | 16 |
| 3.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado. | 17 |
| 3.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs. | 18 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 23 |
| 4.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET. | 23 |
| 4.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado. | 27 |
| 4.2.2. Caracterizações das MOFs: | 28 |
| 4.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs. | 45 |
| 4.4 Formação de compósitos através das MOFs já sintetizadas e aplicação da fotodegradação. | 52 |
| 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS | 67 |
| 6. REFERÊNCIAS | 68 |

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os tempos pré-históricos são caracterizados pelas expressões simbólicas dos primeiros humanos, que documentaram ocorrências, emoções, conceitos e objetos por meio da arte rupestre, utilizando cores derivadas de corantes naturais provenientes de origens vegetais e/ou animais.^[1] Posteriormente, surgiram vários registros históricos sobre a prática do tingimento de tecidos e uso em cosméticos. Atualmente, corantes são usados em alimentos processados na qualidade de prover cor e/ou sabor. Ao longo dos anos, desde o início da Revolução Industrial e da urbanização, os avanços no conhecimento científico validaram cada vez mais os métodos de extração e aplicação de corantes, muitas vezes negligenciando as consequências ambientais associadas ao seu descarte inadequado, ressaltando a realidade de que constitui o segundo contaminante mais significativo dos recursos de água doce.^[1]

Os corantes podem ser definidos como compostos orgânicos sintéticos ou naturais que possuem grupos cromóforos, responsáveis por conferir cor por meio da absorção de luz visível facilitada pelo sistema conjugado de ligações duplas. Além disso, essas substâncias podem conter componentes auxocromos e antiauxocromos, que são átomos doadores e aceitadores de elétrons, respectivamente, que induzem mudanças no espectro eletrônico na região do visível. A combinação desses três fatores é chamada de cromogênio, que engloba uma variedade de grupos funcionais orgânicos^[1]

É possível categorizar os corantes em classes específicas. Os corantes azóicos são caracterizados pela presença do grupo cromóforo $-N=N-$, com exemplos ilustrativos fornecidos na Figura 1. Os corantes indigoides, que contêm dois grupos $NH-$ que são auxocrômicos e dois grupos $C=O$ que são antiauxocrômicos, conjugados dentro de um anel de benzeno, conforme ilustrado na Figura 2.^[1] Ambas categorias serão o foco da investigação neste estudo devido à sua ampla aplicação industrial e ao seu potencial de atuar como poluentes ambientais.

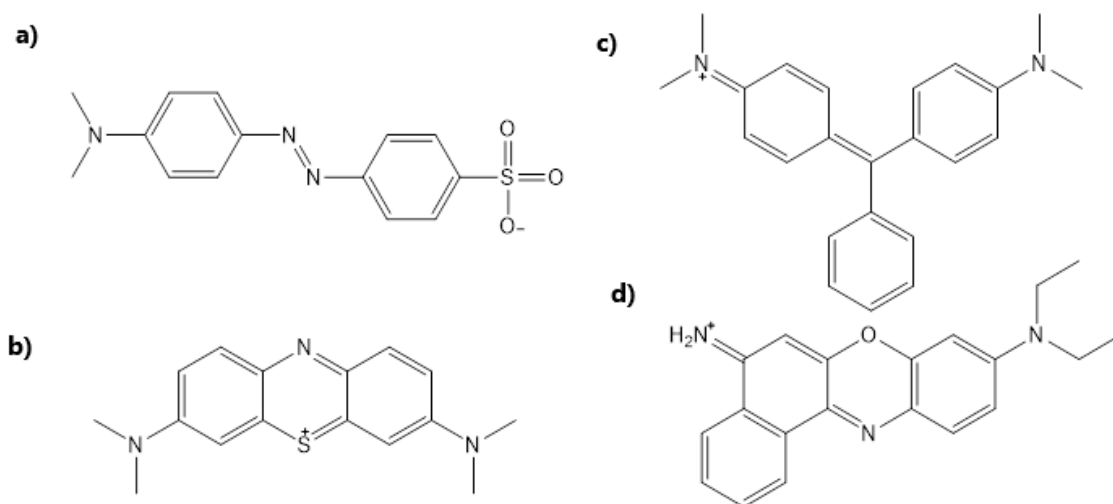


Figura 1. a) Alaranjado de Metila; b) Azul de Metileno; c) Verde Malaquita; d) Azul do Nilo.

Fonte: Autoria própria.

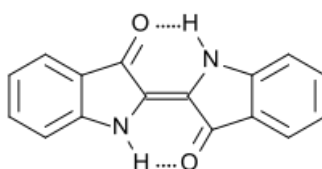


Figura 2. Índigo Blue.

Fonte: Autoria própria.

De acordo com o Serviço Geológico do Brasil (2024), apenas 0,3% do total das reservas de água da Terra são classificadas como apropriadas para consumo humano e, com a poluição persistente dessas reservas, a escassez de água tornou-se uma realidade alarmante, podendo se tornar uma crise generalizada.^[2]

Os resultados empíricos sugerem que cerca de 700.000 toneladas de corantes são introduzidas em ambientes aquáticos sem tratamento adequado.^[3] Apesar de sua considerável utilidade e importância, esses corantes exibem um nível notável de toxicidade (principalmente corantes azóicos) e possuem um impacto cumulativo nos sistemas biológicos, contribuindo assim para o risco carcinogênico.^[3]

A exacerbação dessa poluição ambiental é ainda mais intensificada pela excepcional estabilidade química dos corantes sintéticos, o que representa desafios para sua degradação por meio de metodologias de tratamento convencionais, normalmente empregadas pela indústria têxtil.^[4] Diante disso, é imperativo que

medidas de contenção sejam implementadas, levando as Nações Unidas a estabelecer uma agenda com um de seus objetivos sendo:

“Até 2030, melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição, eliminando despejo e minimizando a liberação de produtos químicos e materiais perigosos, reduzindo à metade a proporção de águas residuais não tratadas e aumentando substancialmente a reciclagem e reutilização segura globalmente”.^[2]

A adoção de estratégias de desenvolvimento sustentável, alinhadas às metas estabelecidas pela ONU, revela o potencial atrativo das MOFs (Metal-Organic Frameworks).

De modo geral, esses compostos têm características de ordenamento estrutural bem definidos ao combinar o tipo de metal com o tipo de ligante, resultando em porosidades apropriadas para diferentes aplicações; apresentam elevada cristalinidade e baixa densidade.^[5] Em adição, tem grande área superficial específica, estabilidade térmica e fácil interpenetração com outros componentes, tornando esses compostos promissores para uma ampla gama de aplicações industriais, como a produção de membranas, compósitos e filmes finos cristalinos.^[5] Além disso, desempenham um papel importante em aplicações ambientais, incluindo separação e armazenamento de gases, catálise e captura de poluentes.^[5]

1.1. Uma breve introdução histórica das Redes Metalorgânicas e seus aspectos.

No século XVIII, a descoberta acidental do pigmento Azul da Prússia intrigou a comunidade científica por mais de dois séculos, devido à sua estrutura desconhecida. Esse mistério foi desvendado em 1979 com a introdução da Difração de Raios-X de Cristal Único (SCXRD). Utilizando a Teoria de Coordenação de Alfred Werner, proposta em 1893, a estrutura foi finalmente elucidada, identificando o composto $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ como um polímero de coordenação; Figura 3.^[6]

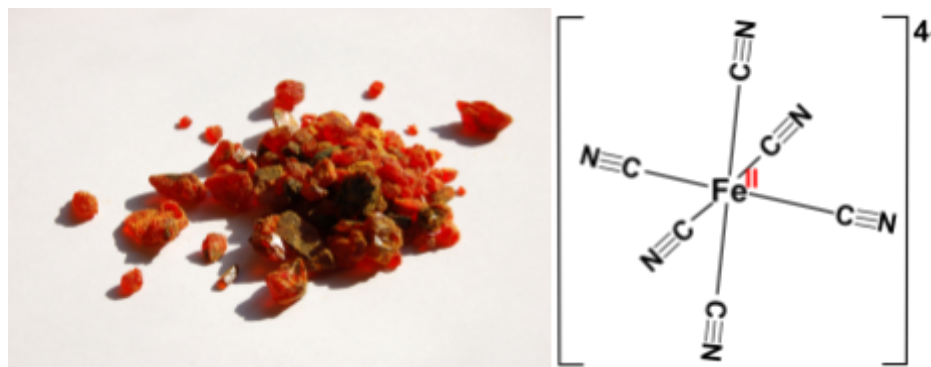


Figura 3. Composto de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$.

Fonte: Wikipedia <https://pt.wikipedia.org/wiki/Azul_da_pr%C3%BAssia>.

Werner introduziu o termo "complexo" para explicar a formação de moléculas através da ligação coordenada de metais de transição a espécies denominadas ligantes. A esfera de coordenação foi definida como o número de ligantes capazes de saturar eletronicamente o metal, e estudos subsequentes esclareceram a relação entre a esfera de coordenação, o número de coordenação e a geometria com o estado de oxidação do metal central.^[6]

A química de coordenação estabeleceu as bases para o desenvolvimento da Química Reticular, que se aplica a complexos envolvendo metais de transição e forma estruturas expandidas, como as estruturas metal-orgânicas (MOFs).^[7] Essas estruturas ganharam destaque na década de 1990, especialmente pelo trabalho de Omar Yaghi e colaboradores, que sintetizaram as primeiras MOFs utilizando íons de metais de transição como Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} , com a molécula de ácido-benzeno-1,3,5-tricarboxílico (BTC, ou ácido trimésico) como ligante.^[7]

Em 1999, Yaghi publicou um estudo inovador sobre a síntese de uma estrutura microporosa com estabilidade permanente (capacidade de manter-se íntegra física e quimicamente mesmo após a remoção de moléculas hospedeiras), a MOF-5, utilizando Zn^{2+} e o ácido-benzeno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico; BDC) como ligante. A difração de raios X de cristal único permitiu a caracterização dessas estruturas, impulsionando a criação de um novo campo onde ligantes de diferentes naturezas e virtualmente todos os metais dos blocos s, p, d e f poderiam ser empregados.^[8]

As MOFs (Metal-Organic Frameworks) são compostos poliméricos formados por ligações ácido-base de Lewis entre cátions metálicos e ligantes orgânicos multidentados ("*linkers*"), que atuam como pontes entre os centros metálicos. Os ligantes contêm grupos funcionais, como carboxilatos, piridinas ou imidazóis, que levam a diferentes arranjos de esferas metálicas ("*clusters*"). Essa organização tridimensional balanceada dispensa a necessidade de contra-íons nos poros, permitindo a criação de redes tridimensionais permanentes.^[9] Um ligante altamente explorado na literatura e também neste trabalho é o ácido tereftálico.

Algumas estruturas incluem Unidades de Construção Secundárias (SBUs), que são aglomerados moleculares que preservam a geometria de coordenação do íon metálico e garantindo a microporosidade por meio de uma disposição regular dos ligantes. Isso promove rigidez estrutural, estabilidade termodinâmica e direcionalidade. Na estrutura da MOF-5, a SBU consiste em um octaedro molecular μ -4-oxo $[M_4O(O_2CR)_6]$. Em contraste, na estrutura Cu-BDC, a SBU assume a forma de uma "roda de pás" $[M_2(O_2CR)_4L_2]$, onde L representa um ligante axial e CR, um carboxilato $RCOO^-$. Ambas estão presentes nas estruturas de acetatos de zinco e cobre.^{[10][11]}

Esses materiais possuem poros que conferem flexibilidade em escalas micro e mesoporosas, permitindo a introdução de moléculas, especialmente gases, nessas cavidades.^[12] Diferentemente das zeólitas, as MOFs apresentam aberturas intersticiais notáveis, possibilitando a movimentação das moléculas hóspedes. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) é frequentemente utilizado para descrever a adsorção multicamadas e determinar o tamanho dos interstícios nas MOFs.^{[12][13]} Pesquisas de Kitagawa e Ferrey contribuíram significativamente para a compreensão da porosidade e do comportamento de moléculas hóspedes dentro dessas estruturas.^{[12][13]}

Com base nessas propriedades, a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) formalizou a classificação dessas estruturas como "uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias."^[14]

Um aspecto em investigação nas MOFs é a sua capacidade de atuar como semicondutores quando expostas à luz. Nesse contexto, o ligante orgânico desempenha um papel crucial ao capturar fótons e realizar a transferência de carga do ligante para o metal (LMCT).^[15]

O comportamento dos semicondutores é elucidado por meio da Teoria de

Banda, que descreve as interações dos elétrons nos sólidos cristalinos. Com a absorção de energia, seja térmica ou luminosa, um elétron pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução, caracterizada pela presença de estados desocupados. Essas bandas são demarcadas por uma região de energia denominada *band gap*, cuja extensão determina o mínimo de energia necessária para facilitar essa transição.

O processo de excitação resulta na geração de um elétron livre dentro da banda de condução e um orifício correspondente dentro da banda de valência. Essa energia mínima necessária é identificada como energia de intervalo de banda, que é distinta da Energia de Fermi, um parâmetro que articula a distribuição de elétrons em um determinado material.

A lacuna de banda exibida pelos semicondutores está em uma faixa intermediária entre a dos isolantes, e os metais, que não possuem uma lacuna de banda ou exibem bandas sobrepostas.^[16]

Assim, a redução do *band gap* entre as bandas de condução e de valência é desejável para deslocar a absorção de luz em direção à região visível. Com isso, compósitos que combinam MOFs e fotocatalisadores semicondutores estão sendo estudados para potencial aplicação na fotodegradação de compostos orgânicos, como corantes.

A fotodegradação é um processo químico ambientalmente sustentável que visa degradar moléculas por meio da incidência de luz, fundamentado na Teoria de Bandas. Esse tratamento utiliza um material fotocatalisador que possui propriedades semicondutoras amplamente empregado, que aproveita os buracos gerados na banda de valência para a formação de radicais livres, resultando na oxidação de poluentes em águas residuais.^[17]

Adicionalmente, um forte candidato a fotocatalisador é o complexo $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (cloreto de dicloro-tris(1,10-fenantrolina)rutênio(II)), conforme observado por Huang, Zhang, Chen, Chen, Ma, Huang, Zhao e Wu (2024), devido à sua fotossensibilidade singular nas regiões UV e visível.^[18]

1.2. Uma breve introdução histórica das garrafas PET e motivação de proposta de trabalho.

O PET (Polietileno tereftalato) é um polímero termoplástico do tipo poliéster,

desenvolvido em 1946 pelos químicos britânicos John Rex Whinfield e James Tennant Dickson. Utilizado principalmente na forma de fibras para a indústria têxtil desde o início dos anos 1950 pela empresa americana DuPont, seu uso se expandiu para a produção de embalagens para bebidas na década de 1970 e, a partir dos anos 1990, para embalagens de alimentos fabricadas a partir de material reciclado. A formação do PET ocorre através da polimerização por condensação entre etilenoglicol (1,2-etanodiol; EG) e ácido-benzeno-1,4-dicarboxílico (BDC); Figura 4. ^[19]

A leveza e resistência do PET fazem dele uma escolha preferencial na fabricação de garrafas para bebidas, como refrigerantes, substituindo as garrafas de vidro por razões de custo-benefício e durabilidade. No entanto, a ampliação de seu uso desde os anos 1990 trouxe desafios ambientais significativos, com o descarte inadequado dessas garrafas. Isso resultou na poluição de aterros, rios, esgotos, oceanos e florestas. A degradação do PET no ambiente pode levar até 800 anos, intensificando os danos ambientais associados a seu descarte inadequado. ^[20]

Outro problema ambiental relevante é o descarte inadequado de corantes em efluentes, os quais bloqueiam a luz solar essencial para a fotossíntese de plantas e organismos aquáticos, desencadeando desequilíbrios ecológicos e, muitas vezes, introduzindo compostos tóxicos no ambiente. ^[21]

Seguindo o viés da sustentabilidade faz-se necessário o proveito de garrafas PET. Com a extração do ácido tereftálico, que é o ligante necessário para formação da rede metalorgânica, contribuindo significativamente na reciclagem de materiais responsáveis por grandes impactos ambientais.

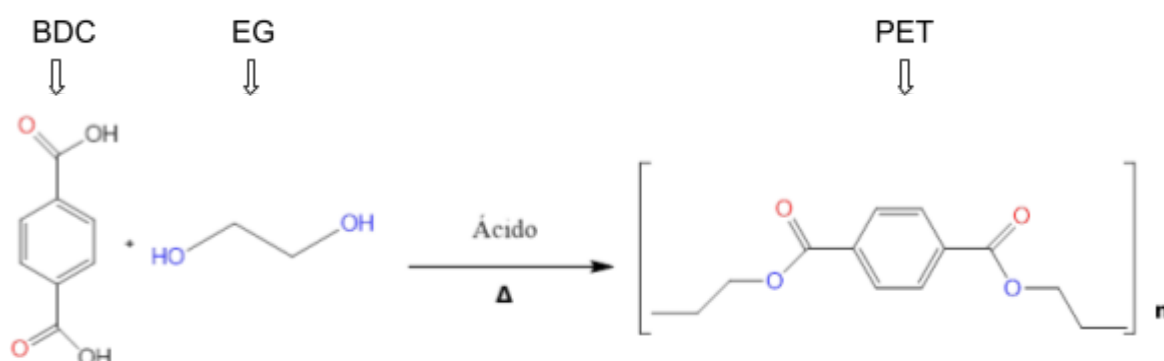


Figura 4. Representação da formação do PET por polimerização por condensação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol.

Fonte: Autoria própria.

Dessa forma, é viável investigar o potencial de adsorção das MOFs para abordar a questão da poluição por corantes, reutilizando um material ambientalmente prejudicial, como as garrafas PET para a extração do BDC. Esse processo alinha-se aos princípios da Química Verde, pois um dos critérios fundamentais para uma síntese sustentável e tecnicamente competente envolve a utilização de matérias-primas recicladas.^[22]

Além disso, em um esforço conjunto para mitigar e neutralizar os efeitos da poluição em ecossistemas aquáticos, tais como rios e lagos, o emprego de fotocatalisadores para gerar compósitos foi demonstrado como uma alternativa viável por meio da degradação fotolítica. Esse ciclo engloba a busca contínua de alternativas químicas, incluindo moléculas mais seguras e biodegradáveis, para substituir os componentes tradicionais do PET, garantindo assim um impacto ambiental mais favorável.

2. OBJETIVOS

2.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET.

A primeira parte do trabalho focou na forma mais eficiente para obtenção do ácido tereftálico a partir de garrafas PET via hidrólise básica.

2.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado.

Numa segunda parte, focou-se na aplicação do ácido tereftálico reciclado na síntese das MOFs com metais de transição da série 3d: vanádio (III e V), cromo (III), manganês (II), ferro (II e III), cobre (II), zinco (II), cobalto (II), níquel (II).

Será analisada a influência de variações de NO_x de alguns dos íons metálicos (ferro e vanádio), e dos diferentes contra-íons nos sais de acetatos, nitratos e cloretos na rede metalorgânica.

2.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs.

Aplicação em retenção dos corantes azul de metileno, alaranjado de metila, azul do nilo, azul de metileno, verde malaquita e índigo blue, nas cavidades formadas.

2.4 Formação de compósitos através das MOFs já sintetizadas e aplicação da fotodegradação.

Síntese de compósitos a partir de fotocatalisadores semicondutores ($[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$). Avaliação de possíveis influências da morfologia e do metal em questão na fotodegradação das moléculas orgânicas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET.

A metodologia da produção do ácido tereftálico a partir da garrafa PET teve como base o artigo de SIQUEIRA e DOBOSZEWSKI, 2023.^[23] Porém, houve aprimoramento do método a partir de observações experimentais. O material e reagente necessário para realização da primeira etapa foram garrafas PET, que eram de embalagens de água mineral, cortadas em pedaços pequenos e solução de hidróxido de sódio (NaOH).

De modo geral, a extração segue as seguintes etapas: as garrafas PET foram higienizadas com água e sabão líquido, secas e cortadas em pedaços pequenos de aproximadamente 1x1 cm até adquirir massa total de 20 g. Em um béquer, preparou-se a solução de NaOH e verteu-se a massa de PET cortada. Para padronizar e verificar rendimento, foram realizados 4 testes a partir da solução de hidróxido: variou-se a quantia entre 10, 20, 30 e 40% em solução de 100 mL, sendo em molaridade, respectivamente, 2,5, 5, 7,5 e 10 mol/L. Posteriormente, deixou cada uma em aquecimento a 180 °C mediante refluxo por 8 horas, conforme ilustrado na Figura 5.



Figura 5. Ilustração do sistema montado para extração do ácido tereftálico a partir do PET com diferentes quantias de base (NaOH).

Fonte: Autoria própria.

Após 8h, uma alíquota da solução que contém íon tereftalato foi retirada para ser submetida à análise de RMN de ^1H e FTIR. A solução foi acidificada até $\text{pH} \leq 0$ com HCl concentrado para protonar o íon tereftalato. Nesse momento, observou-se que houve formação de um precipitado branco e denso. A mistura foi filtrada à vácuo, lavada com água, evidenciando a insolubilidade do ácido tereftálico. O composto isolado foi colocado para secar em temperatura ambiente. Foi possível separar o sólido de PET residual, lavando-o e pesando-o para posterior quantificação de consumo.

Após realização da mesma metodologia supracitada para cada concentração de base, efetuou a análise de RMN (^1H e ^{13}C) e espectroscopia de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} , a fim de verificar o desempenho da reação.

3.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado.

As sínteses das MOFs foram realizadas com os metais da série 3d da tabela periódica, sendo esses na forma de sais de cloreto, acetato, nitrato e sulfato (no

caso do Fe II) , observando-se o NOx de cada metal para a formação da rede metalorgânica.

De modo geral, para o procedimento de sínteses faz-se os cálculos das quantidades de massas necessárias, levando em conta que, se deve utilizar a proporção metal-ligante 1:2 em mol, além de calcular o volume de solvente proporcional. Em um frasco adiciona-se o sal de metal em 5 mL do solvente orgânico N,N'-dimetilformamida (DMF). Em outro frasco, 5 mL de DMF é adicionado ao ácido orgânico. Assim, ambos os frascos são mantidos sob agitação na chapa de aquecimento à 100 °C, até a completa dissolução. A solução de ligante é adicionada lentamente ao béquer contendo a solução do sal de metal, permanecendo sob agitação por 15 minutos sem aquecimento.

A obtenção dos MOFs segue metodologia análoga à solvotérmica, que é quando um solvente orgânico juntamente com os reagentes são inseridos num reator em condição de pressão auto-gerada com temperatura próxima ou acima do ponto de ebulição do solvente (para o DMF é de 153°C) por um período que pode variar de 12h a 72h.^[24] No caso, a temperatura específica para cada metal foi escolhida a partir de artigos da literatura e deixados por 48 h em aquecimento.

3.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs.

Para essa etapa, primeiramente, optou-se em realizar curvas de calibração dos espectros de absorção no UV-Vis de cada solução referente aos corantes. Esses são: Alaranjado de Metila, Azul de Metileno, Verde Malaquita, Azul do Nilo, por possuírem estruturas semelhantes com grupos amino terciários desimpedidos, e Índigo Blue, por possuir dois grupos amino secundário, além de grande aplicação na indústria têxtil.

Seguiu-se os passos descritos na Figura 6, onde primeiramente pesou-se diferentes massas de cada corante, conforme especificado, realizou diluição das massas em balões volumétricos de 100 mL e mediu valores de absorbância para verificação da Lei de Beer. Vale ressaltar que as bordas coloridas dos esquemas presentes em MATERIAIS E MÉTODOS são usadas como guia para entender o contexto dos espectros obtidos em RESULTADOS E DISCUSSÃO.

As soluções de azul índigo e azul do nilo não ultrapassaram uma unidade de absorção. Porém as outras soluções de corantes ultrapassaram, necessitando de

um diluição. Assim, retirou uma alíquota de volume equivalente a 0,175 mL (175 µL) com o auxílio de uma micropipeta, inseriu na cubeta de volume reduzido e avolumou com 0,825 mL de água destilada. Tirou espectros de absorção no UV-Vis das soluções.

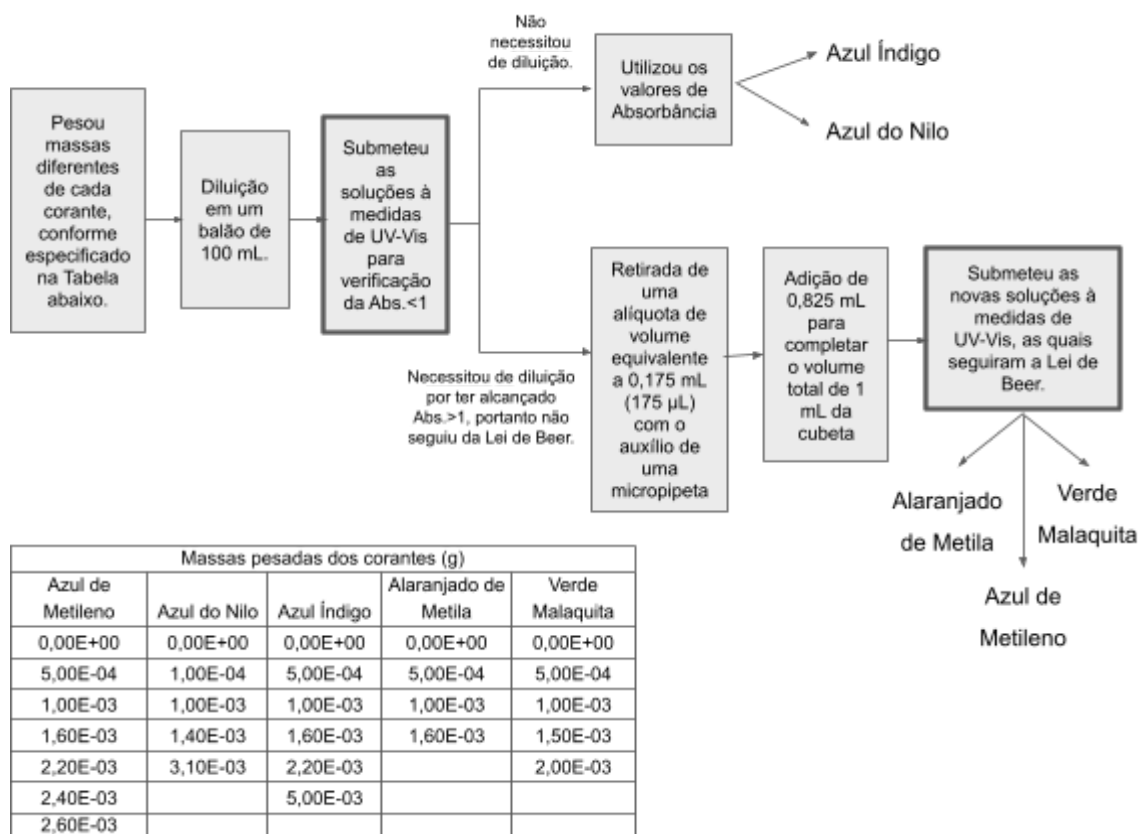


Figura 6. Metodologia para obtenção das curvas de calibração e tabela com as massas pesadas dos corantes.

Fonte: Autoria própria.

Seguindo metodologia de Alqadami, Naushad, Alothman e Ahamad (2018)^[26] as misturas correspondem a 1 mg de adsorvente (MOFs) em tubos de ensaio, com 2 mL de soluções dos corantes, que foram centrifugados por 10 minutos a uma velocidade de 1000 rpm. As soluções sobrenadantes tiveram suas absorções medidas em um espectrofotômetro de UV-Vis.

A absorvidade do corante nas MOFs foi medida em relação a sua concentração inicial e quantificado comparando os mesmos em água em seu comprimento de absorção máximo $\lambda_{\text{máx}}$ de acordo com a fórmula seguinte:

$$\% \text{ Adsorção do corante} = \frac{\text{Abs corante} - \text{Abs MOF}}{\text{Abs corante}} \times 100\% \quad (\text{Equação 1})$$

A partir dos resultados, estabeleceu que as MOFs com adsorção maior que 75% seguiram para o próximo passo.

3.4 Formação de compósitos através das MOFs já sintetizadas e aplicação da fotodegradação.

A priori foi elaborado um protocolo de investigação da fotodegradação usando lâmpada de 456 nm, que segue a seguinte ordem, ilustrada detalhadamente na Figura 7:

- 1) Solução de corante como Branco: exposição das soluções de corante diretamente à lâmpada para verificar taxa de degradabilidade;
- 2) Solução de MOF como Branco: consiste na submissão das MOFs escolhidas em 2 mL de água destilada e posterior incidência de luz;
- 3) Solução de MOF com corante (sem fotocatalisador): consiste nas MOFs escolhidas com 2 mL de cada corante, separadamente, e posterior incidência de luz;
- 4) Solução da MOF de Fe (III) do sal de acetato com corante e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (com fotocatalisador), e posterior incidência de luz.

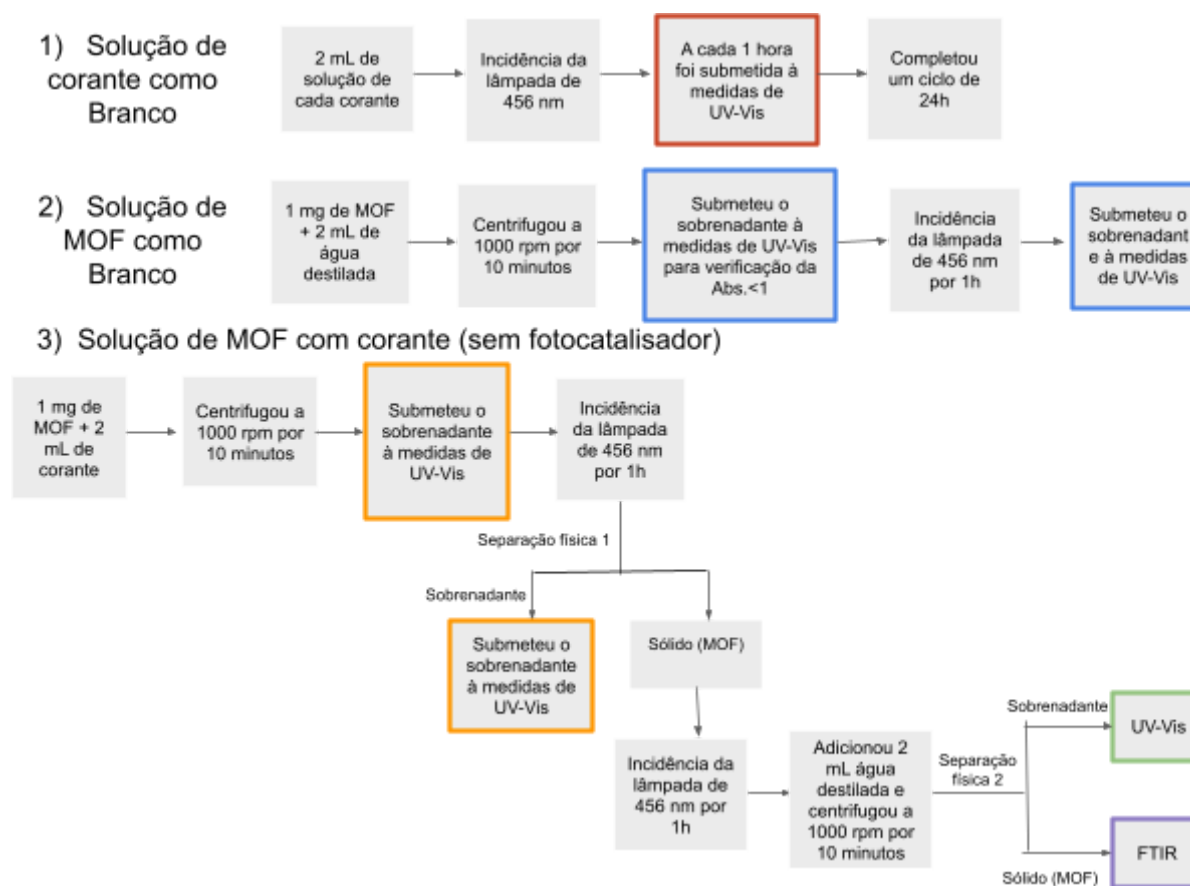


Figura 7. Esquema visual do protocolo realizado para avaliação da fotodegradação.

Fonte: Autoria própria.

Tomando como referências principais os artigos de Roy, Darabdhara e Ahmaruzzaman (2024), Huang, Zhang, Chen, Chen, Ma, Huang, Zhao e Wu (2024) e (PAULA, 2018), adaptações foram feitas para formação de compósitos (MOFs com o fotocatalisador de $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$; Figura 8) com o intuito de julgar uma possível interferência na capacidade de degradabilidade dos corantes.^{[27][28][29]} Nesse ínterim, as estruturas das MOFs foram importantes para que fossem estabelecidas as esferas de coordenação dos metais com ácido tereftálico, verificando-se os íons acetatos e cloretos dos sais dos íons metálicos participam como ligantes. Com íons nitratos tem-se um diferencial, considerando ser tipicamente um íon não-coordenante.

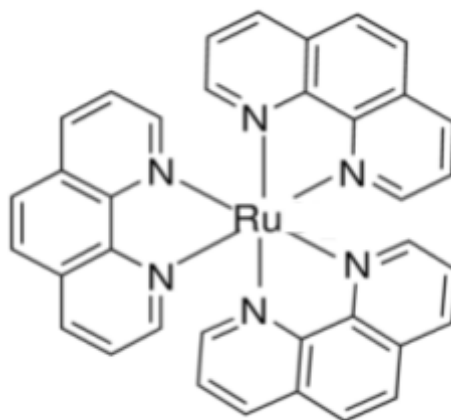


Figura 8. Imagem da molécula do fotocatalisador $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$.

Fonte: Sigma Aldrich

A síntese do compósito foi baseada no artigo supracitado, de modo que, a MOF que apresentasse o melhor resultado na análise de todos os espectros UV-Vis seria usada nesse procedimento. Assim, foi misturado 0,001 mol de fotocatalisador, 0,001 mol de sal metálico escolhido e 0,002 mol de ácido tereftálico em uma solução de 10 mL de DMF, agitada até total dissolução e transferida para o reator de Teflon. Deixar no reator por 48 h a uma temperatura de 150 °C em forno. Foi caracterizado apenas por FTIR pela quantidade limitada obtida. Os próximos passos são descritos no esquema da Figura 9.

4) Solução da MOF de Fe (III) do sal de acetato com corante e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (com fotocatalisador)

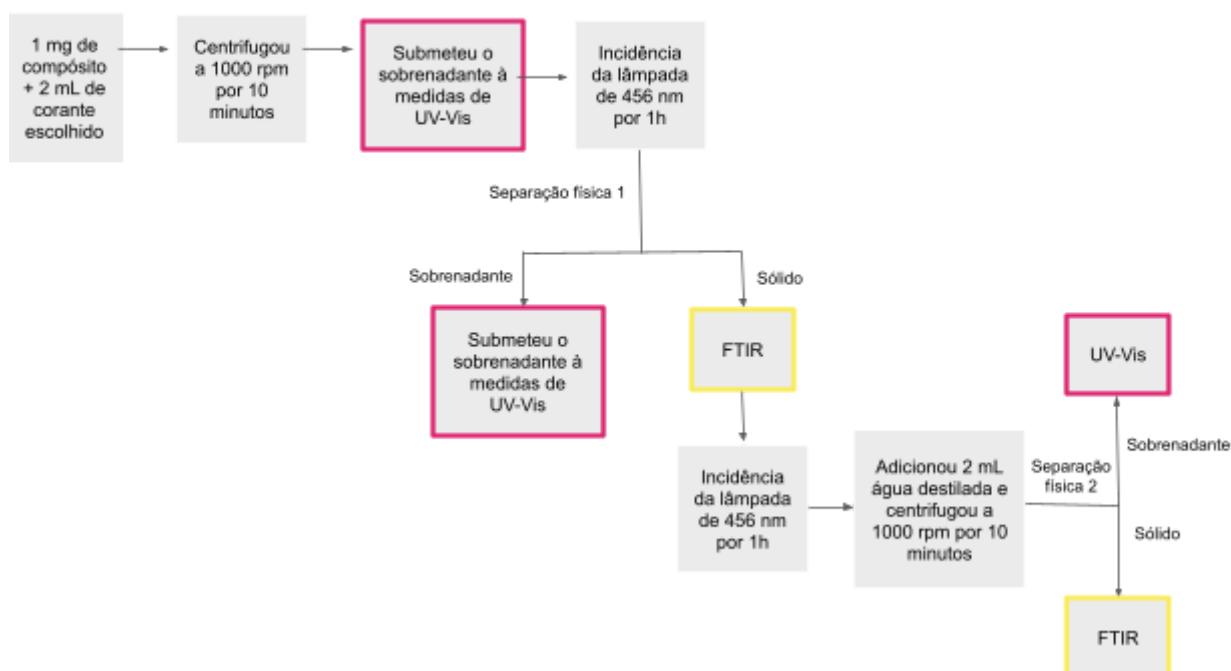


Figura 9. Esquema visual do protocolo realizado para avaliação da fotodegradação com o uso do fotocatalisador.

Fonte: Autoria própria.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Obtenção do Ácido Tereftálico a Partir de Garrafas PET.

Ao rastrear a eficiência do processo observou-se que experimentalmente trata-se de uma digestão em escala linear, demonstrada na Figura 10, com a variação da concentração da solução entre 10% a 40% (m/v) de NaOH. A quantia de 40% foi utilizada nas sínteses posteriores por apresentar resultado quantitativo. Vale ressaltar que, do PET, 86% em mol corresponde ao ácido tereftálico, enquanto que os 14% são de etilenoglicol, e que o monômero do PET (BDC + EG) possui massa molar igual a 192,18 g/mol. Essa relação será usada para os cálculos de rendimento posteriores.

Observou-se que para concentração de 10% a massa de PET remanescente correspondeu a 19,1 g; consumo de 11,1% em quantidade mássica. No caso da concentração de 20%, houve massa de PET remanescente de 10,2 g; 40,64% foi consumido. Para o de 30% a massa de PET remanescente foi de 5,45 g; 68% de consumo.

Com o de 40%, obteve massa de PET remanescente equivalente a 0,345 g; consumindo 98% de toda a massa. Na Figura 11 é possível visualizar o produto após a digestão do PET.

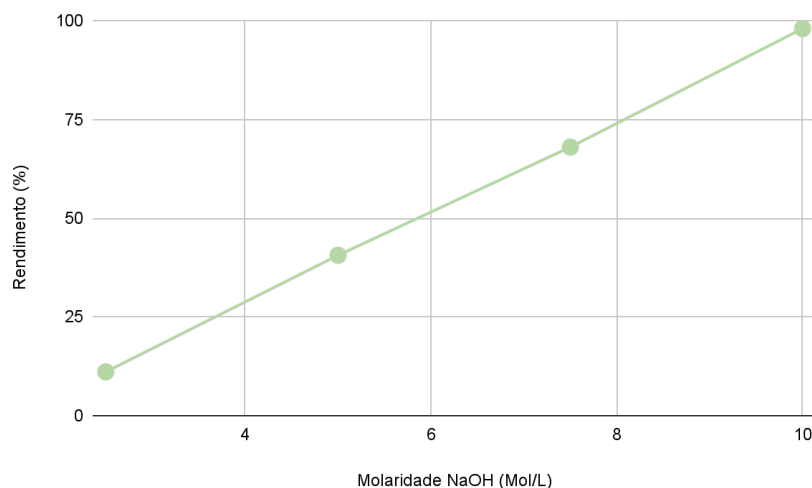


Figura 10. Demonstração da escala linear da despolimerização do PET em relação às diferentes molaridades para cada concentração equivalente.

Fonte: Autoria própria.



Figura 11. Ilustração da obtenção do ácido tereftálico, sendo à esquerda a garrafa PET cortada antes do processo de digestão e à direita o ácido obtido por refluxo.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados analíticos do ácido tereftálico foram por espectroscopia de FTIR na região de 4000 a 400 cm^{-1} e comparados com espectros encontrados na literatura (Figura 12).^[30]

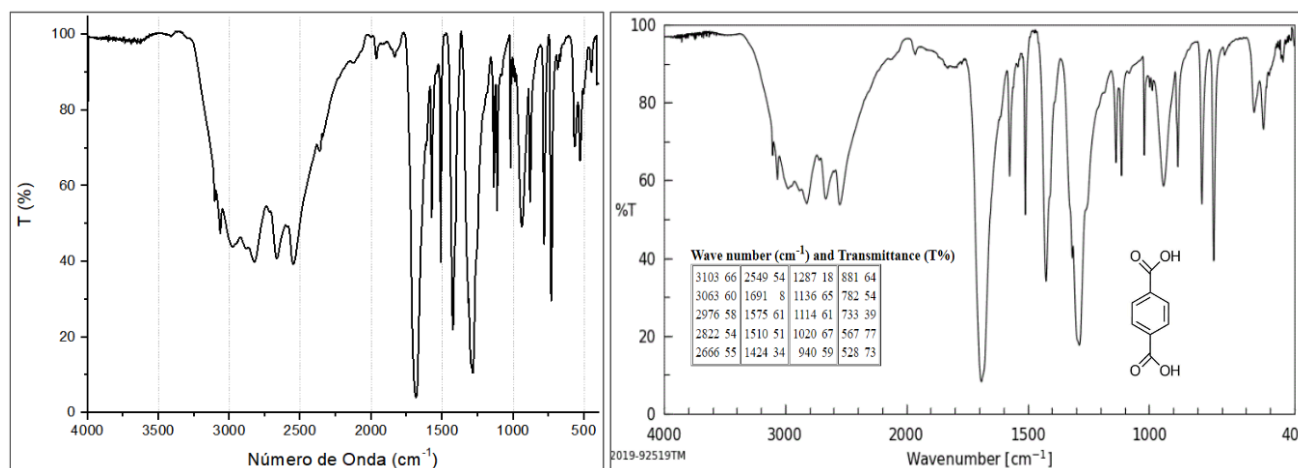


Figura 12. Espectro infravermelho em pastilha de KBr do ácido tereftálico obtido com digestão de 40% de base (à esquerda) e do ácido tereftálico comercial obtido na literatura (à direita).^[30]

Foram realizadas análises (FTIR e RMN de ^1H) de uma amostra do íon tereftalato de sódio a fim de contribuir na certificação e estão presentes na Figura 13.

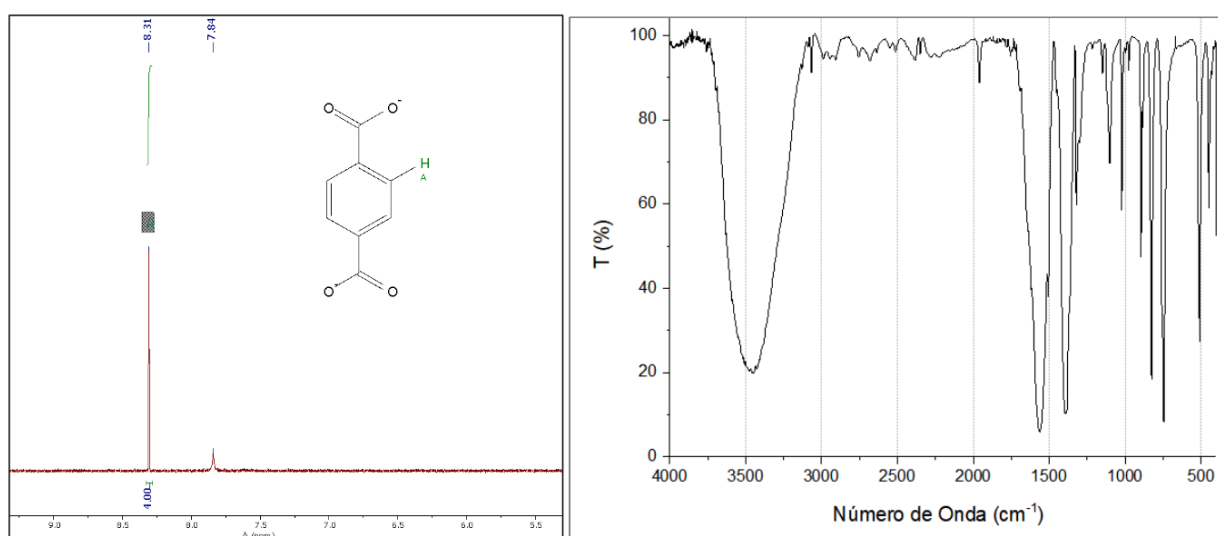


Figura 13. Espectro de RMN de ^1H do íon tereftalato obtido em DMSO-d_6 (à esquerda) e Espectro FTIR em pastilha de KBr do íon tereftalato (à direita).

É possível verificar grande semelhança entre os espectros da literatura e os obtidos experimentalmente por apresentar banda larga entre 3400 e 2200 cm^{-1} , correspondente ao grupo hidroxila ligado à carbonila, que é ausente no espectro do

ion tereftalato. Observa-se também um pico em 1680 cm^{-1} referente à carbonila e uma banda entre 3010 e 3100 cm^{-1} correspondem às ligações C-H do anel aromático.

As amostras também foram caracterizadas por RMN ^1H e ^{13}C (Figura 14 e 15), sendo possível comparar com o espectro obtido do ácido tereftálico comercial da Sigma-Aldrich e da literatura.^[30]

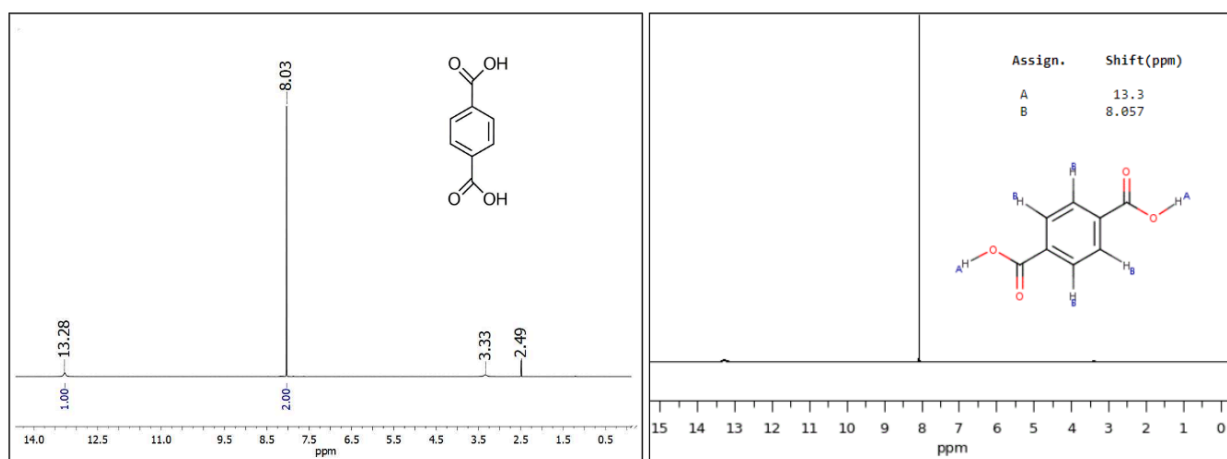


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H do ácido tereftálico obtido a partir do PET em $\text{DMSO } d_6$ (à esquerda) e do ácido tereftálico comercial Sigma-Aldrich em $\text{DMSO } d_6$ (à direita).

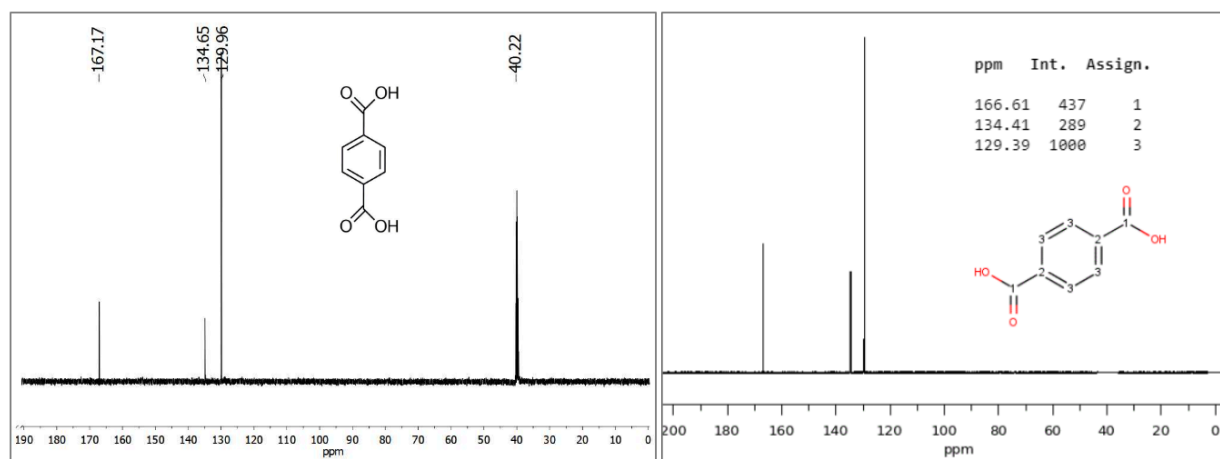


Figura 15. Espectros de RMN de ^{13}C do ácido tereftálico obtido a partir do PET em $\text{DMSO } d_6$ (à esquerda) e do ácido tereftálico obtido na literatura em $\text{DMSO } d_6$ (à direita).^[30]

Pode ser observado no espectro de RMN de ^1H um sinal singlete em 8,03 ppm na região aromática (4H), e um sinal singlete em 13,28 ppm referente à região de COOH (2H). Ademais a indicação de $\text{DMSO } d_6$ residual, observa-se sinais singlete em 2,49 e 3,33 ppm refere-se à água residual. No entanto, esses picos não

interferem no resultado, o qual reforça a existência do ácido tereftálico ao verificar o composto comercial Sigma-Aldrich.

No espectro de RMN de ^{13}C observa-se quatro sinais singletos. O sinal em 167,17 ppm está relacionado ao átomo de carbono do ácido carboxílico, 134,65 ppm é relativo aos átomos de carbonos aromáticos, 129,96 ppm é relativo aos átomos de carbonos sp^2 do anel e em 40,22 ppm corresponde ao DMSO residual. O espectro de RMN de ^{13}C também concorda com o espectro encontrado na literatura e confirma o produto de interesse.

4.2 Síntese das MOFs utilizando ácido tereftálico recuperado.

Inicialmente foram feitos os cálculos das quantidades necessárias de reagentes para realização das sínteses, seguindo proporção 2:1 (ligante-metal): Sabendo que a massa molar do ácido tereftálico (ligante) é 166,13 g/mol e fixando $2 \cdot 10^{-3}$ mol, tem-se: $166,13 \text{ g/mol} \times 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 0,332 \text{ g}$ de ácido tereftálico requerido para cada MOF.

Calcula-se para os sais metálicos de forma semelhante, ressaltando sua proporção em mol como sendo a metade da molaridade do ligante. Para exemplificar, será utilizado o cloreto de cobalto hexahidratado, o qual possui massa molar de 237,7 g/mol. O mesmo cálculo é feito para todos os outros sais, usando massa molar específica de cada um (Tabela 2).

$237,7 \text{ g/mol} \times \left(\frac{2 \cdot 10^{-3}}{2}\right) \text{ mol} = 0,237 \text{ g}$ de cloreto de cobalto hexahidratado requerido.

É importante esclarecer que a temperatura escolhida para cada metal segue trabalhos já publicados na literatura (Tabela 2).

Especificamente, o caso do vanádio foi pesquisado em detalhes e abordado posteriormente devido sua gama de estados de oxidações possíveis. Optou-se por escolher o sal de óxido de vanádio V (V_2O_5), óxido de vanádio III (V_2O_3) e acetilacetionato de vanádio III ($\text{V}(\text{acac})_3$) pois é um de seus estados de oxidação mais estáveis e pela disponibilidade no laboratório. Além disso, é importante ressaltar que devido a ausência do sal de nitrato de ferro II foi utilizado sulfato ferroso amoniacal II ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$).

Tabela 2. Descrição das temperaturas e massas específicas de cada metal e sal de metal.

| Síntese | V ^[31] | Cr ^[32] | Mn ^[33] | Fe ^[34] | | Co ^[35] | Ni ^[36] | Cu ^[37] | Zn ^[38] |
|----------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| °C | 120 | 220 | 120 | 180 | | 100 | 200 | 120 | 120 |
| Proporção | 1:2 (metal-ligante) | | | | | | | | |
| Tempo (h) | 48 | | | | | | | | |
| | | Cloretos | | | | | | | |
| NOX | V ₂ O ₅ (V) | III | II | II | III | II | II | II | II |
| MM (g/mol) | 181,8 | 266,5 | 125,8 | 198,8 | 162,2 | 237,7 | 237,5 | 134,4 | 136,3 |
| Massa sal (mg) | 181,8 | 166,1 | 125,8 | 198,8 | 162,2 | 237,7 | 237,5 | 134,4 | 136,3 |
| Massa BDC (mg) | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 | 332,3 |
| | | Acetatos | | | | | | | |
| NOX | V(acac) III | III | II | II | III | II | II | II | II |
| MM (g/mol) | 348,269 | 229.1 | 245.09 | 173.93 | 286,98 | 249,08 | 248,86 | 199.65 | 219,51 |
| Massa Sal (mg) | 384,300 | 229.1 | 245.09 | 173.94 | 286,98 | 249,08 | 248,00 | 199.65 | 219,51 |
| Massa BDC (mg) | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 |
| | | Nitratos | | | | | | | |
| NOX | V ₂ O ₃ (III) | III | II | II | III | II | II | II | II |
| MM (g/mol) | 149,881 | 400,15 | 251,01 | 392,14 | 404,00 | 291,03 | 290,8 | 241,6 | 297,49 |
| Massa Sal (mg) | 149,90 | 400,15 | 251,01 | 392,14 | 404,00 | 291,03 | 290,8 | 241,6 | 297,49 |
| Massa BDC (mg) | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 | 332,30 |

4.2.2. Caracterizações das MOFs:

Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR-ATR):

As amostras da síntese das MOFs foram analisadas por espectroscopia de FTIR na região de 4000 a 400 cm⁻¹ obtendo os seguintes espectros na Figura 17.

Nota-se que de 780 e 450 cm⁻¹ corresponde às bandas de estiramento de COO⁻ e M-O, respectivamente, semelhante ao espectro do íon tereftalato (Figura 13). Em 1650 cm⁻¹ corresponde à ligação C=O do ligante.

Sugere-se que cada metal está formando sua estrutura com o ligante carboxilato, que funciona como ponte, obtendo rigidez estrutural da rede, além de oferecer alta estabilidade termodinâmica.

De modo geral, a MOF de Cu, Fe (III), Mn, Cr e Ni apresentaram grandes semelhanças entre os três espectros, indicando provavelmente a mesma estrutura; Nas MOFs de Zn e V houveram semelhanças entre os sais de acetatos e nitratos; MOFs de Co e Fe (II) assemelhou-se entre os sais de cloretos e nitratos.

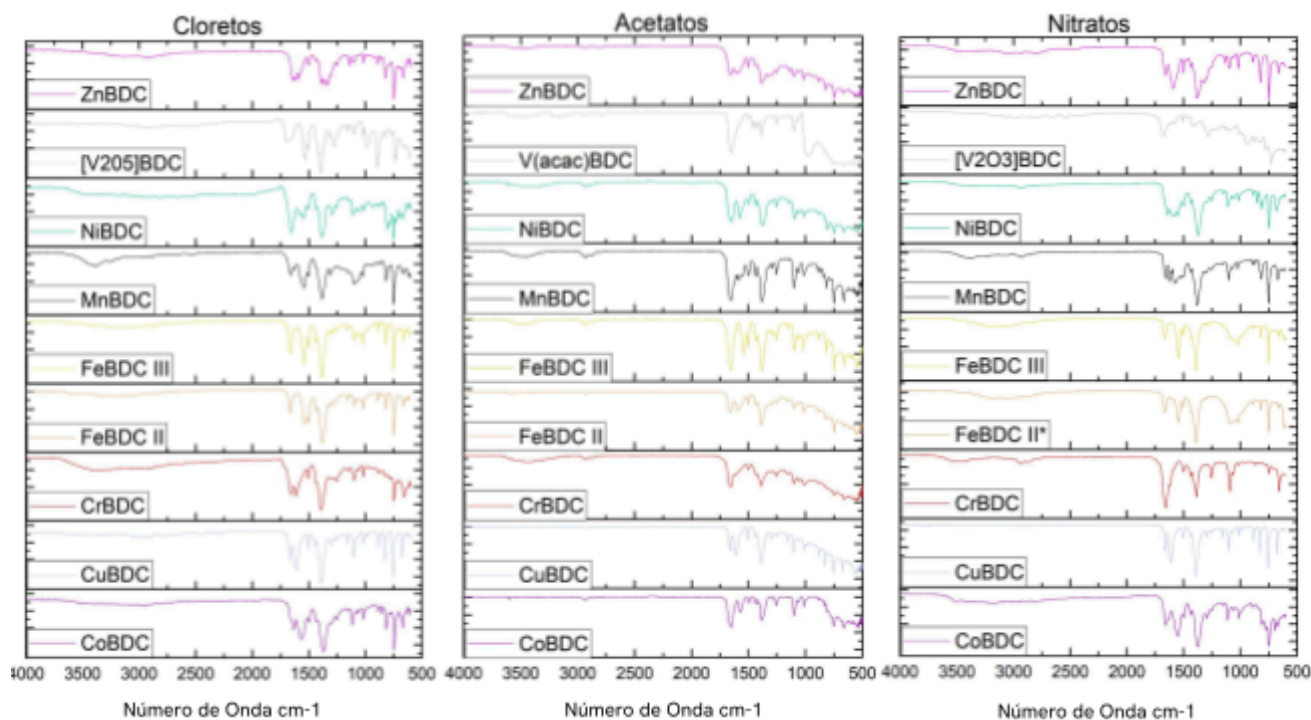


Figura 17. Espectro infravermelho das MOFs sintetizadas.

Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD):

Os espectros de absorção no UV-Vis por Reflectância Difusa (ERD) das amostras sólidas estão na Figura 18. De modo geral, a cor observável corresponde ao complemento do comprimento de luz absorvida em dado comprimento de onda, ou seja, o mínimo do espectro na janela do visível indica maior absorção daquele material. Logo, o olho humano percebe sua cor complementar. Por exemplo, a MOF de cobre demonstra maior absorção no comprimento de 670 nm (laranja, próximo ao vermelho), e é por isso que o enxergamos como azul-esverdeado.

Então, através dos espectros obtidos, nota-se que as cores de cada uma das MOFs se relaciona com a configuração eletrônica respectiva: d^3 , d^4 , d^5 , d^6 , d^7 , d^8 , d^9

e d^{10} , as quais lhe confere suas absorções (transições eletrônicas), sobretudo na região do visível.

Outro exemplo é o caso da MnBDC e ZnBDC, que não possuem nenhum ponto mínimo na região visível, indicando que não absorvem em nenhum comprimento de onda nesta faixa e que, portanto, são sólidos brancos devido suas configurações serem d^5 e d^{10} (orbitais parcialmente e totalmente preenchidos, nesta ordem), apesar da MOF de Zn indicar absorção no ultravioleta próximo do anel areno do ligante.

Todas as MOFs de cloretos, acetatos e nitratos apresentaram o mesmo perfil entre si, com exceção da MnBDC de acetato, a qual tem coloração rosa. Para a cor rosada não existe um comprimento de onda associado, logo o cérebro interpreta a cor rosa por haver mistura da cor vermelha e violeta, que estão em extremidades opostas no espectro de luz visível, e, portanto, objeto absorve todos os comprimentos de onda e reflete o equivalente a vermelho e violeta ao mesmo tempo. Assim, observa-se um espectro quase linear.

Deve-se observar que apesar do vanádio utilizado ter diferentes NOx e estruturas entre si, houve grande semelhança entre os espectros.

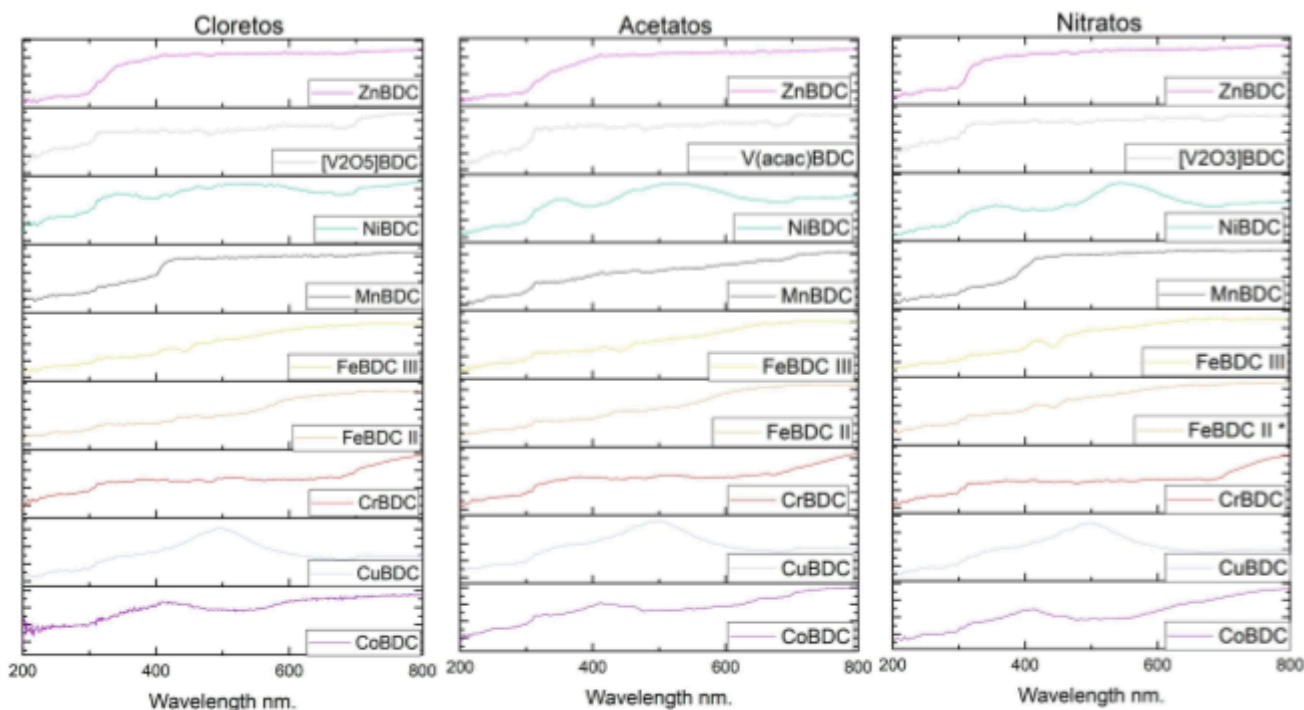


Figura 18. Espectro reflectância difusa das MOFs sintetizadas.

A metodologia Kubelka-Munk constitui uma técnica empregada na análise óptica de materiais, particularmente para determinar “*bandgap*” de materiais semicondutores, isoladores e vários compostos sólidos. Este indica a energia mínima necessária para que haja transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução, segundo a Teoria de Bandas.^[39] Os maiores valores de *gap* correspondem ao maior grau de simetria, ou seja, maior organização estrutural. Assim, na Figura 19 e na Tabela 3 demonstram que as MOFs oriundas do íon nitrato são as que possuem maior regularidade estrutural, todavia MOFs de Mn, Cu, Fe II e Fe III de cloretos e V, Ni, Zn, Co e Cr tiveram menor grau de simetria e homogeneidade.^[40]

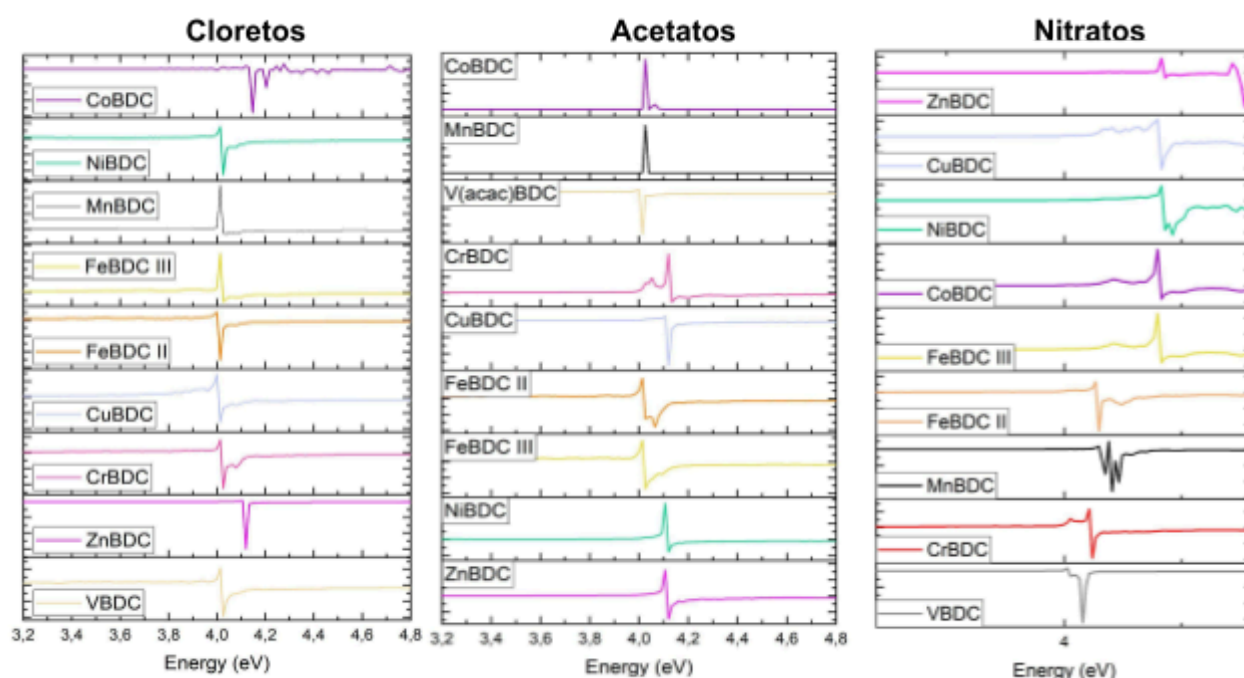


Figura 19. Espectro reflectância difusa das MOFs sintetizadas.

Tabela 3. Valores de energia do *band gap* de cada MOF.

| | E_{gap} (eV) | | |
|-----------|-----------------------|----------|----------|
| | Cloretos | Acetatos | Nitratos |
| MnBDC | 4,0 | 4,0 | 4,2 |
| CuBDC | 4,0 | 4,0 | 4,4 |
| FeBDC III | 4,0 | 4,0 | 4,4 |
| FeBDC II | 4,0 | 4,1 | 4,1 |
| VBDC | 4,0 | 4,0 | 4,0 |
| CrBDC | 4,0 | 4,0 | 4,1 |
| NiBDC | 4,0 | 4,0 | 4,4 |
| ZnBDC | 4,1 | 4,0 | 4,4 |
| CoBDC | 4,1 | 4,0 | 4,4 |

Difratometria de Raios-X de Pó (DRX) e monocristal (SC-XRD):

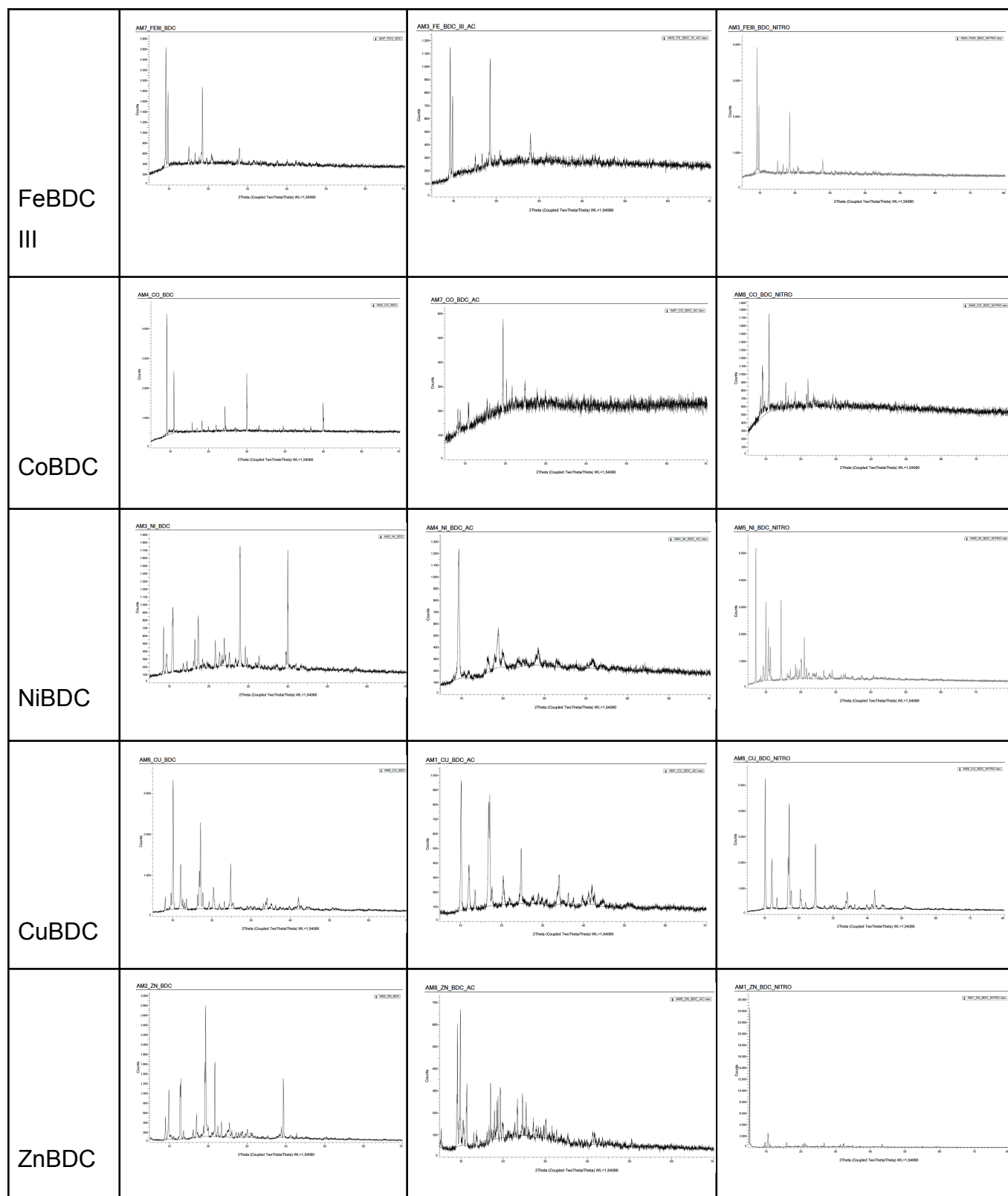
As amostras foram analisadas por DRX (Difração de Raios X de pó) e são apresentadas na Tabela 4. De modo geral, a maioria dos difratogramas se mostraram cristalinos e pode-se dizer que se confirmam planos habituais para MOFs entre 10° e 20°, segundo informações encontradas na literatura.^[41]

Relacionando os difratogramas com os resultados dos *gap's* de energia, houve compatibilidade, uma vez que os maiores valores de *gap* para o íon cloreto foram para as MOFs de Zn e Co. Assim, essas amostras tiveram maiores graus de cristalinidade como observado por análises por DRX. Do mesmo modo, se dá para com amostras com íon acetato, quando nota-se que MOFs de Fe(II) e Fe(III) ficaram bem cristalinas. E no caso do íon nitrato, os maiores valores de *gap* se deram para Ni e Zn, corroborando com os resultados da difratometria.

Por outro lado, nos íons cloretos, o manganês foi uma das redes menos organizadas; nos íons acetatos e nitratos, tem-se o caso do vanádio. Ambas comparações dão embasamento ao comportamento das redes.

Tabela 4. Espectros de Difração de Raio X de pó das MOFs de sais de cloretos, acetatos e nitratos.

| Difração de Raio X de pó | | | |
|--------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Sal de Cloreto | Sal de Acetato | Sal de Nitrato |
| VBDC | | | |
| CrBDC | | | |
| MnBDC | | | |
| FeBDC II | | | |


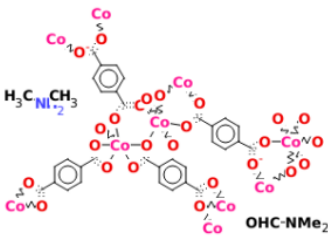
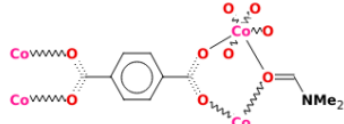
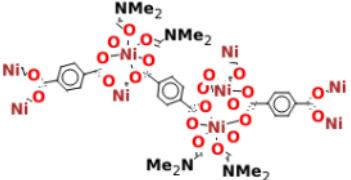


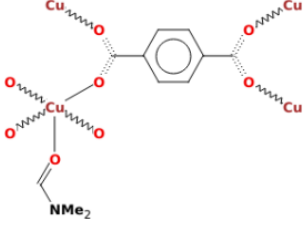
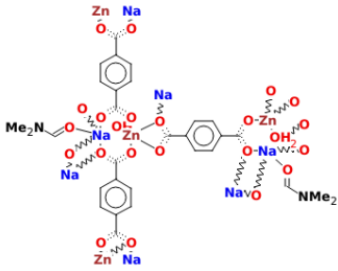

As estruturas cristalinas dos monocristais foram testadas e os resultados são mostrados na Tabela 5. Algumas estruturas não foram identificadas por não

difrataram ou não estarem na forma de monocristal. No entanto demonstrou que houve a formação efetiva das redes metalorgânicas.

Tabela 5. Estruturas cristalinas reais das MOFs de sais de cloretos, acetatos e nitratos.

Fonte: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/Search>

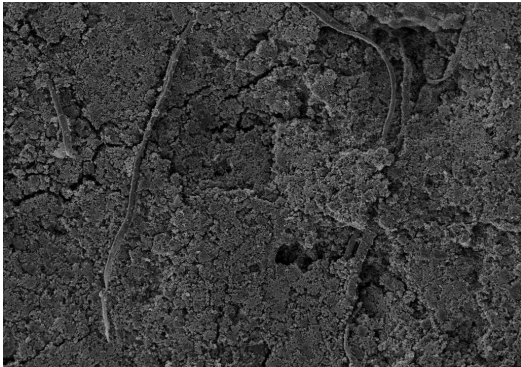
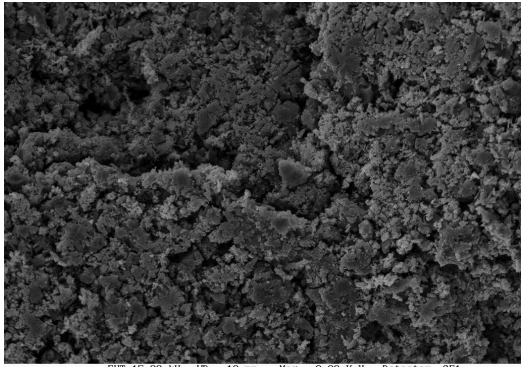
| | Estrutura cristalina do monocristal | | |
|-----------|---|--|---|
| | Cloretos | Acetatos | Nitratos |
| VBDC | Pó | | |
| CrBDC | Não difratam | | |
| MnBDC |  | | |
| FeBDC II | Pó | | |
| FeBDC III | | | |
| CoBDC | Geminado |  |  |
| NiBDC |  | Geminado | |

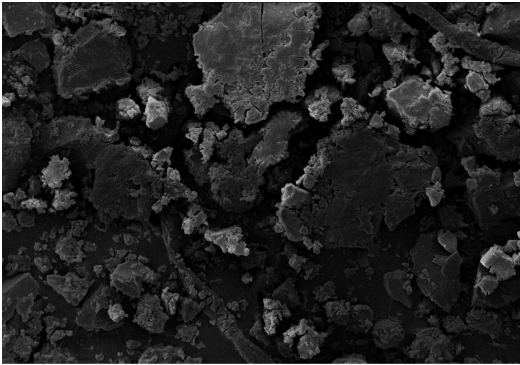
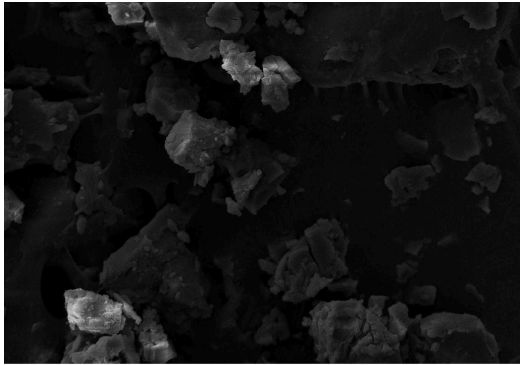
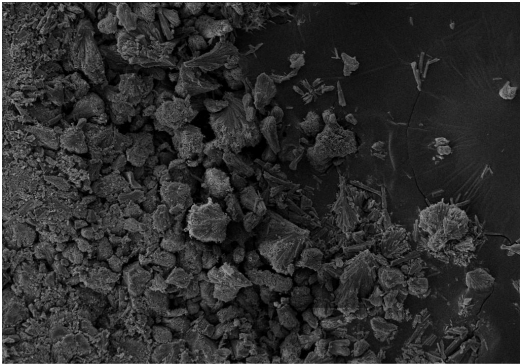
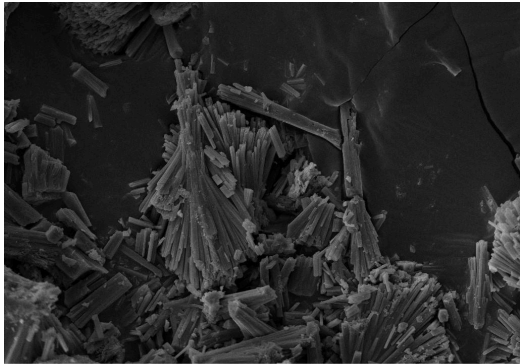
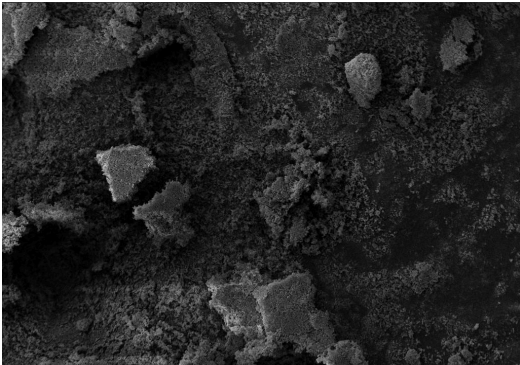
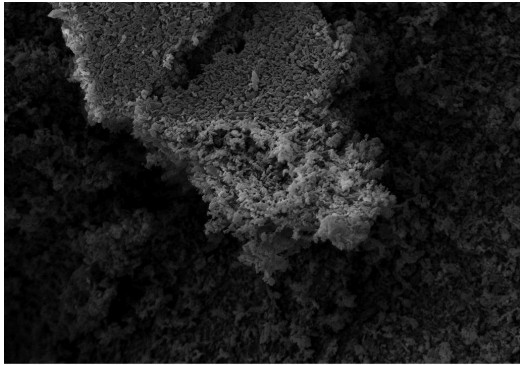
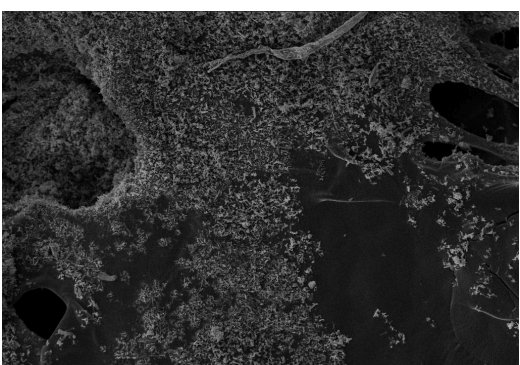

| | | |
|-------|--|--|
| CuBDC |  | |
| ZnBDC |  |  |

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV):

As imagens por MEV, Tabelas 6, 7 e 8 demonstram que é possível visualizar as morfologias e o grau de cristalinidade a partir do comprimento médio calculado pelo programa ImageJ de ambos, presente na Tabela 9.

Tabela 6. Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura das MOFs com íons cloreto.

| MOFs com cloreto | Condições | |
|------------------------|--|---|
| | 500x | 2000x |
| VBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=2 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=4 24-Jan-2024</p> |

| | | |
|-----------|---|--|
| CrBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=6 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=8 24-Jan-2024</p> |
| MnBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=10 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=12 24-Jan-2024</p> |
| FeBDC II |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=14 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=16 24-Jan-2024</p> |
| FeBDC III |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=20 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=22 24-Jan-2024</p> |

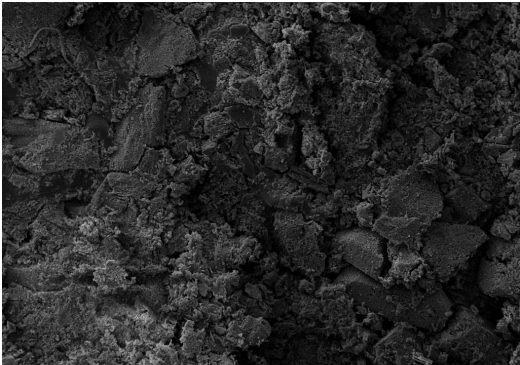
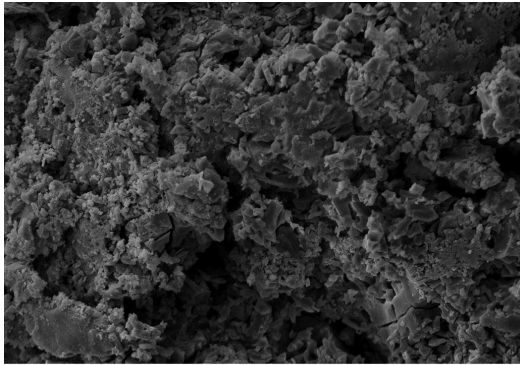
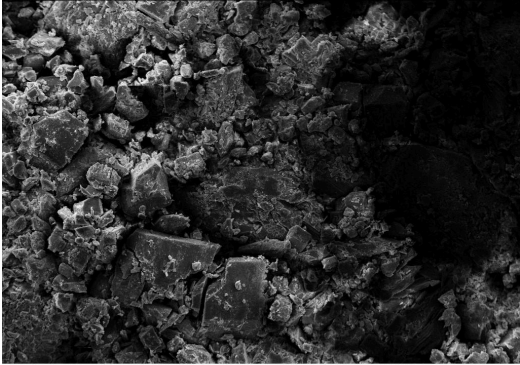
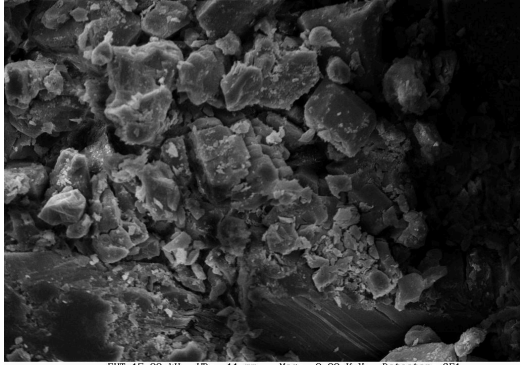

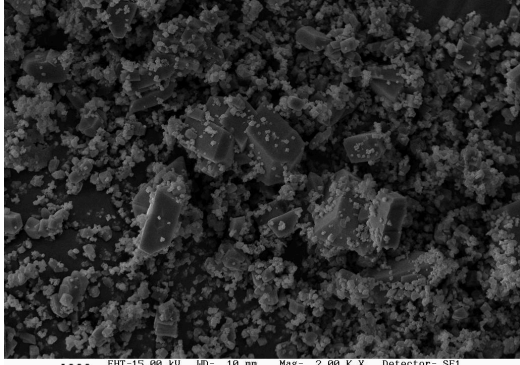
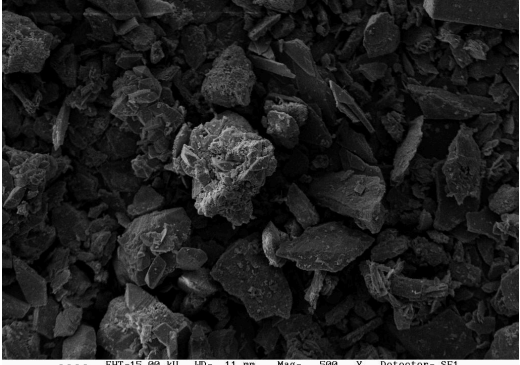
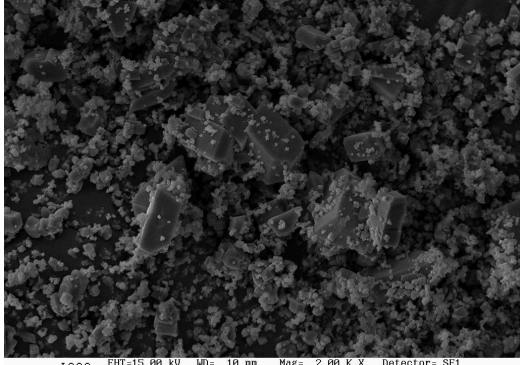
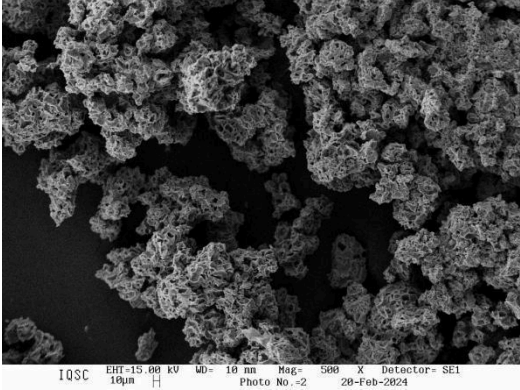
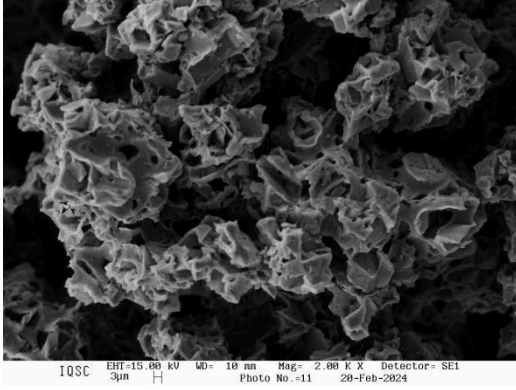
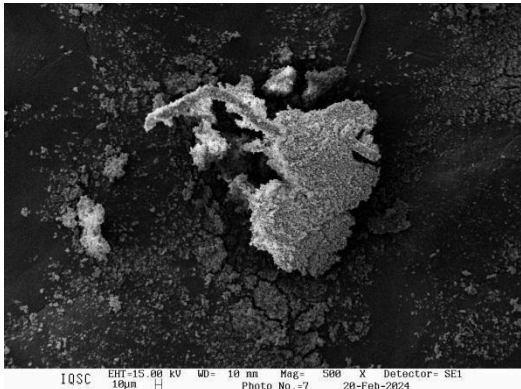
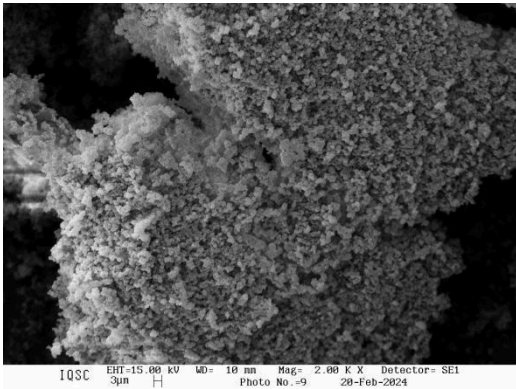
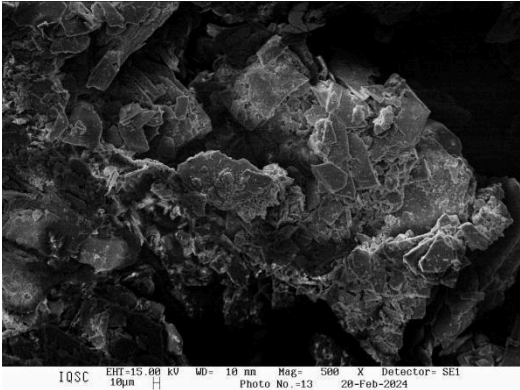
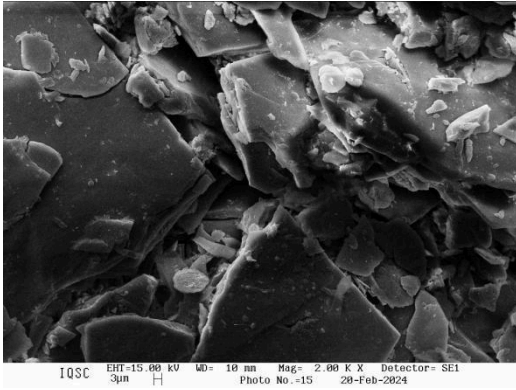
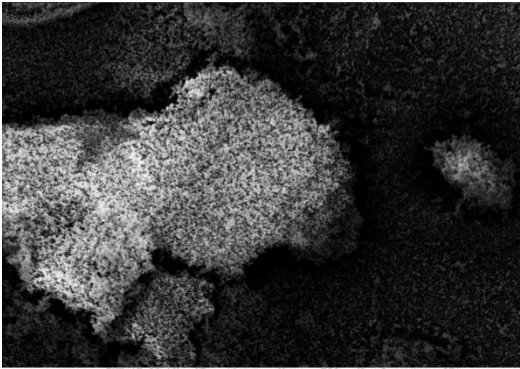
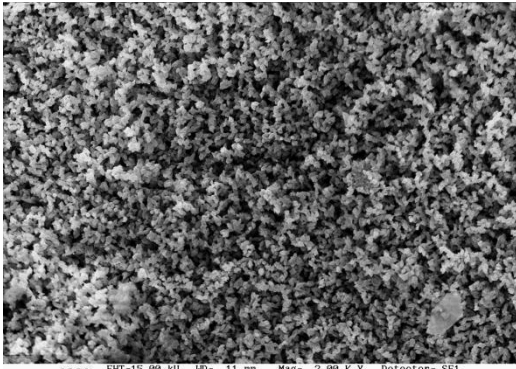


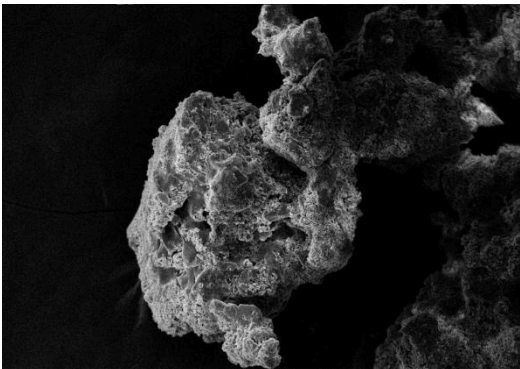
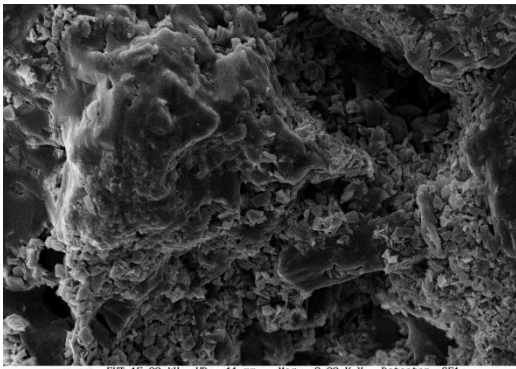
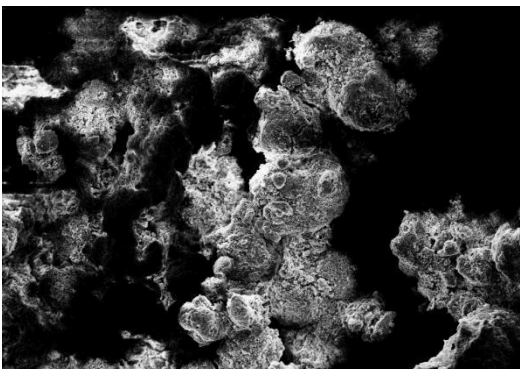
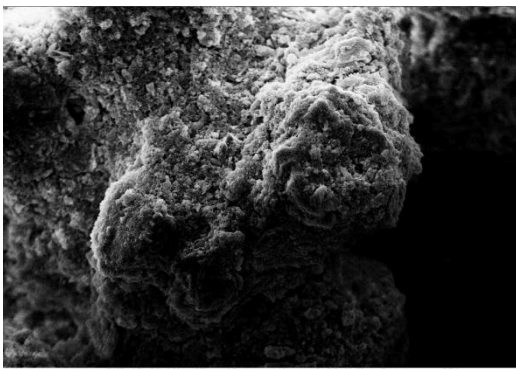
| | | |
|-------|---|--|
| CoBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=25 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=27 24-Jan-2024</p> |
| NiBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=29 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=31 24-Jan-2024</p> |
| CuBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=33 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=35 24-Jan-2024</p> |
| ZnBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=37 24-Jan-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=35 24-Jan-2024</p> |

Tabela 7. Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura das MOFs com íons acetato.

| MOFs com acetato | Condições | |
|------------------|---|--|
| | 500x | 2000x |
| VBDC |  |  |
| CrBDC |  |  |
| MnBDC |  |  |

| | | |
|-----------|--|---|
| FeBDC II |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No. -17 20-Feb-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No. -19 20-Feb-2024</p> |
| FeBDC III |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No. -22 20-Feb-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No. -24 20-Feb-2024</p> |
| CoBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No. -27 20-Feb-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No. -29 20-Feb-2024</p> |
| NiBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No. -32 20-Feb-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 10 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No. -35 20-Feb-2024</p> |

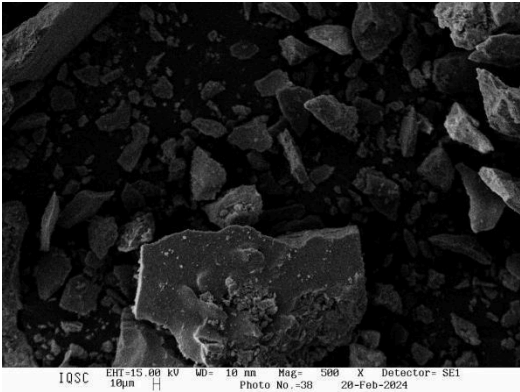
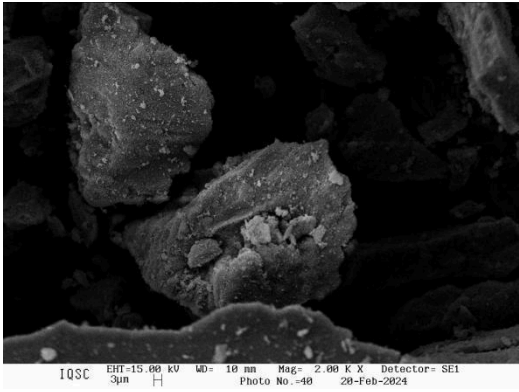
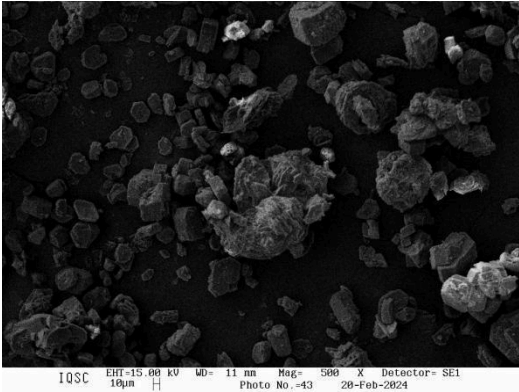
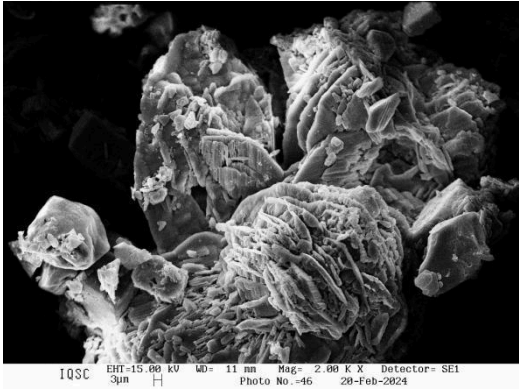
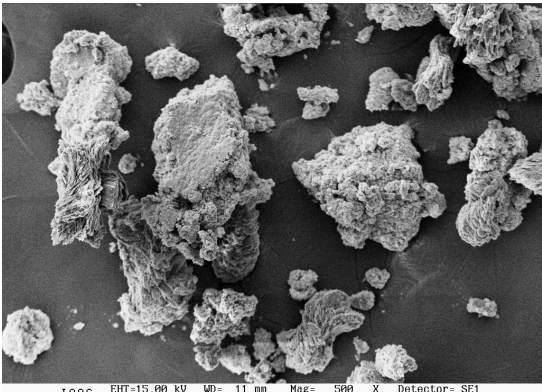
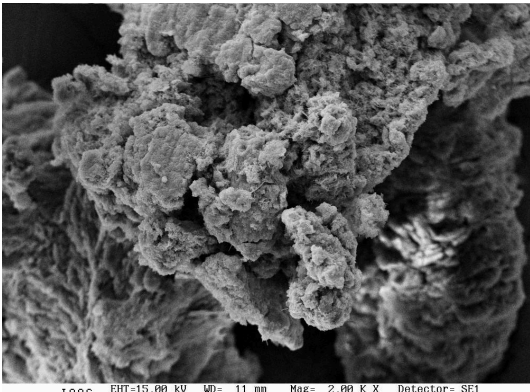
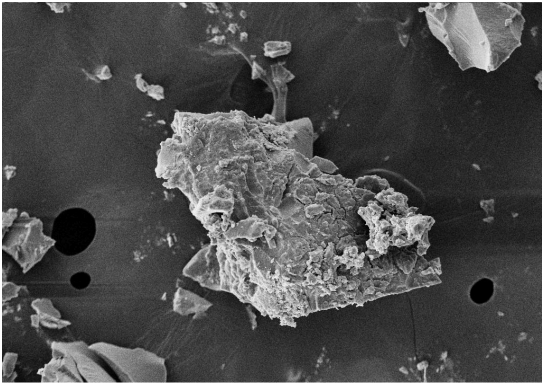
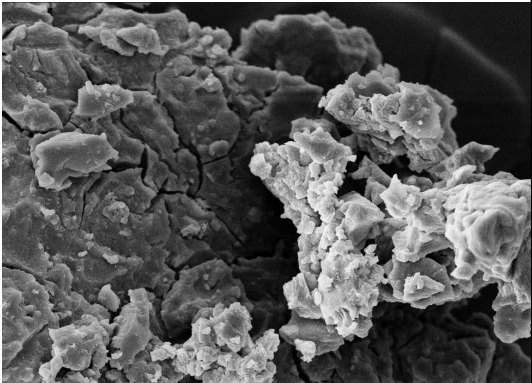
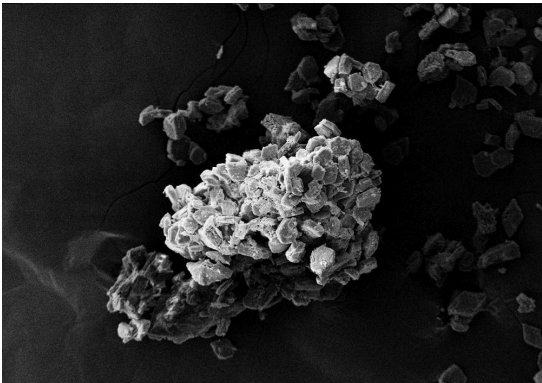
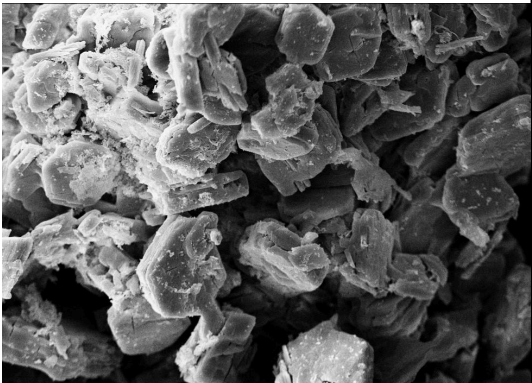
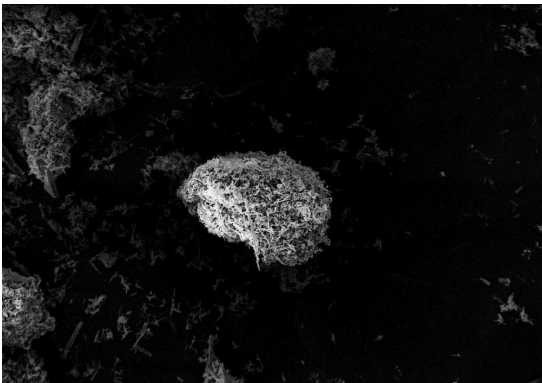
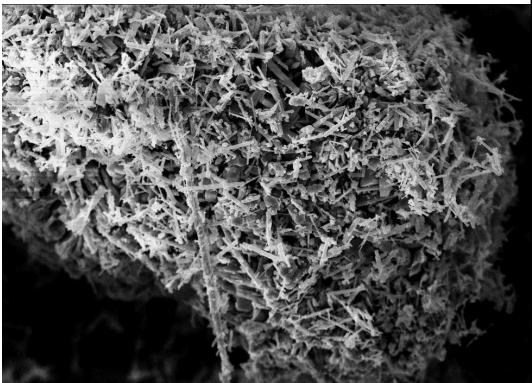
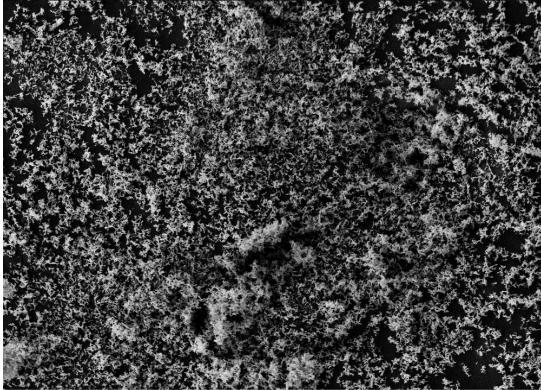
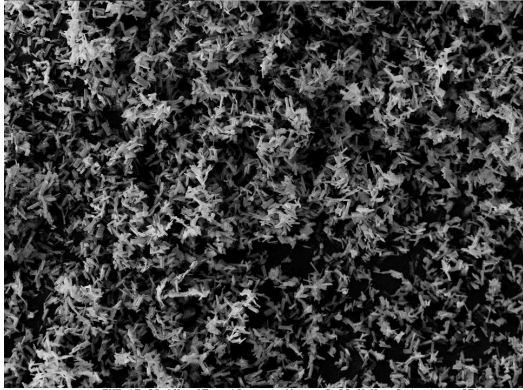
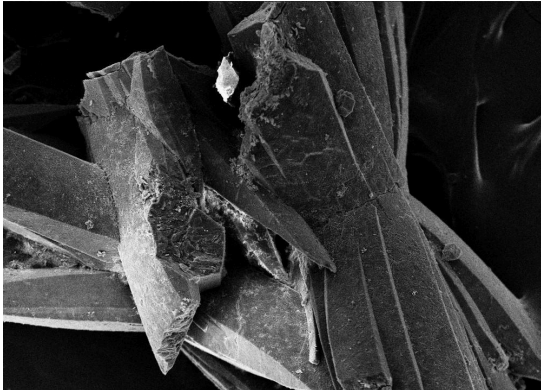
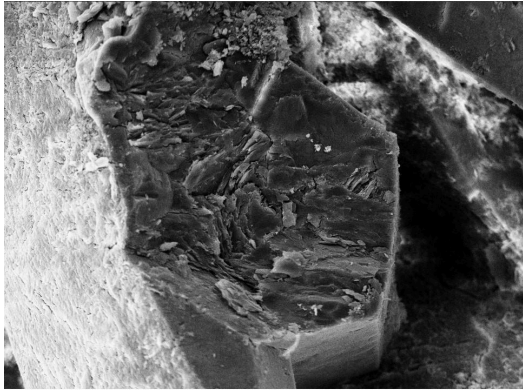
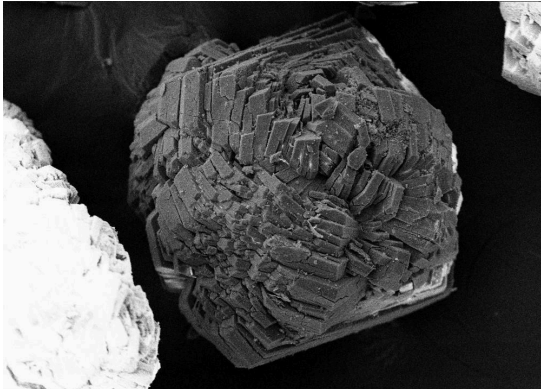
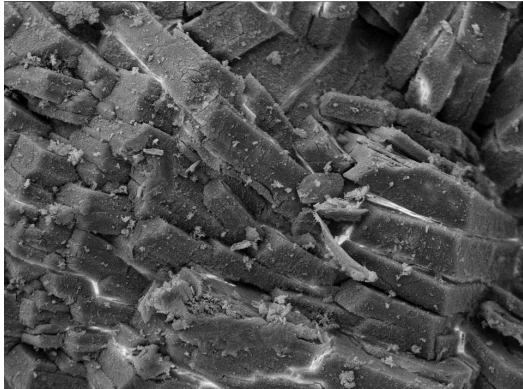
| | | |
|-------|--|---|
| CuBDC |  |  |
| ZnBDC |  |  |

Tabela 8. Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura das MOFs com fons nitrato.

| MOFs com nitratos | Condições | |
|-------------------------|---|--|
| | 500x | 2000x |
| VBDC |  |  |

| | | |
|----------|---|--|
| CrBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 12 mm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=7 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 mm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=9 10-Apr-2024</p> |
| MnBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 12 mm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=12 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 12 mm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=14 10-Apr-2024</p> |
| FeBDC II |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 mm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=17 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 mm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=19 10-Apr-2024</p> |

| | | |
|-----------|---|--|
| FeBDC III |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 12 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=22 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 12 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=24 10-Apr-2024</p> |
| CoBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=27 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=29 10-Apr-2024</p> |
| NiBDC |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 500 X Detector= SE1 10µm Photo No.=32 10-Apr-2024</p> |  <p>IQSC EHT=15.00 kV WD= 11 nm Mag= 2.00 K X Detector= SE1 3µm Photo No.=34 10-Apr-2024</p> |

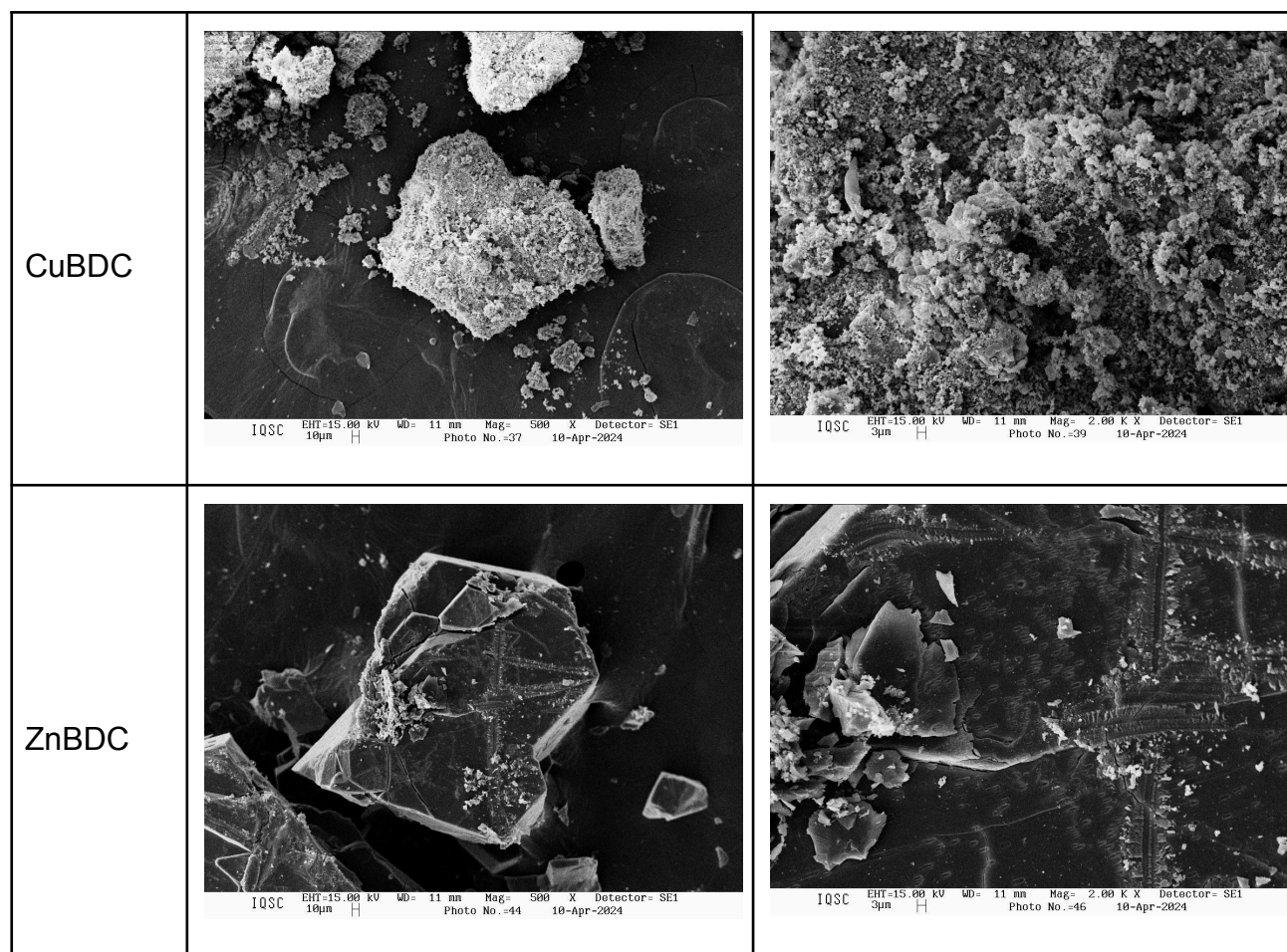


Tabela 9. Valores médios dos comprimentos das partículas apresentadas nas micrografias por MEV.

| Comprimento da superfície (µm) | | | |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| | Cloretos | Acetatos | Nitratos |
| VBDC | 1.90 | 47.8 | 9.40 |
| CrBDC | 2.30 | 1.20 | 7.90 |
| MnBDC | 9.90 | 6.40 | 27.6 |
| FeBDC II | 1.40 | 2.70 | 4.20 |
| FeBDC III | 7.10 | 3.80 | 5.60 |
| CoBDC | 73.1 | 61.1 | 39.6 |
| NiBDC | 10.7 | 37.9 | 8.10 |
| CuBDC | 1.40 | 47.3 | 3.20 |
| ZnBDC | 62.0 | 55.3 | 19.0 |

Com o auxílio do aplicativo para o cálculo dos comprimentos das partículas, nota-se que o cristal de cobalto com qualquer contra-íon é o maior dentre todos, as partículas de Cu e Fe (II) nos íons cloretos e nitratos foram as menores. A de crômio é a menor dentre os acetatos.

4.3 Teste de adsorvidade de corantes nas MOFs.

As equações linearizadas das curvas de calibração dos corantes são apresentados na Figura 20.

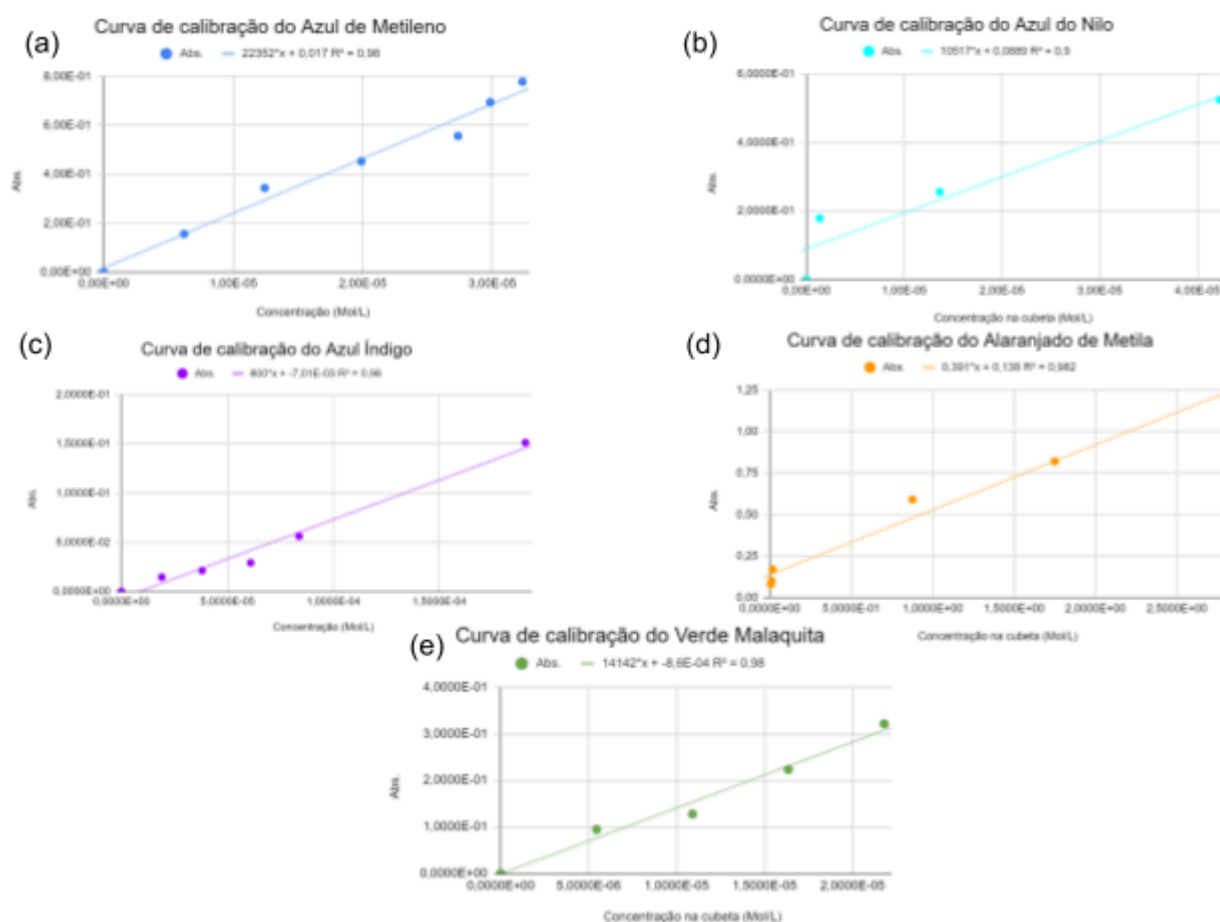


Figura 20. Curvas de calibração de cada corante, sendo (a) Azul de Metileno, (b) Azul do Nilo, (c) Azul Índigo, (d) Alaranjado de Metila e (e) Verde Malaquita.

Analisando os gráficos, é possível verificar que todas as curvas seguiram o padrão mais próximo da linearidade com resultado de R^2 muito próximo de 1.

Seguindo o próximo passo, que é a realização da adsorção dos corantes nas MOFs, temos que as Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 ilustram os máximos de absorção de cada solução com diferentes contra íons e suas respectivas tabelas (Tabela 10, 11, 12, 13 e 14). Em cada figura tem-se o gráfico com a porcentagem de corante que foi adsorvido pelas MOFs calculado através da Equação 1.

Pode-se notar que dentre todas as MOFs de todos os contra-íons, as de vanádio, cromo, ferro (II) e ferro (III) obtiveram os maiores percentuais de adsorção (>70%). Com isso, fez a seleção para seguir para a fase de testagem da fotodegradação. Em uma tentativa, essa grande porcentagem de adesão na rede metalorgânica pode ser explicada porque a maioria dos metais são dicatiônicos e, ao estruturar-se com 3 quelatos bidentados do ligante, sua carga seria aniônica. Como o azul de metileno, azul do Nilo e o verde malaquita são catiônicos, há incorporação efetiva entre ambos. O raciocínio antagônico é válido para o alaranjado de metila, que é aniônico, apresentando a menor capacidade adsorptiva de todas, e azul índigo, que é uma molécula neutra, demonstrando ser adsorção intermediária.

Além disso, de maneira geral, destaca-se as MOFs apresentaram uma variação mesmo que ínfima correlacionando contra-íons, então provavelmente o contra-íon está colaborando também na capacidade de adsorção.

Por fim, o Fe (II) do íon sulfato amoniacal apresentou 100% de eficiência no corante alaranjado de metila. No entanto, para os outros corantes teve menos que 50% de adsorção. Por outro lado, o vanádio independente do contraíon teve 0% no alaranjado de metila e nos outros corantes foi mais que 75% de adsorptividade.

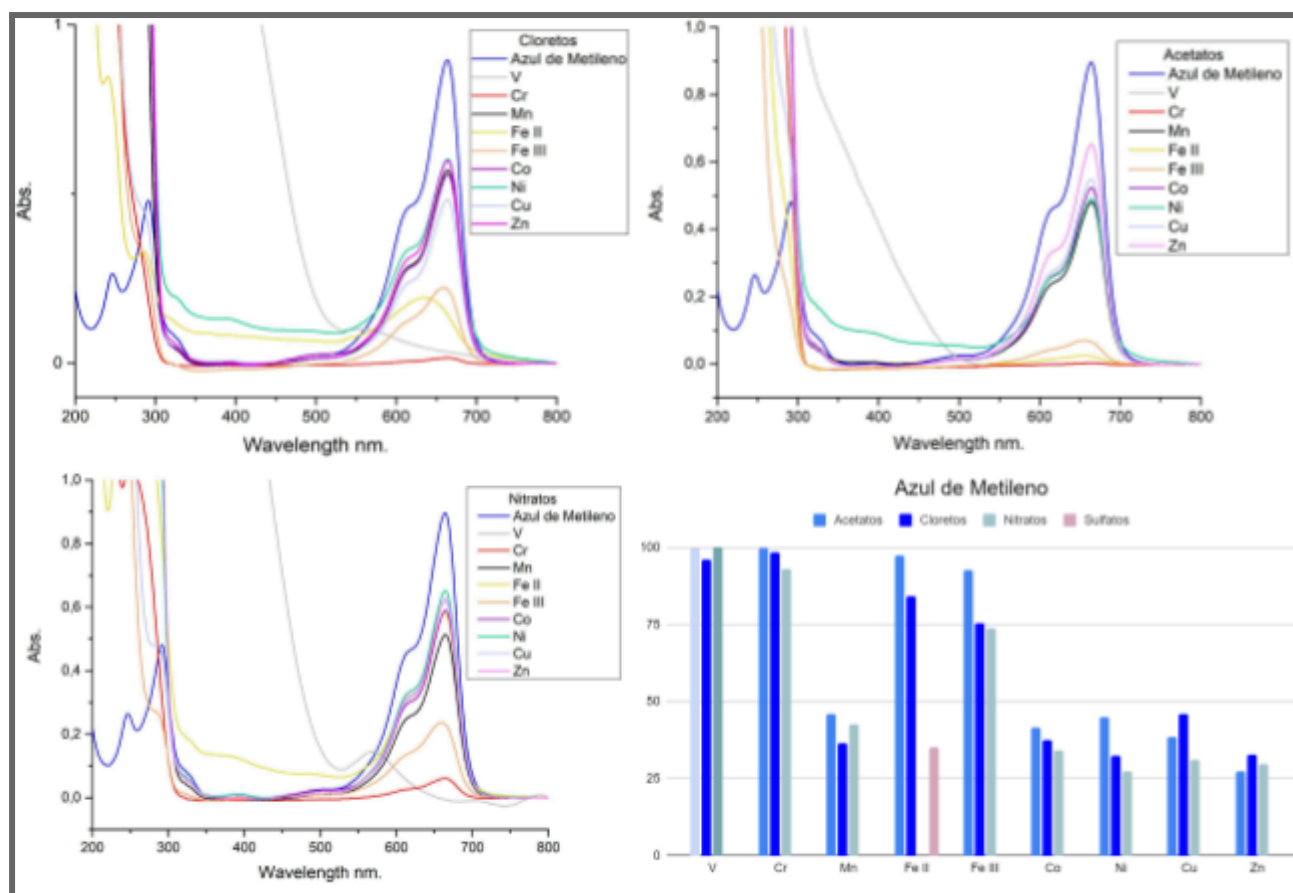


Figura 21. Espectros de UV-Vis das soluções sobrenadantes com as MOFs dos íons de cloretos, acetatos e nitratos, respectivamente, com o corante Azul de Metileno.

Tabela 10. Valores de absorção das soluções sobrenadantes do corante azul de metileno com as MOFs.

| Azul de Metileno Absorção de 0,895 em 664 nm | Cloretos | | Acetatos | | Nitratos | |
|--|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido |
| VBDC | 0,035 | 96 | 0,001 | 100 | 0,000 | 100 |
| CrBDC | 0,016 | 98 | 0,001 | 100 | 0,062 | 93 |
| MnBDC | 0,570 | 36 | 0,482 | 46 | 0,513 | 43 |
| FeBDC II | 0,143 | 84 | 0,024 | 97 | 0,581 | 35 |
| FeBDC III | 0,220 | 75 | 0,067 | 93 | 0,235 | 74 |
| CoBDC | 0,558 | 38 | 0,522 | 42 | 0,589 | 34 |
| NiBDC | 0,605 | 32 | 0,492 | 45 | 0,650 | 27 |
| CuBDC | 0,485 | 46 | 0,551 | 38 | 0,617 | 31 |
| ZnBDC | 0,601 | 33 | 0,649 | 27 | 0,628 | 30 |

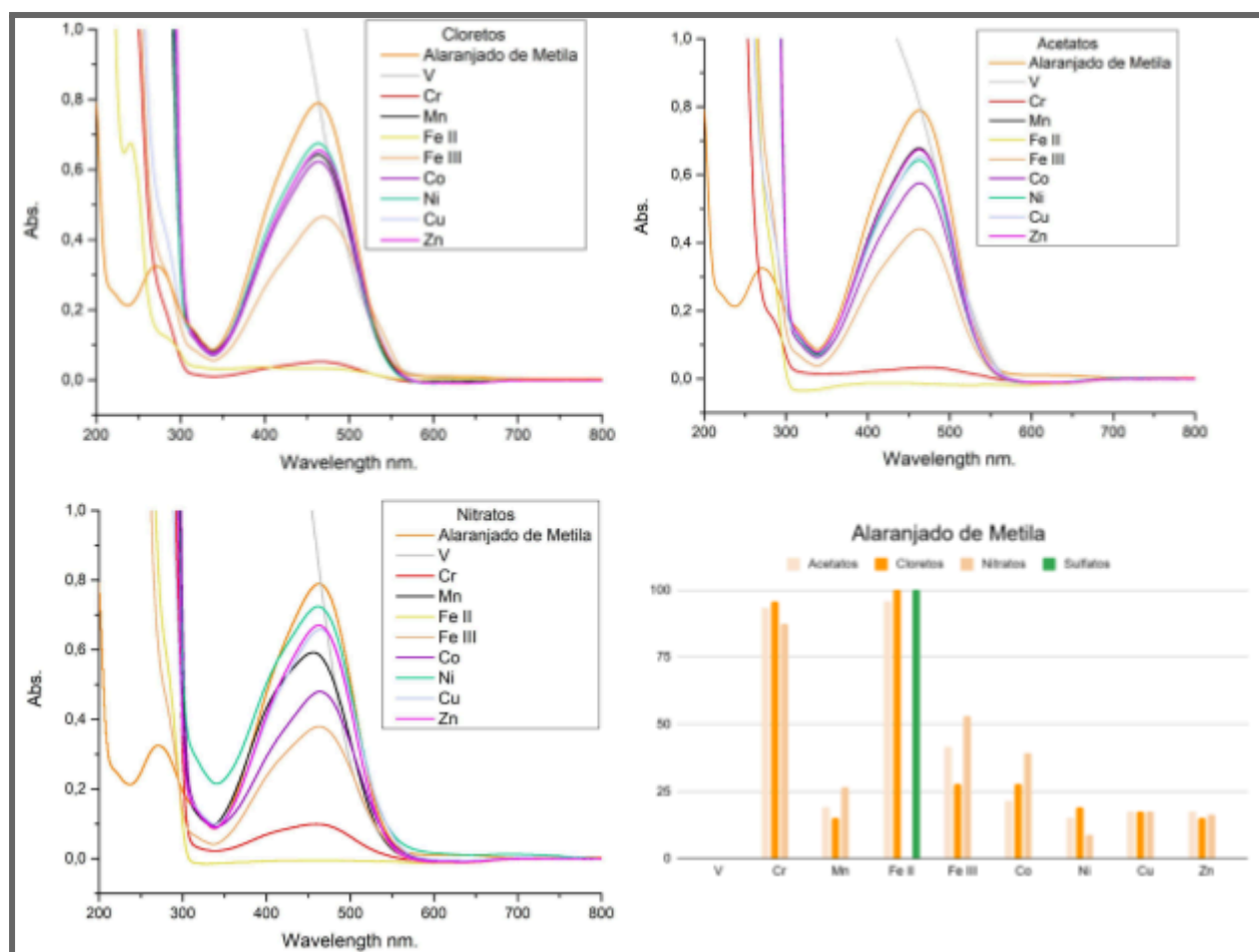


Figura 22. Espectros de UV-Vis das soluções sobrenadantes com as MOF dos íons de cloretos, acetatos e nitratos, respectivamente, com o corante Alaranjado de Metila.

Tabela 11. Valores de absorção das soluções sobrenadantes do corante alaranjado de metila com as MOFs

| Alaranjado de metila Absorção de 0,790 em 463 nm | Cloratos | | Acetatos | | Nitratos | |
|---|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido |
| VBDC | 0,790 | 0 | 0,790 | 0 | 0,790 | 0 |
| CrBDC | 0,052 | 93 | 0,034 | 96 | 0,100 | 87 |
| MnBDC | 0,640 | 19 | 0,670 | 15 | 0,580 | 27 |
| FeBDC II | 0,034 | 96 | 0,000 | 100 | 0,000 | 100 |
| FeBDC III | 0,460 | 42 | 0,430 | 28 | 0,370 | 53 |
| CoBDC | 0,620 | 22 | 0,570 | 28 | 0,480 | 39 |
| NiBDC | 0,670 | 15 | 0,640 | 19 | 0,720 | 9 |
| CuBDC | 0,650 | 18 | 0,650 | 18 | 0,650 | 18 |
| ZnBDC | 0,650 | 18 | 0,670 | 15 | 0,660 | 16 |

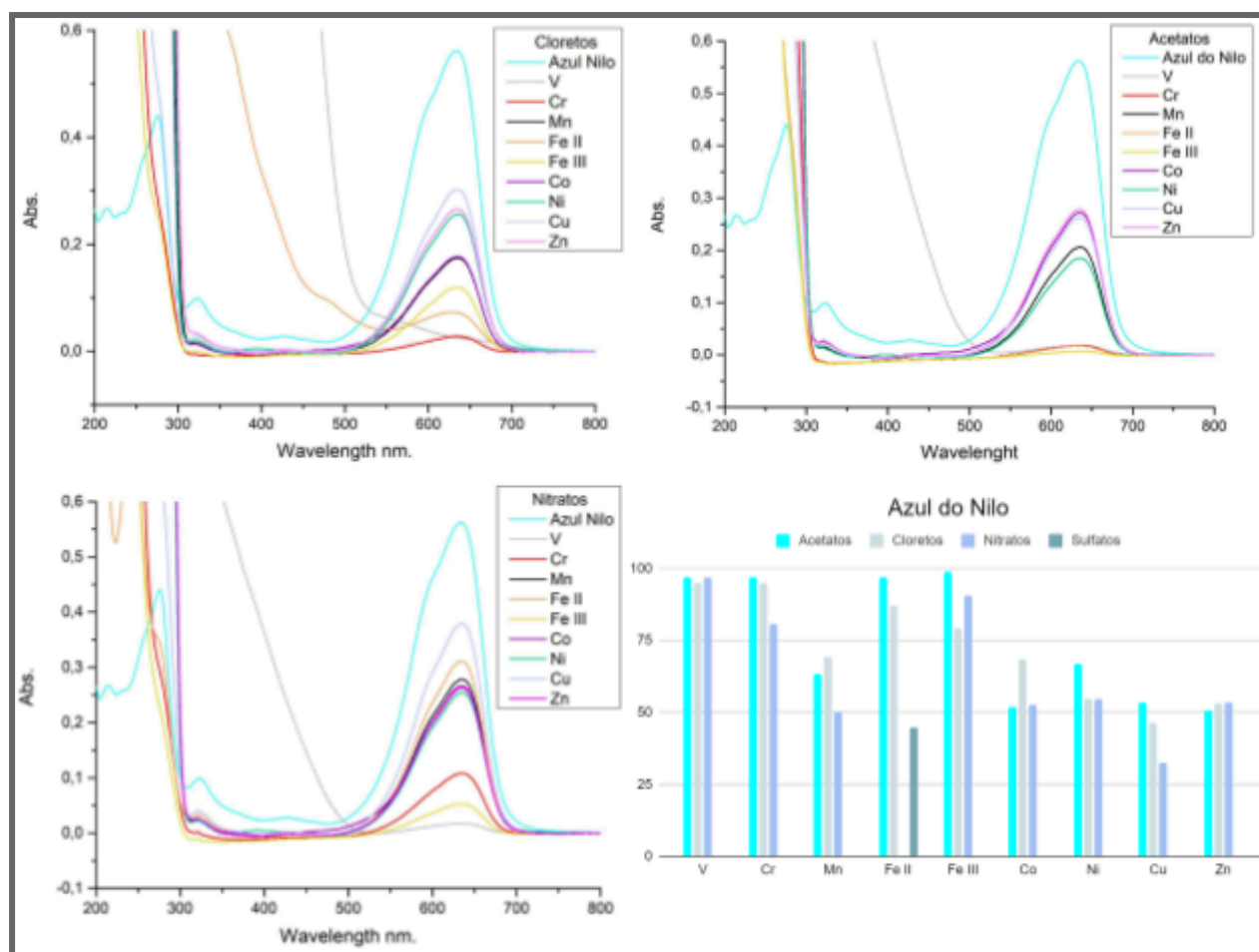


Figura 23. Espectros de UV-Vis das soluções sobrenadantes com as MOF dos íons de cloratos, acetatos e nitratos, respectivamente, com o corante Azul do Nilo.

Tabela 12. Valores de absorção das soluções sobrenadantes do corante azul do Nilo com as MOFs.

| Azul Nilo Absorção de 0,5631 em 634 nm | Cloratos | | Acetatos | | Nitratos | |
|---|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido |
| VBDC | 0,027 | 95 | 0,018 | 97 | 0,017 | 97 |
| CrBDC | 0,029 | 95 | 0,018 | 97 | 0,108 | 81 |
| MnBDC | 0,173 | 69 | 0,207 | 63 | 0,279 | 51 |
| FeBDC II | 0,072 | 87 | 0,018 | 97 | 0,311 | 45 |
| FeBDC III | 0,118 | 79 | 0,007 | 99 | 0,053 | 91 |
| CoBDC | 0,178 | 68 | 0,271 | 52 | 0,266 | 53 |
| NiBDC | 0,256 | 55 | 0,185 | 67 | 0,254 | 55 |
| CuBDC | 0,303 | 46 | 0,263 | 53 | 0,380 | 33 |
| ZnBDC | 0,264 | 53 | 0,278 | 51 | 0,262 | 53 |

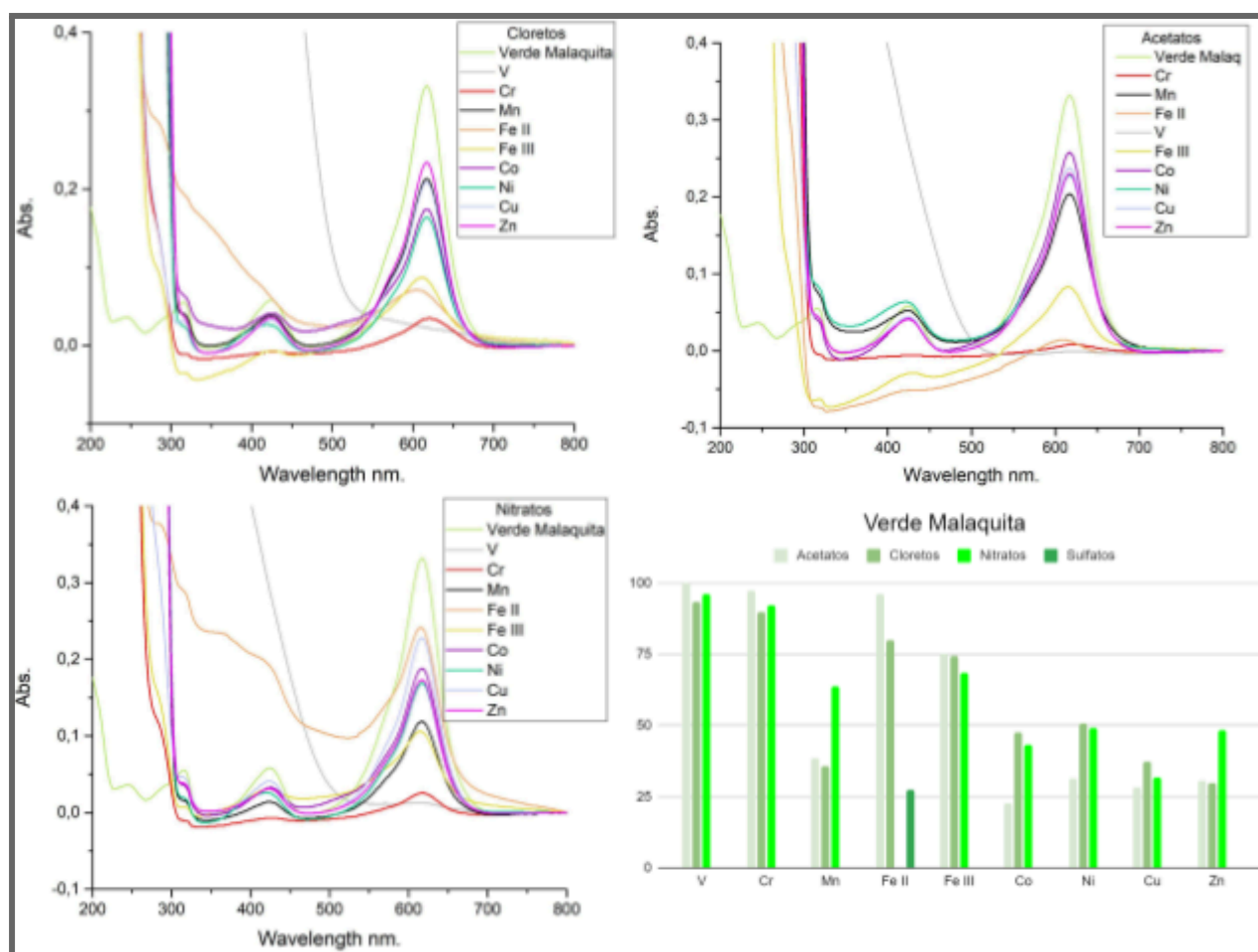


Figura 24. Espectros de UV-Vis das soluções sobrenadantes com MOFs dos íons de cloretos, acetatos e nitratos, respectivamente, com o corante Verde Malaquita.

Tabela 13. Valores de absorção das soluções sobrenadantes do corante verde malaquita com as MOFs.

| Verde Malaquita Absorção de 0,3325 em 617 nm | Cloratos | | Acetatos | | Nitratos | |
|---|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido |
| VBDC | 0,022 | 93 | 0,000 | 100 | 0,013 | 96 |
| CrBDC | 0,034 | 90 | 0,008 | 98 | 0,026 | 92 |
| MnBDC | 0,213 | 36 | 0,204 | 39 | 0,120 | 64 |
| FeBDC II | 0,067 | 80 | 0,012 | 96 | 0,241 | 28 |
| FeBDC III | 0,085 | 75 | 0,082 | 75 | 0,105 | 68 |
| CoBDC | 0,174 | 48 | 0,257 | 23 | 0,188 | 43 |
| NiBDC | 0,164 | 51 | 0,229 | 31 | 0,170 | 49 |
| CuBDC | 0,208 | 37 | 0,238 | 28 | 0,227 | 32 |
| ZnBDC | 0,234 | 30 | 0,231 | 30 | 0,172 | 48 |

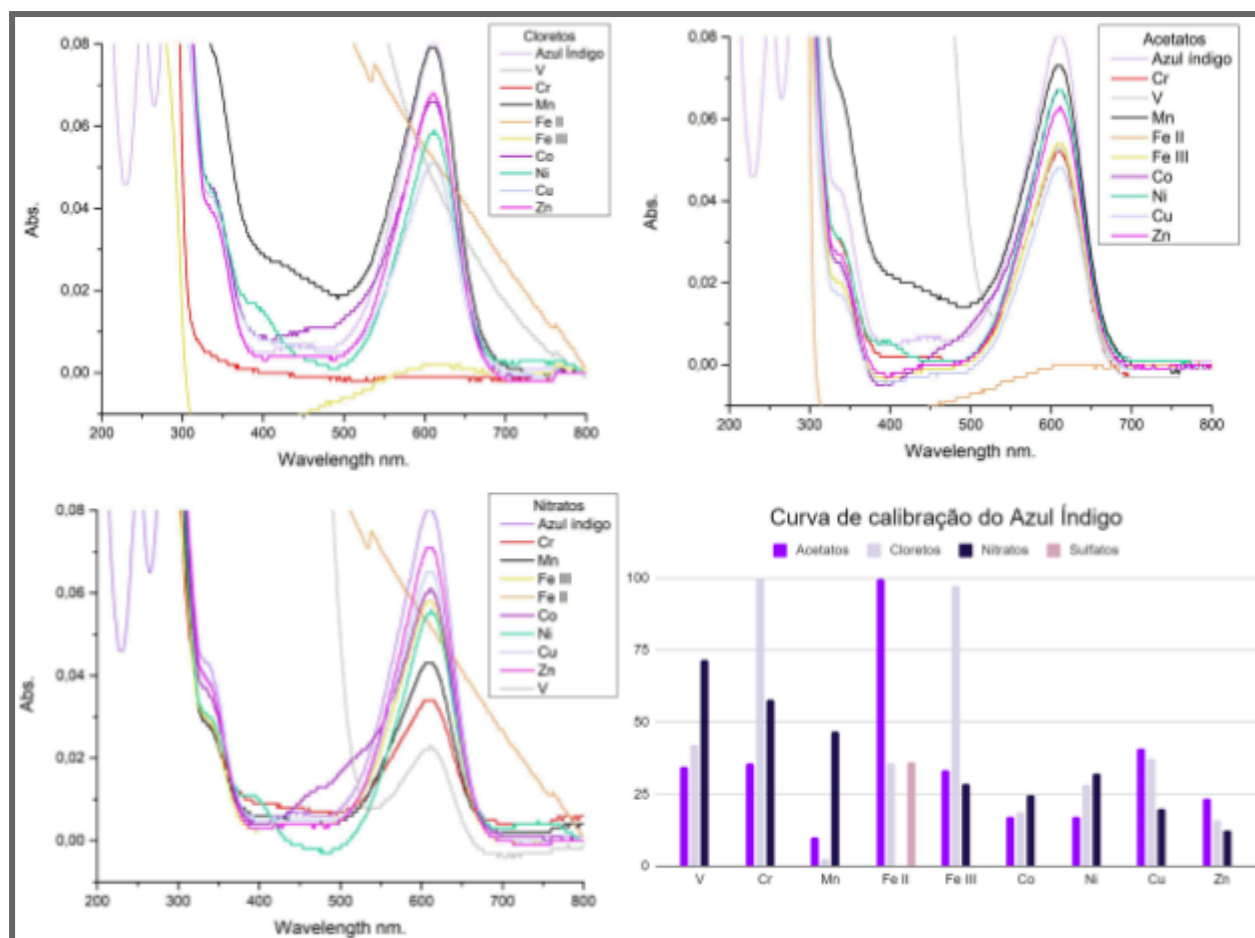


Figura 25. Espectros de UV-Vis das soluções sobrenadantes com MOFs dos íons de cloretos, acetatos e nitratos, respectivamente, com o corante Azul Índigo.

Tabela 14. Valores de absorção das soluções sobrenadantes do corante azul índigo com as MOFs.

| Azul Índigo Absorção de 0,0810 em 610 nm | Cloretos | | Acetatos | | Nitratos | |
|---|----------|---------------------|----------|---------------------|----------|---------------------|
| | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido | Abs. | % Corante adsorvido |
| VBDC | 0,047 | 42 | 0,053 | 34 | 0,023 | 72 |
| CrBDC | 0,000 | 100 | 0,052 | 36 | 0,034 | 58 |
| MnBDC | 0,079 | 3 | 0,073 | 10 | 0,043 | 47 |
| FeBDC II | 0,052 | 36 | 0,000 | 100 | 0,052 | 36 |
| FeBDC III | 0,002 | 97 | 0,054 | 33 | 0,058 | 29 |
| CoBDC | 0,066 | 19 | 0,067 | 17 | 0,061 | 25 |
| NiBDC | 0,058 | 28 | 0,067 | 17 | 0,055 | 32 |
| CuBDC | 0,051 | 37 | 0,048 | 41 | 0,065 | 20 |
| ZnBDC | 0,068 | 16 | 0,062 | 23 | 0,071 | 12 |

4.4 Formação de compósitos através das MOFs já sintetizadas e aplicação da fotodegradação.

Foram elaboradas as seguintes etapas e executadas:

1) Solução de corante como Branco: exposição das soluções de corante diretamente à lâmpada para verificar taxa de degradabilidade; Verificou-se a fotodegradação do corante pelas imagens das Figuras 26 e 27. Nos gráficos são apresentadas as equações logarítmicas geradas a partir dos valores de absorbância e tempo. Nesse caso, o fotoproduto ficou no meio.

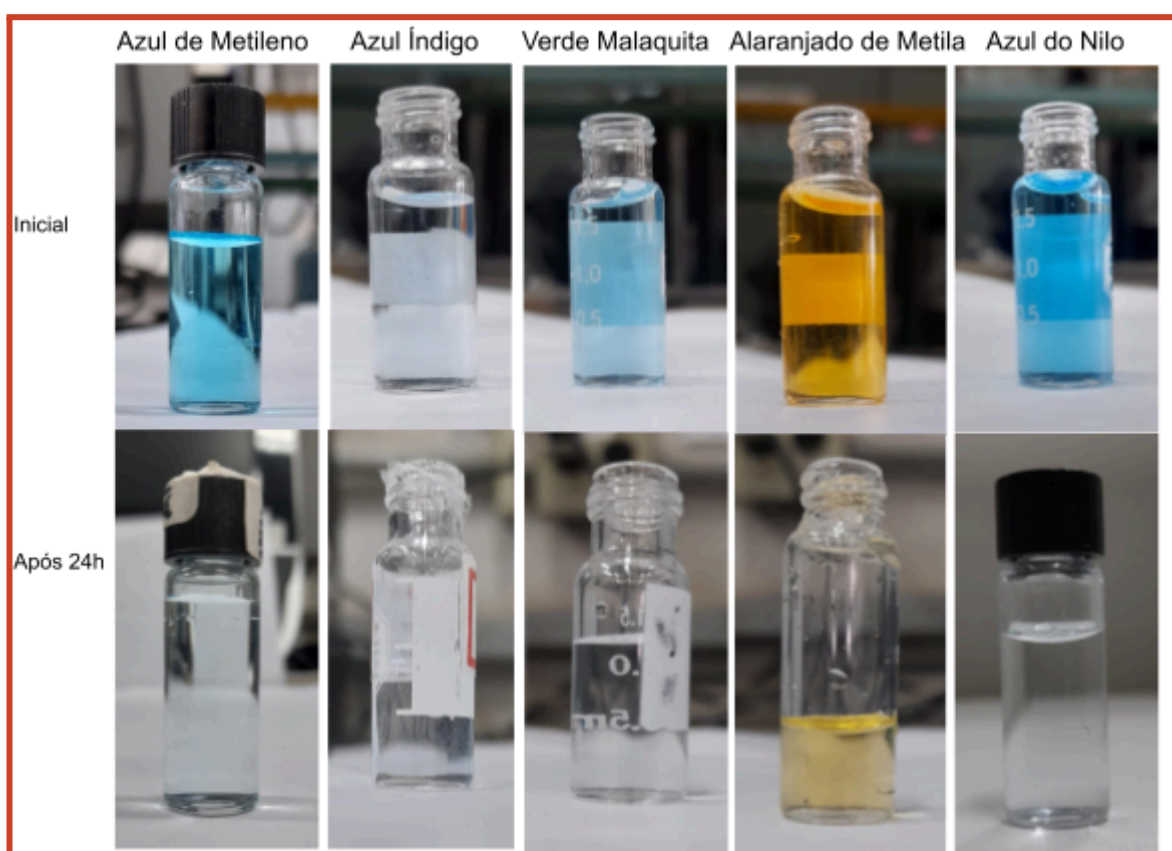
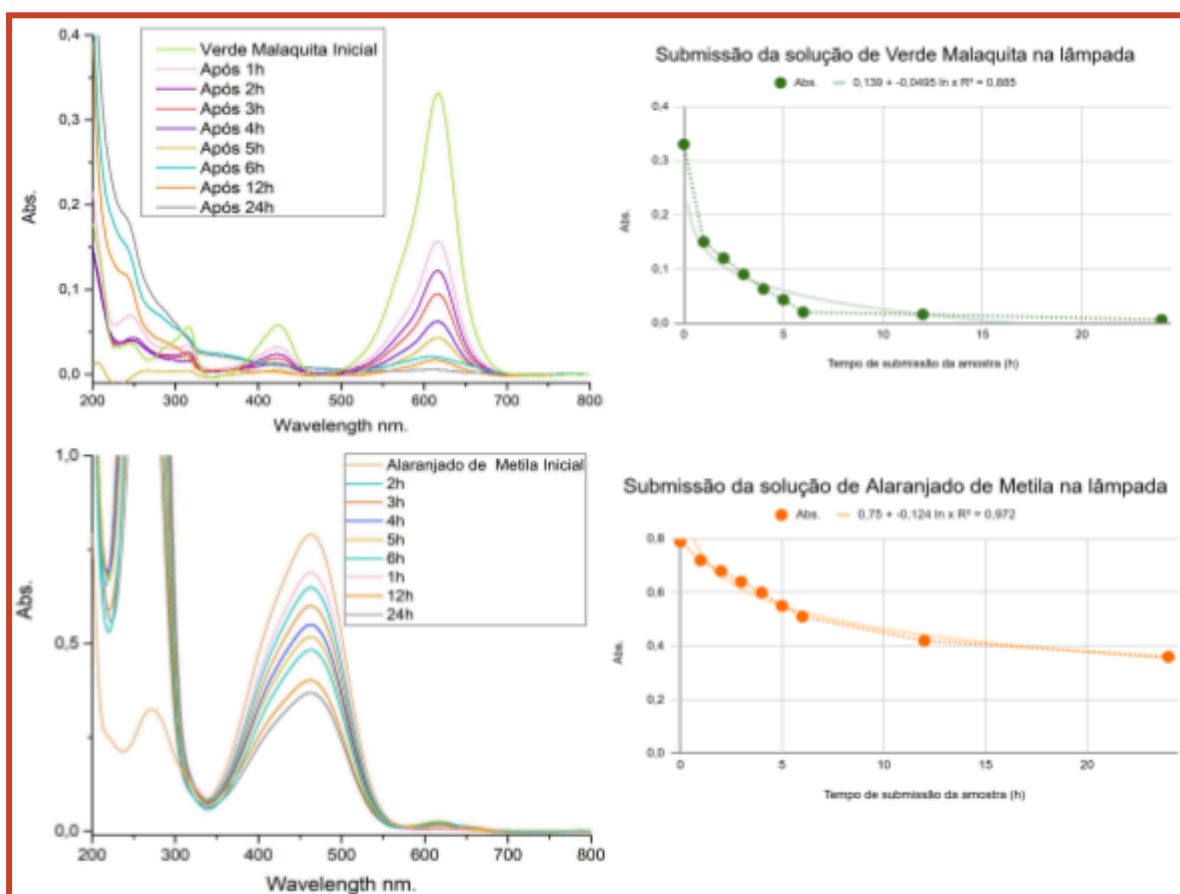
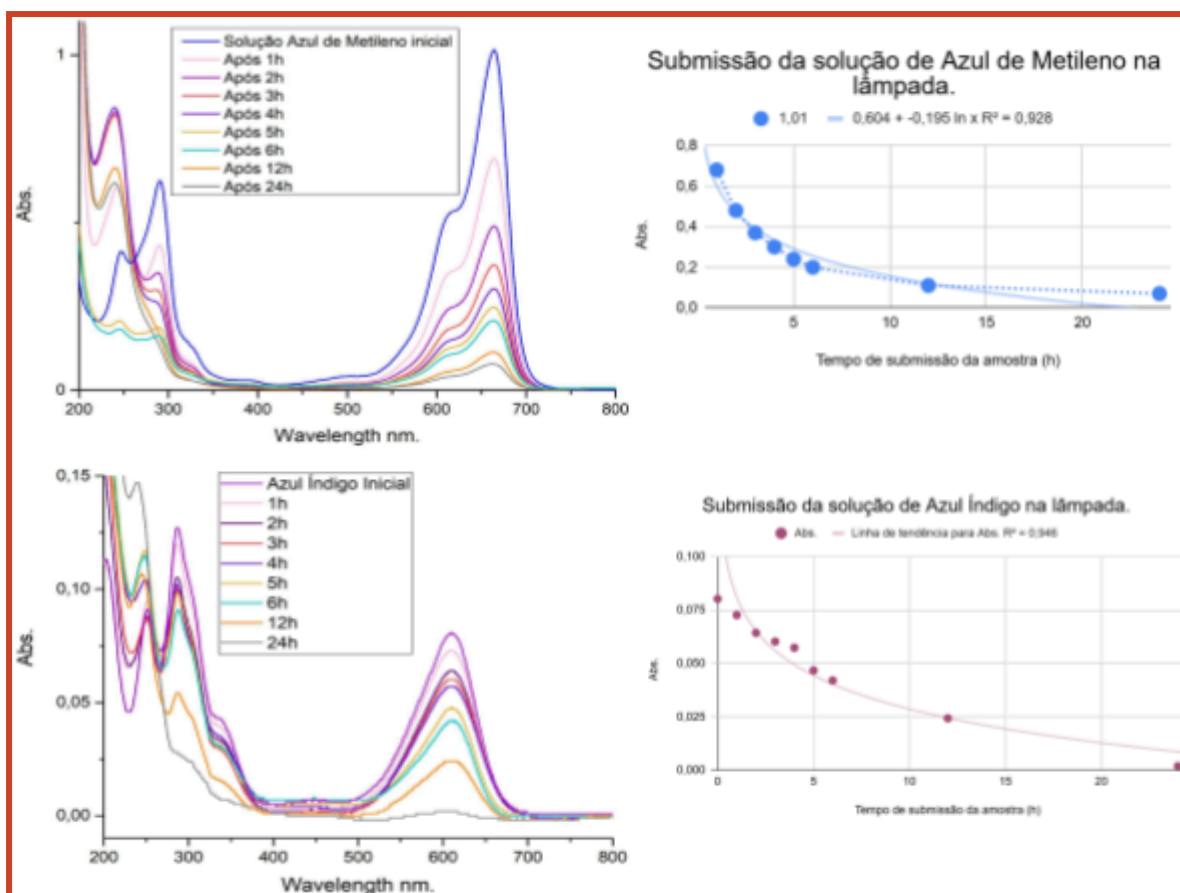


Figura 26. Fotos tiradas antes de iniciar a incidência da luz e depois do ciclo de 24h.



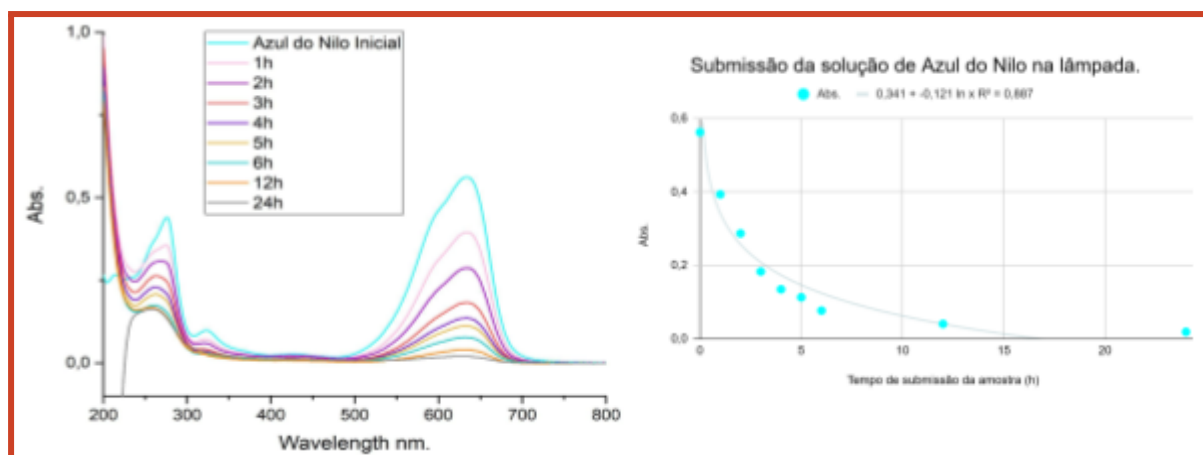


Figura 27. Espectros de UV-Vis dos corantes tirados a cada 1h até 24h.

2) Solução de MOF como Branco: consiste na submissão das MOFs escolhidas em 2 mL de água destilada e posterior incidência de luz; Figura 28. Não observou-se bandas significativas no visível, nos indicando que não houve fotodegradação das MOFs.

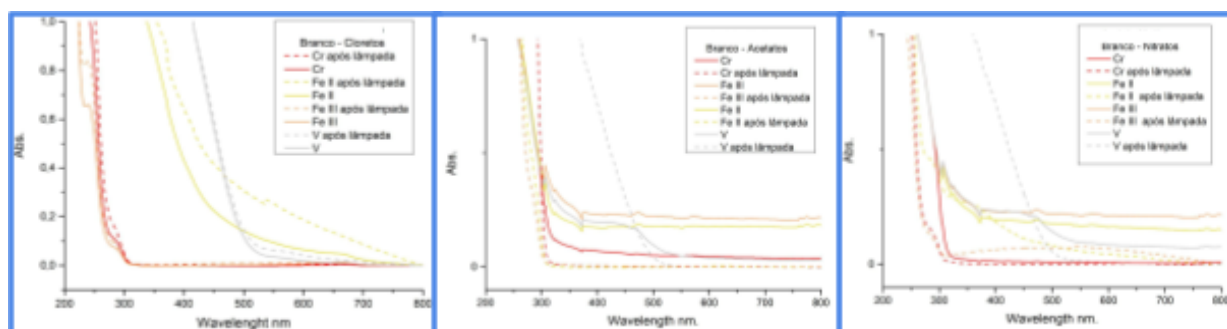


Figura 28. Espectros de UV-Vis das MOFs em água antes e depois de incidir a lâmpada

3) Solução de MOF com corante (sem fotocatalisador): consiste nas MOFs escolhidas com 2 mL de cada corante, separadamente, e posterior incidência de luz; Em cada comprimento de onda máximo especificado anteriormente foi obtido os valores de capacidade de adsorção de acordo com a Equação 1 e organizado em porcentagem no gráfico das Figuras 29, 30, 31, 32 e 33. Subtraindo adsorção final (depois da incidência da luz) da inicial (antes da incidência da luz) para cada metal e sal, tem-se o acréscimo de adsorção, presente nas Tabelas 15, 16, 17, 18 e 19.

Houve deslocamento de bandas do Fe II e V após a incidência da luz em alguns corantes. Vale ressaltar que o caso do vanádio é interessante no corante

Alaranjado de metila, já que ambas absorvências foram maiores do que a própria absorvência do corante.

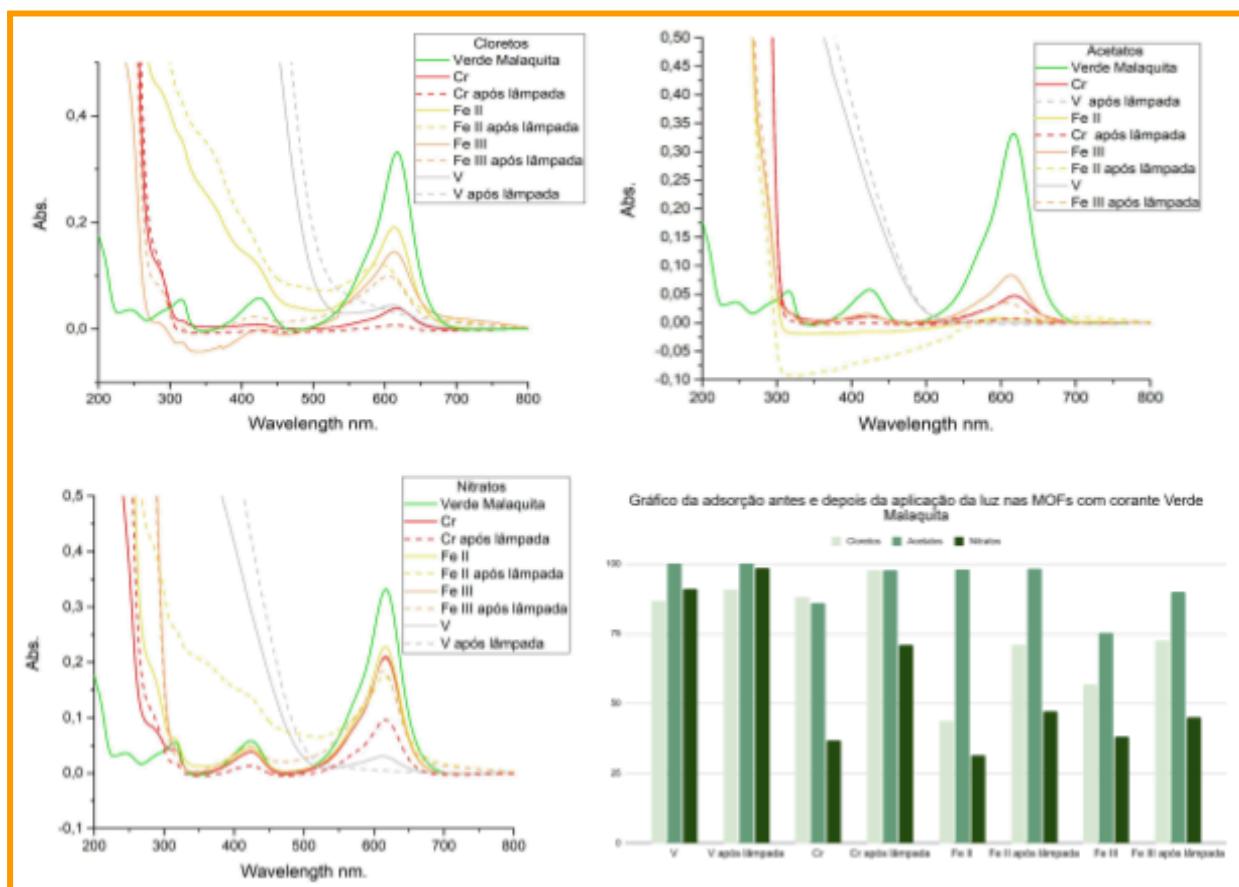


Figura 29. Espectros de UV-Vis das MOFs no corante Verde Malaquita antes e depois de incidir a lâmpada e tabela com seus respectivos valores de absorvência (separação física 1).

Tabela 15. Valores do acréscimo de adsorção das MOFs no corante Verde Malaquita antes e depois de incidir a lâmpada.

| (%Adsorção final - %Adsorção inicial) das MOFs no verde malaquita | | | | |
|---|--------|-------|--------|-----------|
| | | Antes | Depois | Acréscimo |
| Cloretos | V | 87 | 91 | 4 |
| | Cr | 88 | 98 | 10 |
| | Fe II | 44 | 71 | 27 |
| | Fe III | 57 | 73 | 16 |
| Acetatos | V | 100 | 101 | 1 |
| | Cr | 86 | 98 | 12 |
| | Fe II | 98 | 98 | 0 |
| | Fe III | 75 | 90 | 15 |
| Nitratos | V | 91 | 99 | 8 |
| | Cr | 37 | 71 | 34 |
| | Fe II | 31 | 47 | 16 |
| | Fe III | 38 | 45 | 7 |

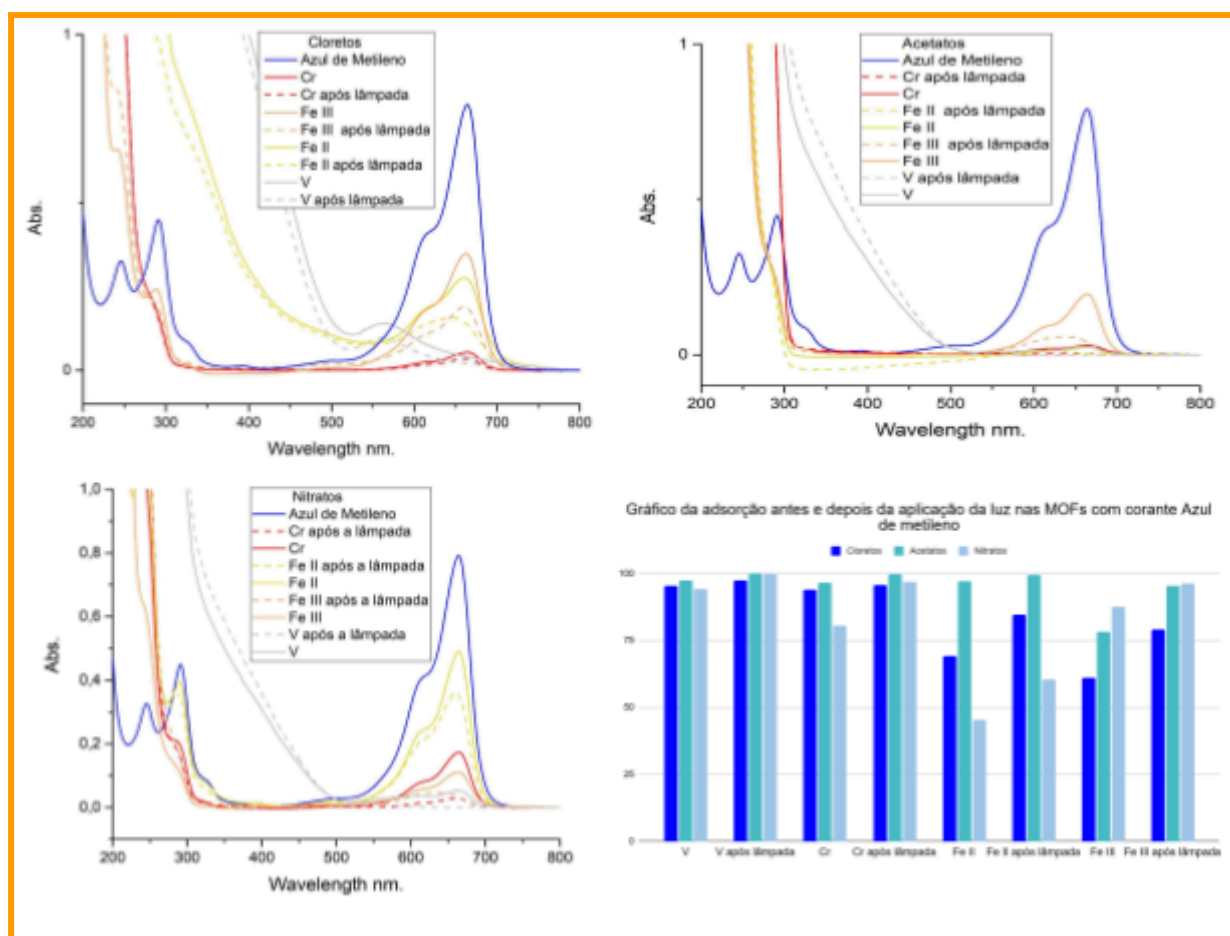


Figura 30. Espectros de UV-Vis das MOFs no corante Azul de Metileno antes e depois de incidir a lâmpada e tabela com seus respectivos valores de absorbância (separação física 1).

Figura 16. Valores do acréscimo de adsorção das MOFs no corante azul de metileno antes e depois de incidir a lâmpada.

| (%adsorção final - %adsorção inicial) das MOFs no azul de metileno | | | | |
|--|--------|-------|--------|-----------|
| | | Antes | Depois | Acréscimo |
| Cloretos | V | 95 | 97 | 2 |
| | Cr | 94 | 96 | 2 |
| | Fe II | 69 | 85 | 16 |
| | Fe III | 61 | 79 | 18 |
| Acetatos | V | 97 | 100 | 3 |
| | Cr | 97 | 100 | 3 |
| | Fe II | 97 | 100 | 3 |
| | Fe III | 78 | 95 | 17 |
| Nitratos | V | 94 | 100 | 6 |
| | Cr | 81 | 97 | 16 |
| | Fe II | 45 | 61 | 16 |
| | Fe III | 88 | 96 | 8 |

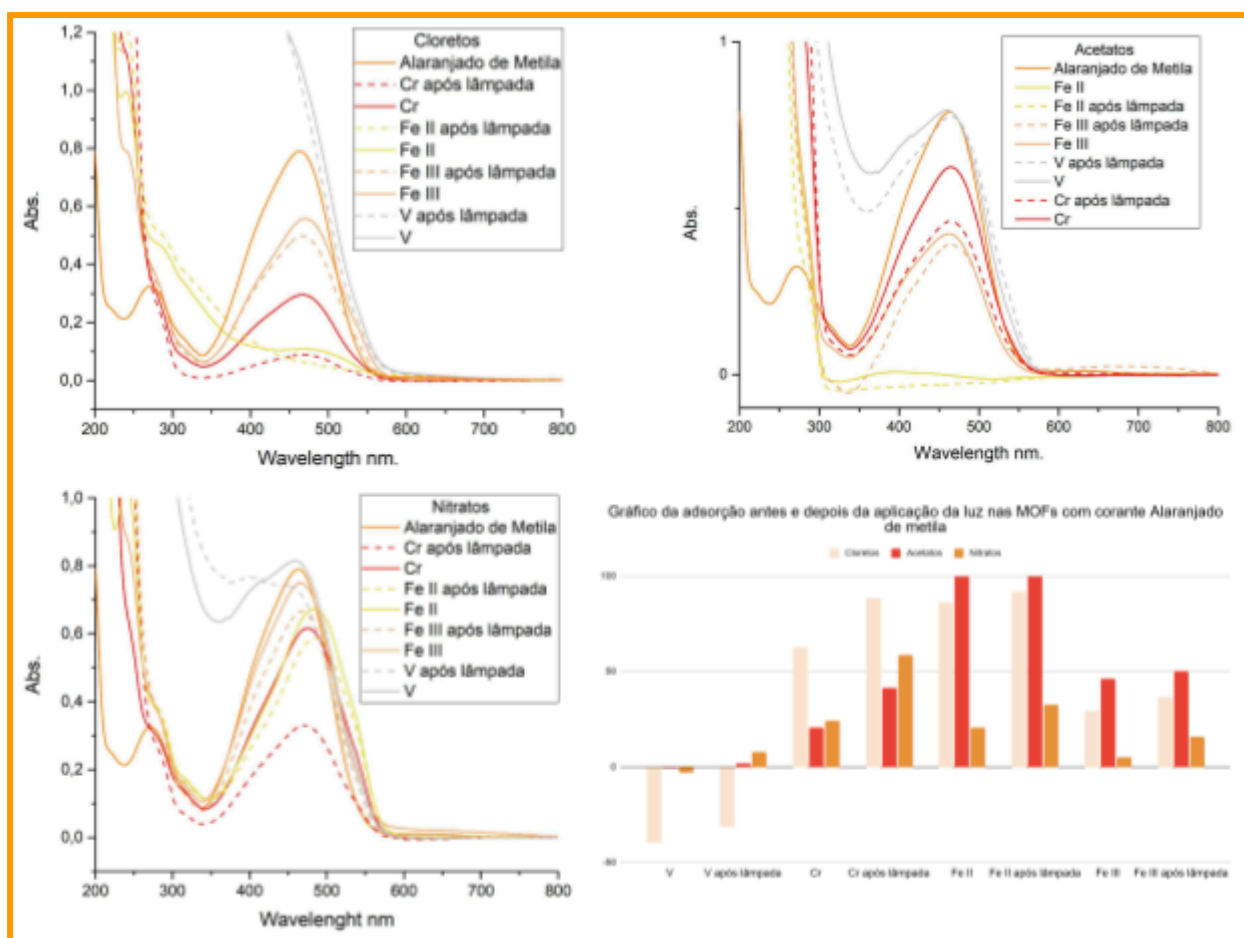


Figura 31. Espectros de UV-Vis das MOFs no corante Alaranjado de Metila antes e depois de incidir a lâmpada e tabela com seus respectivos valores de absorbância (separação física 1).

Figura 17. Valores do acréscimo de adsorção das MOFs no corante alaranjado de metila antes e depois de incidir a lâmpada.

| (%adsorção final - %adsorção inicial) das MOFs no alaranjado de metila | | | | |
|--|--------|-------|--------|-----------|
| | | Antes | Depois | Acréscimo |
| Cloratos | V | -40 | -31 | 9 |
| | Cr | 63 | 89 | 26 |
| | Fe II | 86 | 92 | 6 |
| | Fe III | 29 | 37 | 8 |
| Acetatos | V | -1 | 2 | 3 |
| | Cr | 21 | 42 | 21 |
| | Fe II | 103 | 103 | 0 |
| | Fe III | 46 | 50 | 4 |
| Nitratos | V | -3 | 8 | 11 |
| | Cr | 24 | 58 | 34 |
| | Fe II | 21 | 33 | 12 |
| | Fe III | 5 | 16 | 11 |

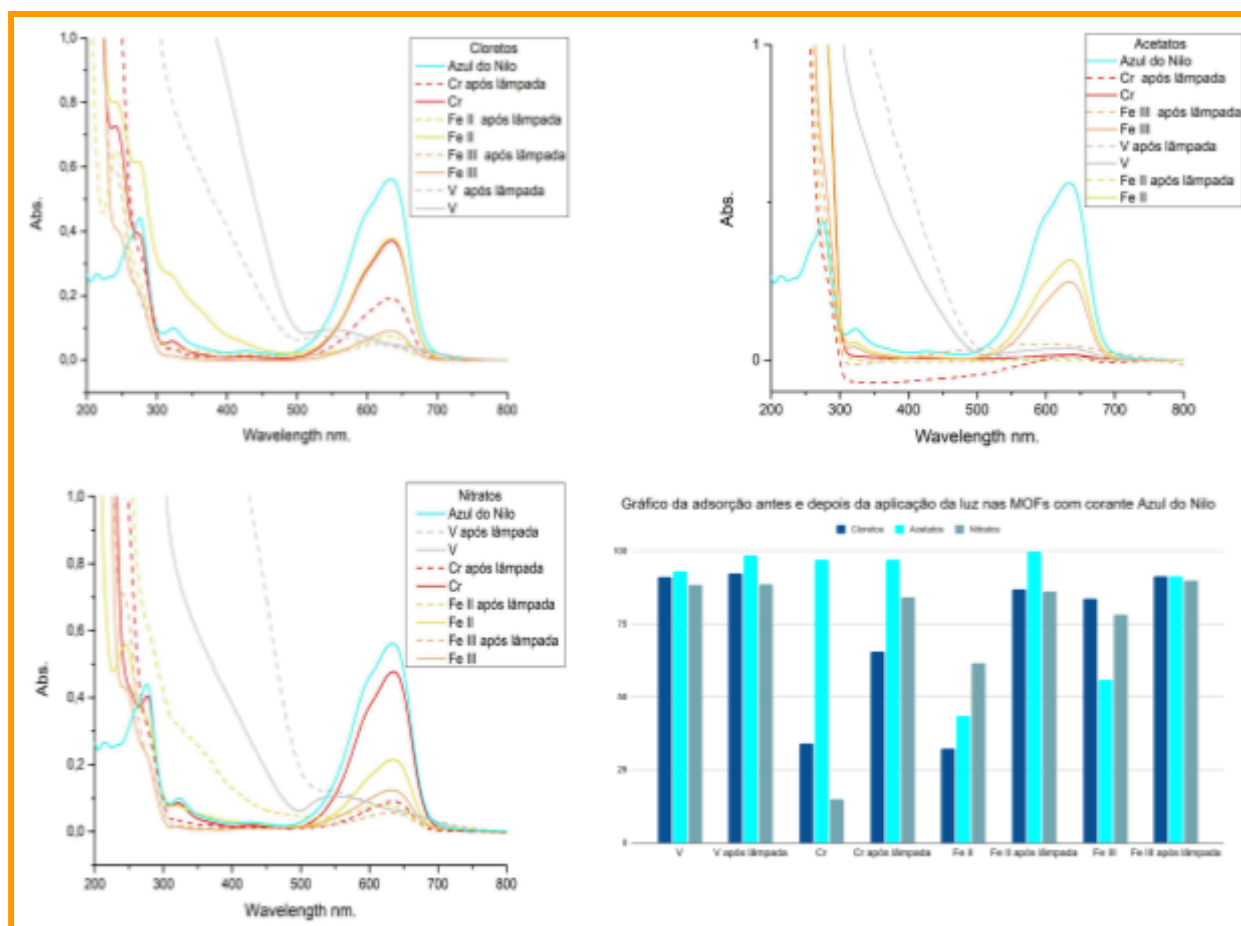


Figura 32. Espectros de UV-Vis das MOFs no corante Azul do Nilo antes e depois de incidir a lâmpada e tabela com seus respectivos valores de absorbância (separação física 1).

Figura 18. Valores do acréscimo de adsorção das MOFs no corante azul do Nilo antes e depois de incidir a lâmpada.

| (%adsorção final - %adsorção inicial) das MOFs no azul do Nilo | | | | |
|--|--------|-------|--------|-----------|
| | | Antes | Depois | Acréscimo |
| Cloretos | V | 91 | 93 | 2 |
| | Cr | 34 | 66 | 32 |
| | Fe II | 32 | 87 | 55 |
| | Fe III | 84 | 91 | 7 |
| Acetatos | V | 93 | 99 | 6 |
| | Cr | 97 | 97 | 0 |
| | Fe II | 44 | 100 | 56 |
| | Fe III | 56 | 78 | 22 |
| Nitratos | V | 89 | 89 | 0 |
| | Cr | 15 | 84 | 69 |
| | Fe II | 62 | 86 | 24 |
| | Fe III | 78 | 90 | 12 |

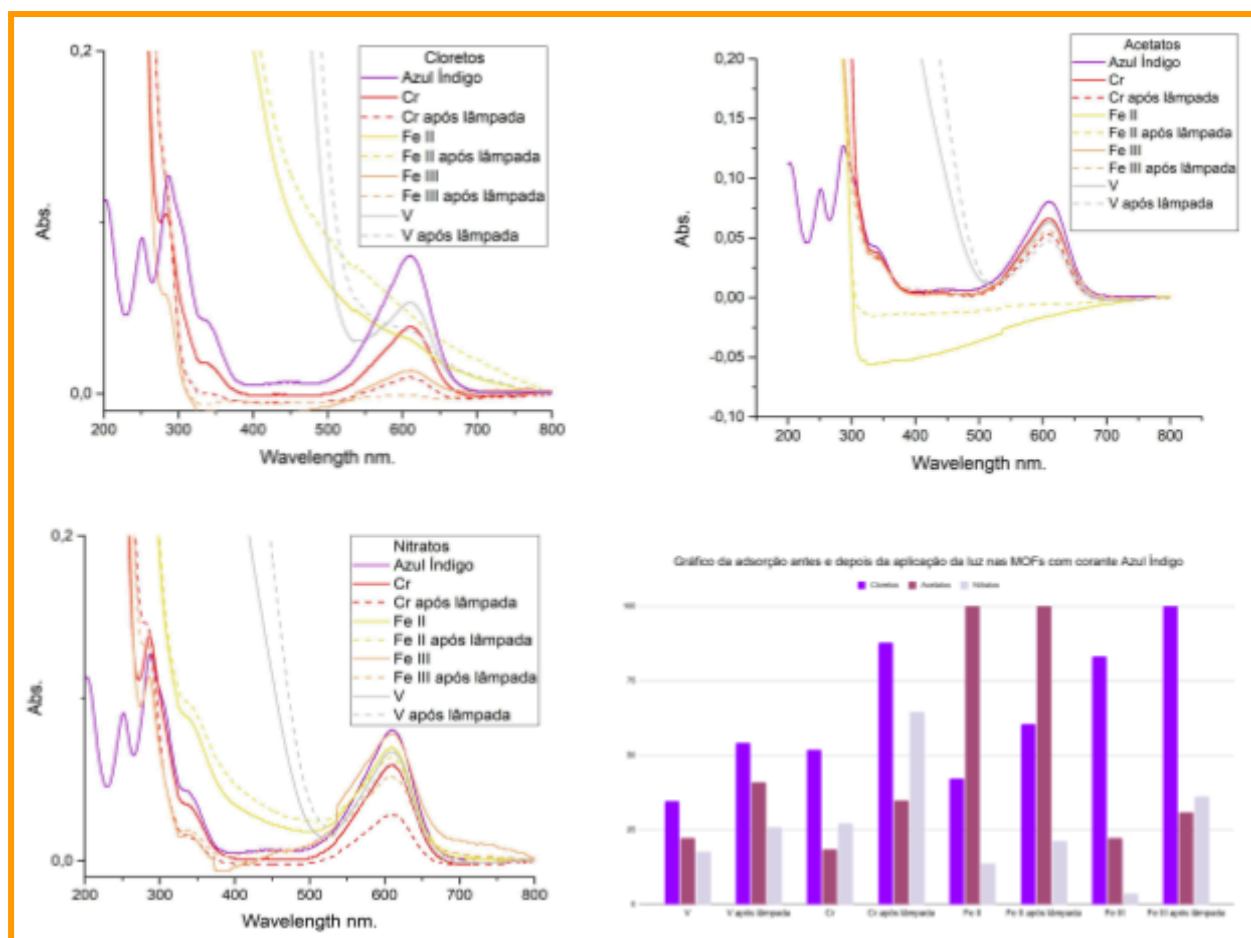


Figura 33. Espectros de UV-Vis das MOFs no corante Azul índigo antes e depois de incidir a lâmpada e tabela com seus respectivos valores de absorbância (separação física 1).

Figura 19. Valores do acréscimo de adsorção das MOFs no corante azul índigo antes e depois de incidir a lâmpada.

| (%adsorção final - %adsorção inicial) das MOFs no azul índigo | | | | |
|---|--------|-------|--------|-----------|
| | | Antes | Depois | Acréscimo |
| Cloretos | V | 35 | 54 | 19 |
| | Cr | 52 | 88 | 36 |
| | Fe II | 42 | 60 | 18 |
| | Fe III | 83 | 101 | 18 |
| Acetatos | V | 22 | 41 | 19 |
| | Cr | 19 | 35 | 16 |
| | Fe II | 106 | 118 | 12 |
| | Fe III | 22 | 31 | 9 |
| Nitratos | V | 18 | 26 | 8 |
| | Cr | 27 | 64 | 37 |
| | Fe II | 14 | 21 | 7 |
| | Fe III | 4 | 36 | 32 |

Reunindo e organizando os valores para o Fe (III) do sal de acetatos das tabelas das Figuras anteriores obtém-se o gráfico da Figura 34. Foi escolhido especificamente essa MOF por apresentar taxa intermediária de acréscimo dentre todas.

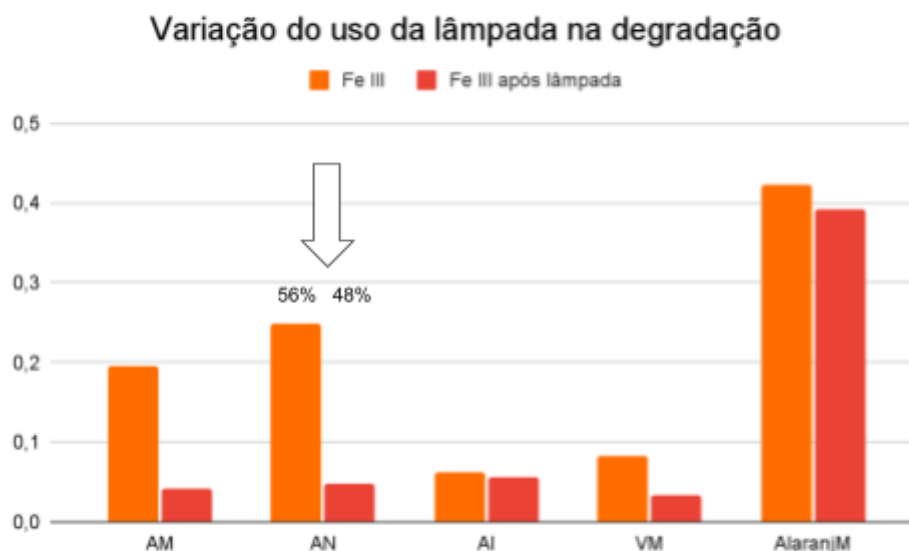


Figura 34. Gráfico feito com valores de absorbância do corante Azul do Nilo para o Fe III do sal de acetato.

Nele é possível verificar que, para o corante Azul do Nilo, esses resultados foram menos efetivos ou seja, teve menor variação na absorbância. Houve 56% de adsorção dessa MOF antes da aplicação de luz e depois da incidência da luz 48%. Assim, esse corante foi escolhido para observar a influência do fotocatalisador na próxima etapa.

Depois da primeira separação física, houve a incidência de luz no sólido (MOF), adição de água destilada e uma segunda separação física. Nesta última etapa, retirou espectro UV-Vis do sobrenadante de cada MOF; Figura 35. Neles, é observável a diminuição em absorbância das respectivas bandas de todos os corantes ($\lambda_{\text{máx}}$).

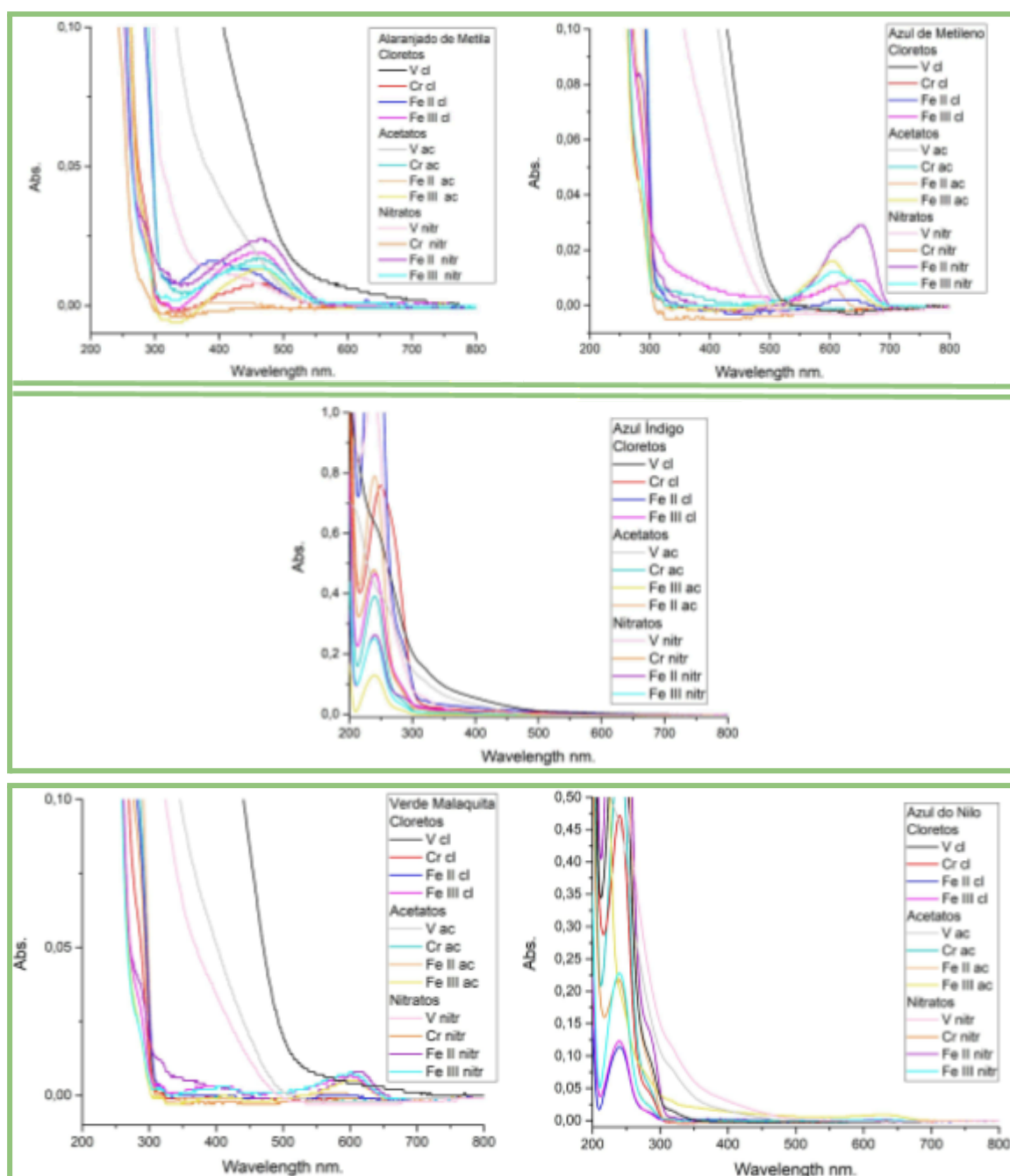
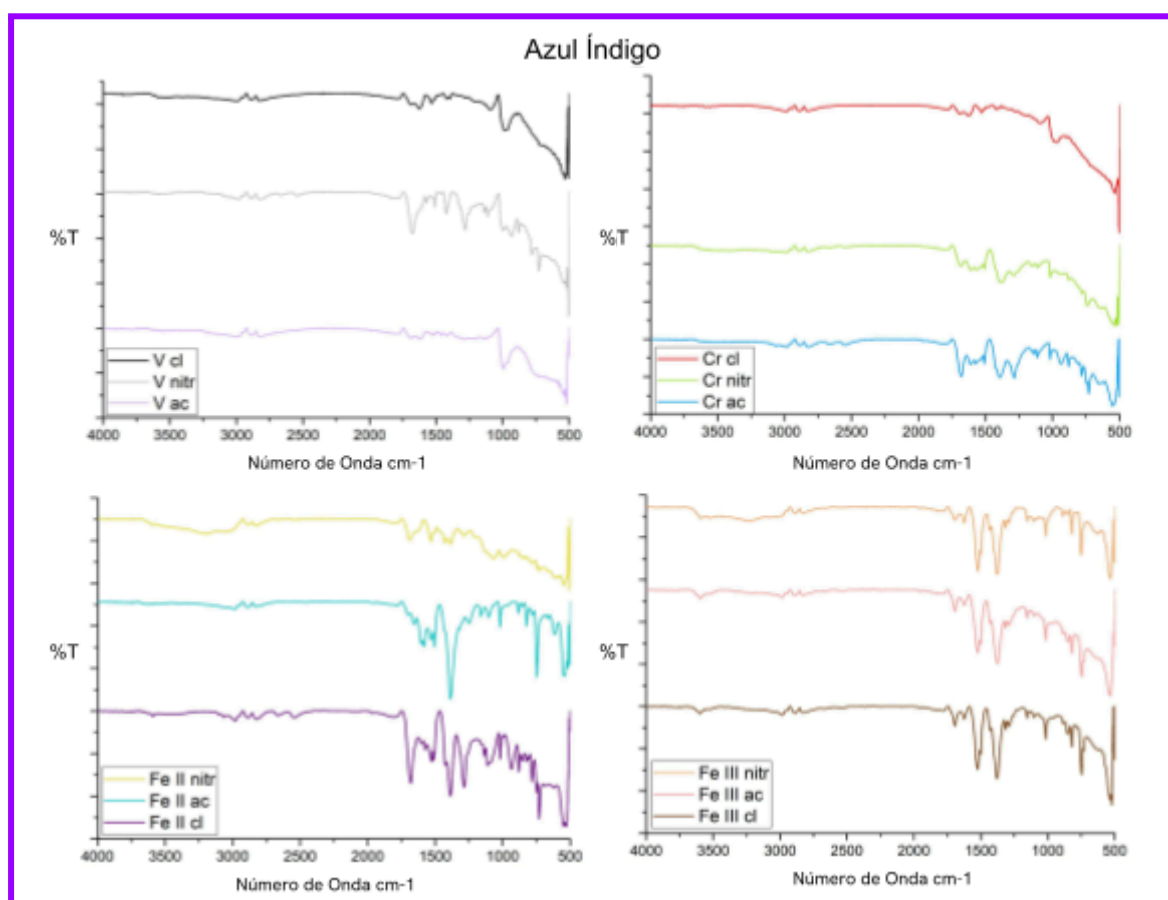
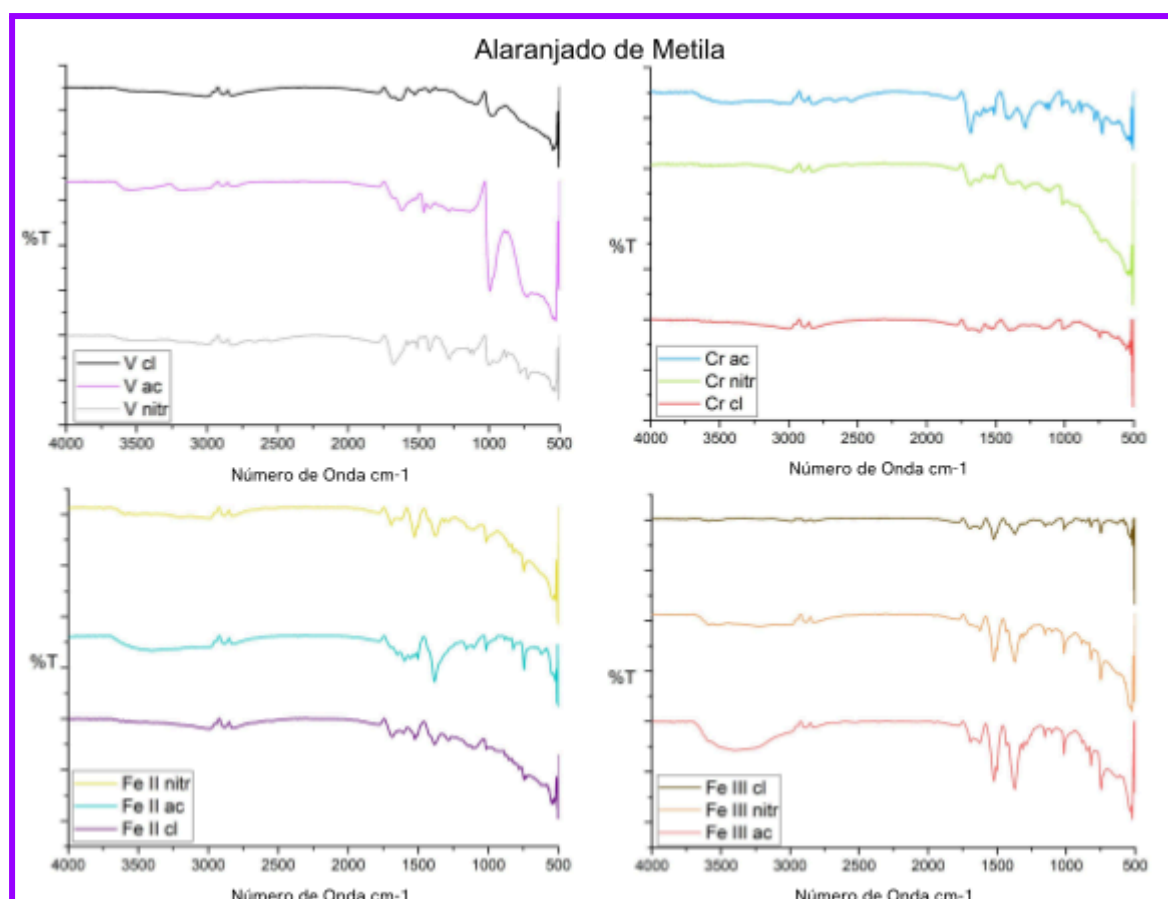
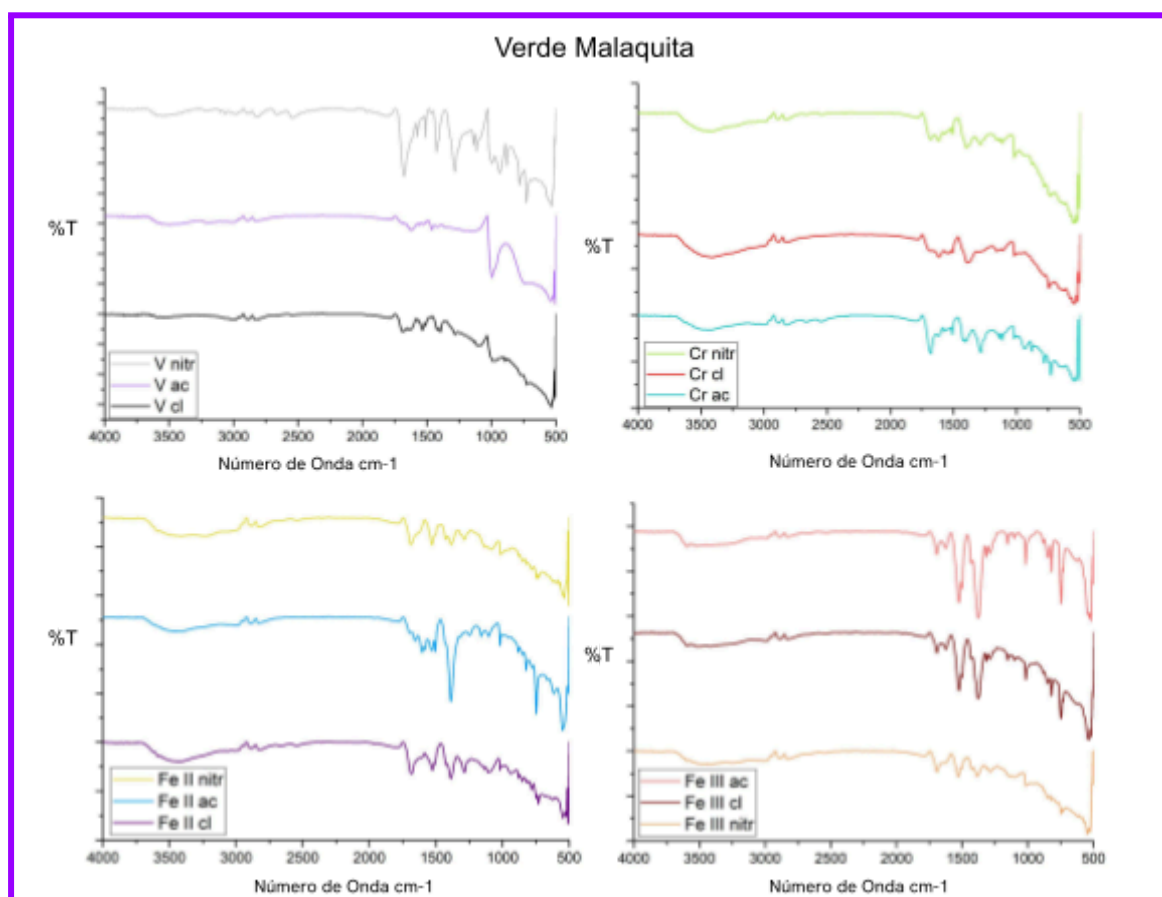
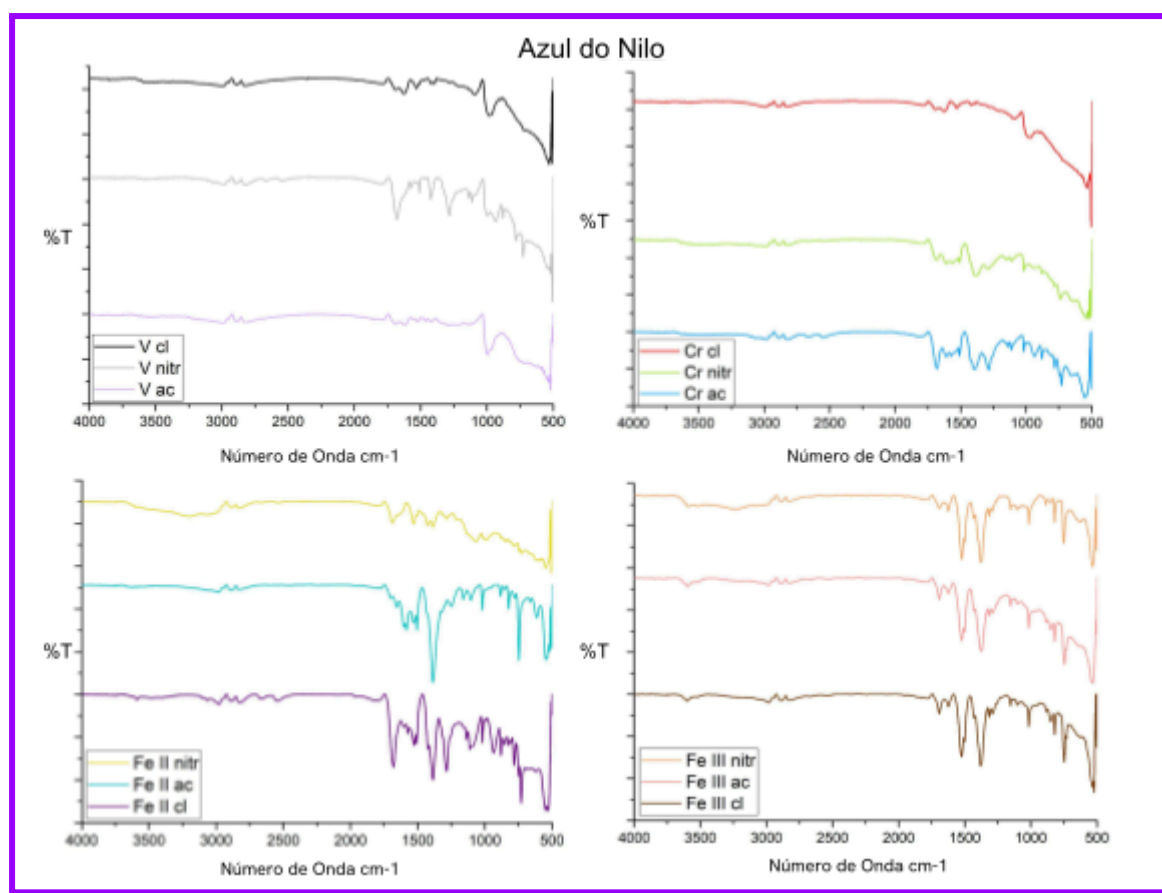


Figura 35. Espectros de UV-Vis da solução sobrenadante das MOFs após a segunda separação física.

Os espectros FTIR dos sólidos obtidos sem fotocatalisador estão presentes na Figura 36. Os espectros são semelhantes aos das MOFs (Figura 17), porém com a presença de bandas correspondentes aos corantes. Em 750 cm^{-1} corresponde ao grupos C-S; 1650 cm^{-1} ligação C=N, C-O ou C=C aromáticos; em 3500 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação N-H; 1450 cm^{-1} referente ao grupo N=N (azo); 1130 cm^{-1} referente ao S=O.





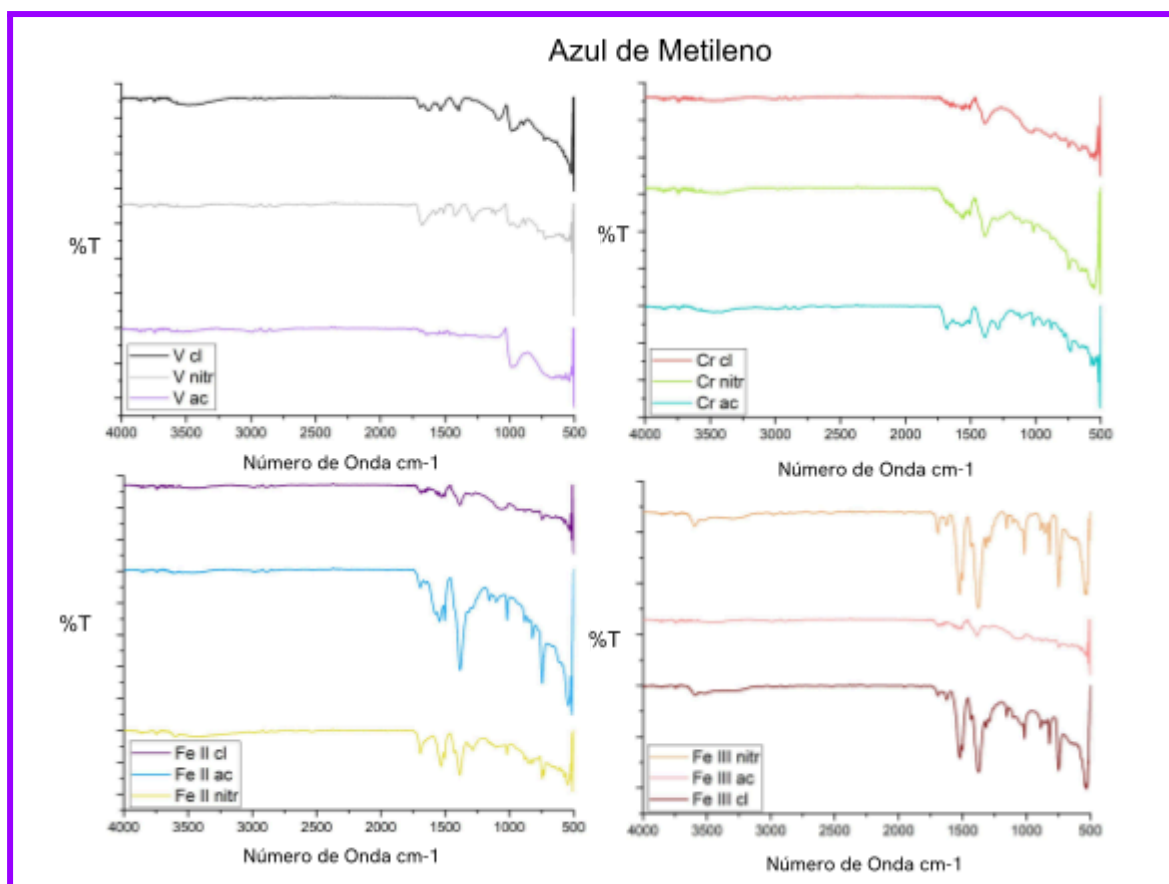


Figura 36. Espectro infravermelho das MOFs da solução com corante (sem fotocatalisador).

4) Solução da MOF de Fe (III) do sal de acetato com corante e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (com fotocatalisador).

Observando o gráfico presente na Figura 37, houve aumento significativo de adsorção após a síntese do compósito em relação à MOF apenas. Do mesmo modo, com a presença do fotocatalisador a adsorção atingiu 95%, demonstrando alto impacto na capacidade adsortiva, possível se ser notada nas fotos tiradas antes e depois da lâmpada. No espectro UV da mesma figura, é possível ver que as bandas referentes ao corante diminuíram drasticamente, enquanto que a banda característica do fotocatalisador apareceu.

Segundo a literatura, em 445 nm ocorre transferência de carga metal-ligante (MLCT) e em 262 nm absorção do ligante (LC) do complexo de rutênio, assim, fica clara a formação efetiva do complexo com a MOF e sua incrível capacidade de fotodegradação do corante.

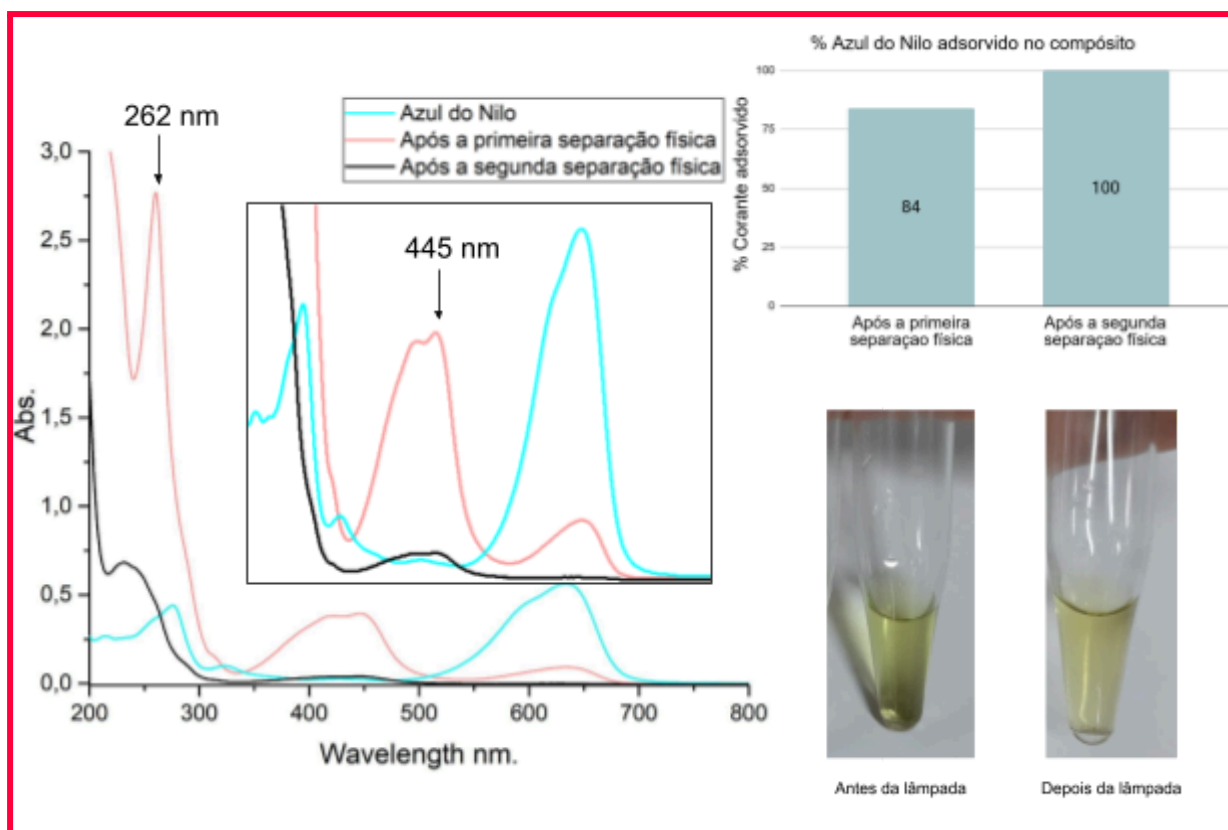


Figura 37. Espectros de UV-Vis da solução da MOF de Fe (III) do sal de acetato com corante e $[\text{Ru}(\text{phen})_3]\text{Cl}_2$ (com fotocatalisador) no corante Azul do Nilo antes e depois de incidir a lâmpada, com fotos e gráfico de porcentagem de adsorção.

A Figura 38 apresenta o espectro FTIR obtido do composto e da MOF individual de Fe (III) para comparação.

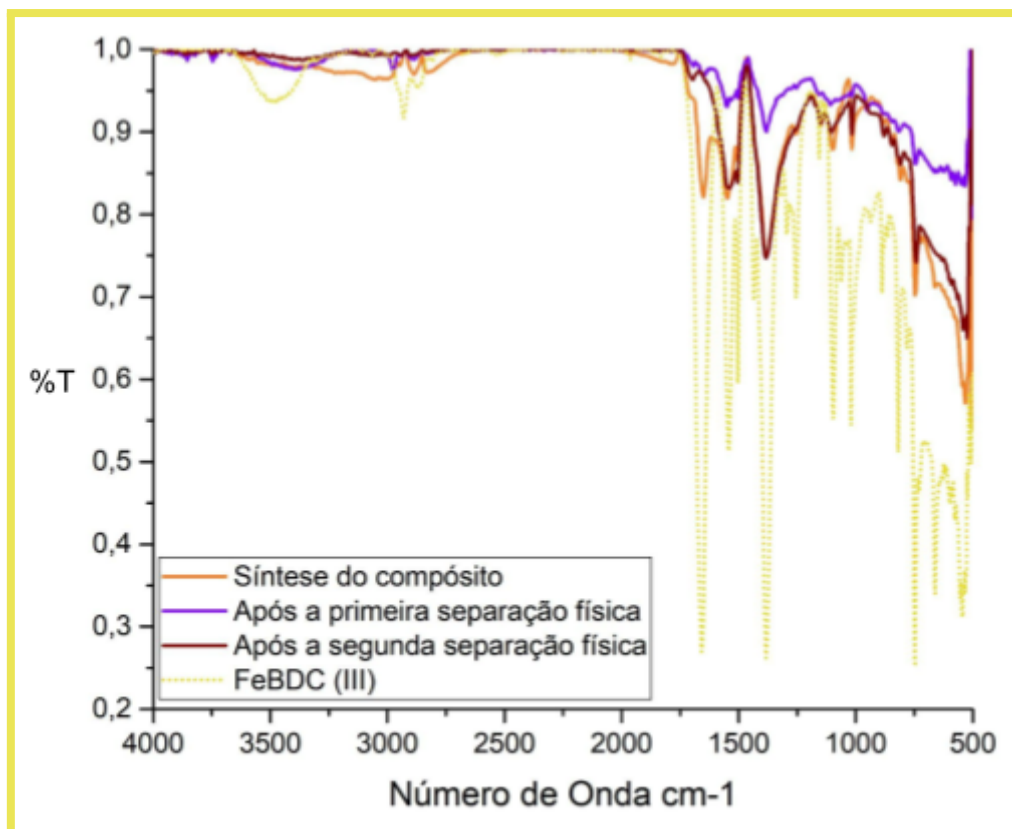


Figura 38. Espectro infravermelho do composto em comparação com a MOF individual do Fe (III) e após a primeira e segunda separação física.

O espectro analisado apresenta diversas bandas características associadas às ligações químicas no complexo. A banda em 2935 cm^{-1} é atribuída ao estiramento O-H de grupos quelatos, indicando que essa vibração está presente apenas na estrutura da MOF, o que confirma a quelatização do complexo de rutênio nos oxigênios livres.

A absorção em 531 cm^{-1} está relacionada ao estiramento Ru-N, enquanto as bandas em 1436 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato (COO^-).

Bandas em torno de 595 cm^{-1} correspondem aos estiramentos M-O, confirmando a interação do metal com oxigênios da estrutura. Além disso, a banda em 1256 cm^{-1} é associada ao estiramento C-N de grupos aromáticos, e a absorção em 1550 cm^{-1} está relacionada ao estiramento C=N. Esses dados reforçam a caracterização estrutural do complexo e suas interações.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Com base nas análises abrangentes realizadas, foi comprovado que a formação de estruturas metalorgânicas (MOFs) é viável utilizando ácido tereftálico recuperado de garrafas de polietileno tereftalato (PET). Na primeira etapa, a obtenção do ácido tereftálico mostrou-se eficiente, sem contaminação por subprodutos ou resquícios de etilenoglicol provenientes do PET, o que reforça a eficácia do método aplicado.

Houve também a obtenção efetiva das MOFs e essa conclusão foi fundamentada em diversas técnicas analíticas, destacando-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), que evidenciou a morfologia característica e o grau de cristalinidade esperado para esses materiais. As imagens obtidas apresentaram medições precisas das dimensões das partículas, corroborando os dados da literatura para diferentes íons metálicos e ligantes. Além disso, a obtenção das MOFs a partir de sais de metais nos formatos de íons cloretos e acetatos apresentou congruência nos resultados caracterizados, demonstrando estabilidade estrutural, mesmo em sólidos parcialmente cristalinos devido à rapidez do método de síntese adotado.

Adicionalmente, os resultados obtidos por difração de raios-X em pó e espectroscopia de infravermelho (FTIR) confirmaram a formação de redes tridimensionais típicas das MOFs. A eficácia adsortiva das estruturas sintetizadas foi demonstrada pela retenção elevada de corantes como azul de metileno, azul do Nilo e verde malaquita, com eficiências superiores a 75% para MOFs contendo metais como vanádio, cromo, ferro (II) e ferro (III). Essa alta capacidade adsortiva pode ser atribuída à natureza dicatiônica dos metais, que, ao se ligarem a três quelatos bidentados, conferem carga aniônica à estrutura. Isso promove uma interação eficaz com corantes catiônicos, enquanto corantes aniônicos, como o alaranjado de metila, apresentaram menor capacidade adsortiva, e moléculas neutras, como o azul índigo, demonstraram adsorção intermediária.

Por fim, a aplicação das MOFs em processos de fotodegradação ressaltou seu potencial ambiental, especialmente na degradação de substâncias orgânicas, como corantes, com o auxílio de fotocatalisadores. Esses resultados evidenciam a viabilidade de integrar a reciclagem de materiais plásticos com a síntese de compósitos funcionalizados, alinhando-se aos princípios da química verde. Assim,

as MOFs reafirmam seu papel como ferramentas promissoras no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ambientalmente responsáveis.

6. REFERÊNCIAS

- [1] ZANONI, Maria V. Boldrin; YAMANAKA, Hideko. Corantes: caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2016. 347 p.
- [2] Serviço Geológico do Brasil. Poluição da Água. Disponível em: <https://www.sgb.gov.br/>. Acesso em: 03 fev. 2024
- [3] Saptarshi Roy, Jnyanashree Darabdhara, Md. Ahmaruzzaman, Recent advances of Copper- BTC metal-organic frameworks for efficient degradation of organic dye-polluted wastewater: Synthesis, mechanistic insights and future outlook, Journal of Hazardous Materials Letters, Volume 5, 2024, 100094, ISSN 2666-9110, <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100094>.
- [4] DALLAGO, Rogério Marcos; SMANIOTTO, Alessandra; OLIVEIRA, Luiz Carlos Alves de. RESÍDUOS SÓLIDOS DE CURTUMES COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE CORANTES EM MEIO AQUOSO. Química Nova, [Si], v. 28, n. 3, p. 433-437, fev. 2005.
- [5] YAGHI, Omar M.; KALMUTZKI, Markus J.; DIERCKS, Christian S.. Introduction to Reticular Chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks. Weinheim, Germany: Wiley-Vch, 2019. 12 v.
- [6] H. J. Buser, A. Ludi, D. Schwarzenbach, and W. Petter, "The Crystal Structure of Prussian Blue: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$," Inorg. Chem., vol. 16, no. 11, pp. 2704–2710, 1977, doi: 10.1021/ic50177a008.
- [7] O. M. Yaghi, H. Li, and T. L. Groy, "Construction of porous solids from hydrogen-bonded metalcomplexes of 1,3,5-benzenetricarboxylic acid," J. Am. Chem. Soc., vol. 118, no. 38, pp. 9096–9101, 1996, doi: 10.1021/ja960746q.
- [8] M. Eddaoudi et al., "Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanentmicroporosity," Top. Catal., vol. 9, no. 1–2, pp. 105–111, 1999, doi: 10.1023/a:1019110622091
- [9] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, "Reticular synthesis andthe design of new materials," Nature, vol. 423, no. 6941, pp. 705–714, 2003, doi:10.1038/nature01650.

- [10] H. Koyama and Y. Saito, "The Crystal Structure of Zinc Oxyacetate, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$," Bull.Chem. Soc. Jpn., vol. 27, no. 2, pp. 112–114, 1954, doi: 10.1246/bcsj.27.112
- [11] J. J. Rankin, "X-Ray Evidence for Metal-to-Metal Bonds in Cupric and Chromous Acetate," vol. 111, pp. 36–37, 1953.
- [12] S. Kitagawa and K. Uemura, "Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds," Chem. Soc. Rev., vol. 34, no. 2, pp. 109–119, 2005, doi: 10.1039/b313997m.
- [13] G. Férey and C. Serre, "Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: Facts, analyses, rules and consequences," Chem. Soc. Rev., vol. 38, no. 5, pp. 1380–1399, 2009, doi:10.1039/b804302g.
- [14] BATTEN, Stuart R.; CHAMPNESS, Neil R.; CHEN, Xiao-Ming; GARCIA-MARTINEZ, Javier; KITAGAWA, Susumu; ÖHRSTRÖM, Lars; O'KEEFFE, Michael; SUH, Myunghyun Paik; REEDIJK, Jan. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure And Applied Chemistry, [S.L.], v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 29 jul. 2013. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.1351/pac-rec-12-11-20>.
- [15] Saptarshi Roy, Jnyanashree Darabdhara, Md. Ahmaruzzaman, Recent advances of Copper- BTC metal-organic frameworks for efficient degradation of organic dye-polluted wastewater: Synthesis, mechanistic insights and future outlook, Journal of Hazardous Materials Letters, Volume 5, 2024, 100094, ISSN 2666-9110, <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100094>.
- [16] SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A.. Solid State Chemistry: an introduction. 3. ed. Boca Raton, FL 33487, Estados Unidos: Taylor & Francis Group, 2005.
- [17] Semanur Sağlam, Feride N. Türk, Hasan Arslanoğlu, Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 11, Issue 5, 2023, 110568, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110568>.
- [18] Wenguang Huang, Wentao Zhang, Guantongyi Chen, Yun Chen, Jun Ma, Dawei Huang, Qinzhen Zhao, Bingdang Wu, Visible light-driven oxidation of non-native substrate by laccase attached on Ru-based metal-organic frameworks, Journal of Environmental Sciences, Volume 137, 2024, Pages 741-753, ISSN 1001-0742, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.02.047>.

- [19] ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia A. S.; PAOLI, Marco-A. de. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Instituto de Química, Unicamp, v. 19, n. 2, p. 121-132, jan. 2009.
- [20] C. A. Harper and E. M. Petrie, *Plastics Materials and Processes*,. 2003. doi: 10.1002/0471459216
- [21] G. E. Walsh, L. H. Bahner, and W. B. Horning, "Toxicity of textile mill effluents to freshwater and estuarine algae, crustaceans and fishes," *Environ. Pollution. Ser. A, Ecol. Biol.*, vol. 21, no. 3, pp. 169–179, 1980, doi: 10.1016/0143-1471(80)90161-0.
- [22] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. Ferreira Batista, and C. Da Cruz Silveira, "'Greenchemistry' - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa," *Quim. Nova*, vol. 26, no. 1, pp. 123–129, 2003, doi: 10.1590/S0100-40422003000100020
- [23] CLARINDO DE SIQUEIRA, Edmilson; DOBOSZEWSKI, Bogdan. OBTENÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A PARTIR DA RECICLAGEM E REUTILIZAÇÃO. Iniciação científica. Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco. 2023.
- [24] BRITO NETO, João Mario. Estudo da Avaliação do Ciclo de Vida na Produção dos Compostos Híbridos Metal-Orgânicos [MIL-101(Cr), MIL53(Al) e UiO-66(Zr)]. 2022. 88 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharel em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.
- [25] SANTOS, Reginaldo da Silva; JANNUZZI, Sergio Augusto Venturinelli; FORMIGA, André Luiz B.. ACETATOS HOMO E HETEROTRINUCLEARES DE FERRO: UM EXPERIMENTO PARA O LABORATÓRIO DE QUÍMICA DE COORDENAÇÃO. *Química Nova*, Campinas, São Paulo, Brasil, v. 33, n. 8, p. 1815-1820, ago. 2010
- [26] Alqadami AA, Naushad M, Alothman ZA, Ahamad T. Adsorptive performance of MOF nanocomposite for methylene blue and malachite green dyes: Kinetics, isotherm and mechanism. *J Environ Manage*. 2018 Oct 1;223:29-36. doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.090. Epub 2018 Jun 7. PMID: 29885562.
- [27] Saptarshi Roy, Jnyanashree Darabdhara, Md. Ahmaruzzaman, Recent advances of Copper- BTC metal-organic frameworks for efficient degradation of organic dye-polluted wastewater: Synthesis, mechanistic insights and future outlook, *Journal*

of Hazardous Materials Letters, Volume 5, 2024, 100094, ISSN 2666-9110, <https://doi.org/10.1016/j.hazl.2023.100094>.

[28] Wenguang Huang, Wentao Zhang, Guantongyi Chen, Yun Chen, Jun Ma, Dawei Huang, Qinzhen Zhao, Bingdang Wu, Visible light-driven oxidation of non-native substrate by laccase attached on Ru-based metal-organic frameworks, Journal of Environmental Sciences, Volume 137, 2024, Pages 741-753, ISSN 1001-0742, <https://doi.org/10.1016/j.jes.2023.02.047>.

[29] PAULA, Leonardo Ferreira de. Obtenção e caracterização de fotocatalisadores baseados nos óxidos de Ti(IV) e W(VI). 2018. 106 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutor em Química, Química Inorgânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia - Mg, 2018.

[30] T.YAMAZAKI et. al. (Japão). Instituição Nacional de Ciência e Tecnologia Industrial Avançada (Aist) (org.). Spectral Database for Organic Compounds, SDBS. Disponível em: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi. Acesso em: 07 nov. 2023.

[31] LECLERC, Hervé; DEVIC, Thomas; DEVAUTOUR-VINOT, Sabine; BAZIN, Philippe; AUDEBRAND, Nathalie; FÉREY, Gérard; DATURI, Marco; VIMONT, Alexandre; CLET, Guillaume. Influence of the Oxidation State of the Metal Center on the Flexibility and Adsorption Properties of a Porous Metal Organic Framework: mil-47(v). The Journal Of Physical Chemistry C, [S.L.], v. 115, n. 40, p. 19828-19840, 15 set. 2011. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp206655y>.

[32] EL-SAYED, El-Sayed M.; YUAN, Daqiang. Waste to MOFs: sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added mof synthesis and applications. Green Chemistry, [S.L.], v. 22, n. 13, p. 4082-4104, 2020. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/d0gc00353k>.

[33] FIROOZI, Maryam; RAFIEE, Zahra. Mn-1,4-BDC MOF based a COF for ultrafast and simultaneous removal of cationic dyes. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, [S.L.], v. 18, p. 100755, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100755>.

[34] JOSEPH, Jessy; IFTEKHAR, Sidra; SRIVASTAVA, Varsha; FALLAH, Zari; ZARE, Ehsan Nazarzadeh; SILLANPÄÄ, Mika. Iron-based metal-organic framework: synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight

into framework integrity. *Chemosphere*, [S.L.], v. 284, p. 131171, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131171>.

[35] Ahsan, M. A., Fernandez-Delgado, O., Deemer, E., Wang, H., El-Gendy, A. A., Curry, M. L., & Noveron, J. C. (2019). Carbonization of Co-BDC MOF results in magnetic C@Co nanoparticles that catalyze the reduction of methyl orange and 4-nitrophenol in water. *Journal of Molecular Liquids*, 111059. doi:10.1016/j.molliq.2019.111059

[36] AHSAN, Md. Ariful; JABBARI, Vahid; IMAM, Muhammad A.; CASTRO, Edison; KIM, Hoejin; CURRY, Michael L.; VALLES-ROSALES, Delia J.; NOVERON, Juan C.. Nanoscale nickel metal organic framework decorated over graphene oxide and carbon nanotubes for water remediation. *Science Of The Total Environment*, [S.L.], v. 698, p. 134214, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134214>.

[37] NAYAK, Abhishek; VIEGAS, Shanon; DASARI, Harshini; SUNDARABAL, Nethaji. Cu-BDC and Cu₂O Derived from Cu-BDC for the Removal and Oxidation of Asphaltenes: a comparative study. *Acs Omega*, [S.L.], v. 7, n. 39, p. 34966-34973, 20 set. 2022. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.2c03574>.

[38] DAU, Phuong V.; COHEN, Seth M.. A Bifunctional, Site-Isolated Metal–Organic Framework-Based Tandem Catalyst. *Inorganic Chemistry*, [S.L.], v. 54, n. 7, p. 3134-3138, 18 mar. 2015. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic502316v>.

[39] Salmon Landi, Iran Rocha Segundo, Elisabete Freitas, Mikhail Vasilevskiy, Joaquim Carneiro, Carlos José Tavares, Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements, *Solid State Communications*, Volume 341, 2022, 114573, ISSN 0038-1098, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2021.114573>.

[40] PINATTI, Ivo Mateus. “Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do CaTiO₃ puro e dopado com Samário e sua caracterização óptica e morfológica”. 2014. 103 f. Monografia (Especialização) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - Sp, 2014.

[41] MANDUCA, Bruno. Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatalise heterogênea. 2018. 79 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Pós-Graduação do Iq-Usp, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.