



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REDES METALORGÂNICAS CONTENDO CENTROS METÁLICOS DE COBRE
E FERRO FUNCIONALIZADAS PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS**

Recife
2024

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REDES METALORGÂNICAS CONTENDO CENTROS METÁLICOS DE COBRE
E FERRO FUNCIONALIZADAS PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientadores: Prof. Dr. Marcelo Navarro
Profa. Dra. Giovanna Machado
Dr. Denilson de Vasconcelos Freitas

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Souza, Brenand Anjos Dos Santos.

Redes metalorgânicas contendo centros metálicos de cobre e ferro funcionalizadas para fotodegradação de corantes orgânicos / Brenand Anjos Dos Santos Souza. - Recife, 2024.

130f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

Orientação: Marcelo Navarro.

Coorientação: Giovanna Machado.

Coorientação: Denilson de Vasconcelos Freitas.

Inclui referências.

1. Fotocatalise; 2. Redes metalorgânicas; 3. Corantes orgânicos; 4. Eletrossíntese. I. Navarro, Marcelo. II. Machado, Giovanna. III. Freitas, Denilson de Vasconcelos. IV. Título.

UFPE-Biblioteca Central

BRENAND ANJOS DOS SANTOS SOUZA

**REDES METALORGÂNICAS CONTENDO CENTROS METÁLICOS DE COBRE
E FERRO FUNCIONALIZADAS PARA FOTODEGRADAÇÃO DE CORANTES
ORGÂNICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Doutor em Química. Área de concentração: Química Inorgânica

Aprovada em: 29/10/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Severino Alves Junior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Bráulio Silva Barros (Examinadora Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos (Examinador Interno)
Universidade Federal de Paraíba

Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros (Examinador Interno)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Às três Marias: Laura, Alcione e Clara. Sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família por todo apoio que tive desde o começo em todas minhas escolhas. Em especial a minha mãe Alcione e minha avó Laura pela minha construção pessoal e por sempre me incentivar nos estudos. A minha esposa, Clara Virgolino, obrigado por toda ajuda, pelo companheirismo, pelas palavras de conforto e pelo incentivo, parte do que sou hoje devo muito a você, que nunca desistiu de mim, sempre sonhou comigo e vamos continuar escrevendo o nosso sonho junto. E aos meus sogros que são meus pais postiços, amo vocês. Esse passo à frente é nosso.

Ao professor Marcelo Navarro por aceitar a missão de ser meu orientador desde a graduação, obrigado pela oportunidade, e por colaborar com a minha formação acadêmica do início ao fim.

A professora Giovanna Machado por aceitar esse desafio de projeto, contribuir significativamente fornecendo conhecimento científico e estrutura de trabalho de nível internacional. Foi muito importante essa oportunidade que tive no doutorado.

Ao amigo e coorientador, Denilson de Vasconcelos, por estar comigo desde os tempos da graduação. Sua confiança em mim e sua constante disposição em propor projetos desafiadores, que muitas vezes pareciam mirabolantes, foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e pessoal. Sua orientação e suporte ao longo desses quase 10 anos foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Obrigado por ser meu mentor mais uma vez.

Ao meu grande amigo, Serginho, que em todos os meus momentos de dificuldade que procurei ele sempre esteve presente e nunca me disse não. Muito obrigado por todos os ensinamentos e suporte em tudo que precisei.

A todos os companheiros de laboratório e em especial à “Equipe nota 10”, que tiveram participação direta na construção desse trabalho, não quis citar nomes para não esquecer de ninguém, mas quem é de verdade sabe.

Ao técnico Nielson, do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pelas análises de MEV.

Ao professor Pedro Guzzo pelas análises de EPR.

À toda equipe do CETENE que tornaram esse trabalho possível.

À FACEPE pela bolsa de doutorado concedida.

"A busca por descobertas estimula nossa criatividade em todos os campos, não apenas na ciência" (HAWKING, 2001, p. 9)

RESUMO

O acúmulo de corantes orgânicos no ambiente aquático representa uma fonte crítica de poluição, sendo resistentes a processos convencionais de degradação. A performance de fotocatalisadores à base de MOFs, quando explorada em termos de eficiência, durabilidade e mecanismos de ação durante a fotocatalise não apresentam resultados relevantes, devido ao seu *bandgap* largo. O presente trabalho investiga a fotocatalise de corantes orgânicos sob irradiação solar simulada, utilizando redes metalorgânicas (metal-organic frameworks, MOFs) baseadas em estruturas coordenadas com ácido trimésico (BTC) de cobre (CuBTC) e ferro (FeBTC) em um processo simultâneo de adsorção e fotocatalise. Para isso, foram sintetizadas MOFs utilizando eletroquímica, que posteriormente foram modificadas parcialmente com sulfeto de sódio (Na_2S), formando *in situ* semicondutores de CuS ou FeS, sendo assim preparados os compósitos CuBTC/CuS e FeBTC/FeS. Os compósitos foram então fixados em uma matriz de poliácido láctico (PLA), com o intuito de minimizar a lixiviação. A caracterização microestrutural indicou a modificação parcial da estrutura das MOFs com Na_2S , formando semicondutores de CuS e FeS junto com a MOF. Foi possível observar o aumento da descoloração, de 52% do azul de metileno (AM) com CuBTC para 87% com CuBTC/CuS, e de 43% com FeBTC para 86% FeBTC/FeS via fotocatalise com simulação de luz solar. Além disso, a aplicação do processo Foto-Fenton ao compósito de FeBTC/FeS-1 resultou em uma melhoria na eficiência de descoloração, passando de 86% com FeBTC, para 99% e mineralização de 31%. O compósito FeBTC/FeS, fixado no PLA, manteve sua integridade estrutural e alcançou aproximadamente 100% de rendimento após 8 ciclos de fotocatalise do azul de metileno. Dessa forma, verificou-se a viabilidade de síntese e ação fotocatalítica dos compósitos de CuBTC/CuS e FeBTC/FeS para fotodegradação de corantes orgânicos, destacando-se como uma solução promissora para aplicações industriais, onde a ciclabilidade do catalisador é fundamental.

Palavras-chave: fotocatalise; redes metalorgânicas; corantes orgânicos; eletrossíntese

ABSTRACT

The accumulation of organic dyes in aquatic environments represents a critical source of pollution, as these compounds are resistant to conventional degradation processes. The performance of MOF-based photocatalysts, when evaluated in terms of efficiency, durability, and mechanisms of action during photocatalysis, has not shown significant results due to their wide bandgap. This study investigates the photocatalysis of organic dyes under simulated solar irradiation, employing metal-organic frameworks (MOFs) based on structures coordinated with trimesic acid (BTC) of copper (CuBTC) and iron (FeBTC) in a simultaneous adsorption and photocatalysis process. MOFs were synthesized using electrochemical methods and subsequently partially modified with sodium sulfide (Na_2S), forming CuS or FeS semiconductors *in situ*. This process yielded CuBTC/CuS and FeBTC/FeS composites. The composites were then embedded in a polylactic acid (PLA) matrix to minimize leaching. Microstructural characterization confirmed the partial modification of the MOF structure with Na_2S , resulting in the formation of CuS and FeS semiconductors alongside the MOF framework. An increase in decolorization efficiency was observed, from 52% for methylene blue (MB) using CuBTC to 87% with CuBTC/CuS, and from 43% using FeBTC to 86% with FeBTC/FeS under photocatalysis with simulated sunlight. Additionally, the application of the Photo-Fenton process to the FeBTC/FeS-1 composite further improved decolorization efficiency, increasing from 86% with FeBTC to 99%, with 31% mineralization. The FeBTC/FeS composite, when fixed in the PLA matrix, retained its structural integrity and achieved nearly 100% efficiency after eight cycles of methylene blue photocatalysis. These findings demonstrate the feasibility of synthesizing and utilizing CuBTC/CuS and FeBTC/FeS composites for the photodegradation of organic dyes. These composites stand out as promising solutions for industrial applications where catalyst recyclability is essential.

Keywords: photocatalysis; metal-organic frameworks; organic dyes; electrosynthesis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Os dez municípios do estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do agreste.	24
Figura 2: Estrutura do corante azul de metileno.	28
Figura 3: Classificação dos tipos de processos oxidativos avançados.	30
Figura 4: Desenho esquemático de processos fotocatalíticos constituído pela sobreposição das bandas de energia de um semicondutor genérico (banda de valência BV, banda de condução BC).	33
Figura 5: Representação simplificada de uma MOF.	34
Figura 6: Contagem dos artigos publicados nos últimos 25 anos com tópicos relacionados a “Metal Organic Frameworks”	35
Figura 7: Estrutura dos ligantes orgânicos Bipy (A), H ₂ BDC (B), H ₃ BTC (C) e H ₄ BTC (D).	36
Figura 8: Estrutura do MIL-100(Fe). (A) SUBs de ferro e ácido trimésico. (B) Vista esquemática de uma célula unitária de MIL-100(Fe). (C) os dois tipos de gaiolas em modo poliédrico. (D) Janelas pentagonais e hexagonais em bolas e paus.	40
Figura 9: SUBs de cobre e ácido trimésico resultando na estrutura do HKUST-1.	41
Figura 10: processo de adsorção no espaço poroso.	42
Figura 11: Formas de isotermas.	46
Figura 12: Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC	48
Figura 13: Esquema representativo de uma impressora 3D de modelagem por fusão e deposição.	52
Figura 14: Estruturado polímero ácido poliláico (PLA).	53
Figura 15: Configuração eletroquímica utilizada para a produção das MOFs. A configuração da célula consiste em um (A) eletrodo de platina e um (B) eletrodo de trabalho imersos em uma (C) solução de DMF com o H ₃ BTC, utilizando o sal TBABF ₄ como eletrólito.	56
Figura 16: Impressora Makerbot Replicator Plus (A), Placa modelo de impressão.	57
Figura 17: Equipamento utilizado para a deposição da MOF FeBTC/FeS-1. O aerógrafo profissional é mostrado com seu copo fixo e bico de 0,3 mm. O compressor de ar fornece a pressão necessária, variando de 10 a 25 psi. A conexão	

de 12V alimenta o compressor, enquanto a mangueira de conexão liga o compressor ao aerógrafo, permitindo o fluxo de ar.	58
Figura 18: Configuração experimental para simulação de condições solares. O simulador solar da Newport, com potência de 295 W, emite radiação através de um filtro AM 1.5. O reator, com capacidade de 20 mL, está conectado a um chiller que mantém a temperatura constante de 25 °C.....	59
Figura 19: Amostra de CuBTC por via eletroquímica antes do processo térmico (A) e após o processo térmico (B).....	63
Figura 20: Termograma das MOFs de CuBTC.....	64
Figura 21: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de CuBTC/CuS (—) e CuBTC (—).	65
Figura 22: DRX para as MOFs de CuBTC/CuS(—), CuBTC(—) e CuBTC _(padrão) (—).....	66
Figura 23: Espectros de EPR de CuBTC e CuBTC/CuS 5.0 (inserção: espectro de CuBTC).	67
Figura 24: Imagens de MEV de (A) CuBTC e (B) CuBTC/CuS 5.0. (C) Mapeamento de imagem EDX (Cu, O, C e S) para CuBTC/CuS 5.0.....	68
Figura 25: Espectros EDX para MOF de CuBTC e CuBTC/CuS.....	69
Figura 26: Caracterização fotoeletroquímica de amostras de CuBTC e CuBTC/CuS 2.0: (A) curvas LSV, (B) cronoamperométricas	70
Figura 27: Diagramas de Nyquist EIS de um circuito R(RQ)(RQ).	71
Figura 28: Influência da massa de CuBTC na adsorção do AM por processo de adsorção sem irradiação solar simulada. Condições experimentais: AM = 20 mg.L ⁻¹ , V = 20 mL, T = 25,0 °C.....	73
Figura 29: Efeito do catalisador na eficiência da remoção do corante AM na ausência de luz.	74
Figura 30: Eficiência de remoção do corante AM com irradiação constante de 100 mW·cm ⁻² (um sol, filtro AM 1,5 G) após 120 min de tempo de adsorção.	75
Figura 31: Efeito do catalisador na eficiência de remoção do corante AM sob irradiação constante de 100 mW cm ² (um sol, filtro AM 1,5 G).	76
Figura 32: (A)MEV do CuBTC/CuS 2.0 após interação com AM. (B) Comparação dos padrões de difração de raios X da amostra de CuBTC/CuS 2.0 antes e depois de ser exposta ao AM. Ambientes de coordenação de íons Cu ²⁺ (C) antes e (D)	

depois do processo de fotocatalise, simulado em Mercury, 2022.3.0 (Build 364735).	77
Figura 33: Capacidade de adsorção do AM em CuBTC puro e CuBTC/CuS (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0) vs tempo, com ajuste não linear (A) PPO e (B) PSO. Volume e concentração iniciais da solução de AM: 20 mL, 20 mg.L ⁻¹ AM. A massa de cada adsorvente era de 5 mg.	78
Figura 34: Capacidade de adsorção do AM em CuBTC puro. Volume inicial e concentração da solução do AM: 20 mL, 20 mg.L ⁻¹ de AM. A massa de cada adsorvente era de 5 mg.	79
Figura 35: Efeito da concentração de HS ⁻ na capacidade de adsorção do AM... 80	80
Figura 36: Efeito de diferentes espécies reativas sequestradora na degradação fotocatalítica do AM.	81
Figura 37: Mecanismo fotocatalítico sugerido para a fotodegradação do AM sobre o catalisador CuBTC/CuS sob luz visível.	82
Figura 38: Reutilização do compósito CuBTC/CuS 2.0 em cinco ciclos de fotodegradação.	83
Figura 39: Amostra de FeBTC sintetizada por via eletroquímica antes do processo de tratamento térmico.	86
Figura 40: Termograma da MOF de FeBTC, realizado entre 25°C e 700°C.	87
Figura 41: DRX para as MOFs de FeBTC(—), FeBTC/FeS-1(—) e FeBTC/FeS-2 (—).	88
Figura 42: Imagens de MEV de (A) FeBTC e (B) FeBTC/FeS-1. (C) Mapeamento de imagem EDX (Cu, O, C e S) para CuBTC/CuS 5.0.	89
Figura 43: Espectros EDX para MOF de FeBTC e do compósito FeBTC/FeS-1. 90	90
Figura 44: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC (—), FeBTC/FeS-1 (—) e FeBTC/FeS-2 (—).	91
Figura 45: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC (—), FeBTC/FeS-1 (—) e FeBTC/FeS-2 (—) com enfoque na região de 400 até 2000 cm ⁻¹	92
Figura 46: Imagens digitais das MOFs de FeBTC (A) após a adição de Na ₂ S e (B) após a secagem. Caracterização óptica dos compostos: (C) Reflectância difusa e (D) Diagrama de Tauc.	93
Figura 47: Espectro Raman da MOF de FeBTC e FeBTC/FeS-1.	94
Figura 48: Espectro de EPR da MOF de FeBTC e do composto FeBTC/FeS-1. 95	95

Figura 49: (A) Efeito do catalisador na eficiência de remoção do corante AM em diferentes sistemas. (B) Efeito da temperatura na eficiência de remoção do corante AM. Condições experimentais foram controladas como: [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, pH ~ 6,0.	97
Figura 50: Efeito do tempo de contato na adsorção do corante AM em diferentes concentrações iniciais. Condições experimentais foram controladas como: [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, pH ~ 6,0.	98
Figura 51: Isotermas de adsorção do AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg.L ⁻¹ , [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.	99
Figura 52: Efeito de diferentes sequestradores de espécies reativas na degradação fotocatalítica do AM.	101
Figura 53: Efeito do foto-Fenton na eficiência de remoção do corante AM em diferentes sistemas. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.	103
Figura 54: Reutilização do FeBTC/FeS-1 em 5 ciclos de fotocatalise de AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.	104
Figura 55: Taxa de remoção de carbono orgânico total com FeBTC/FeS-1 durante cinco ciclos de fotodegradação. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.	105
Figura 56: (A) Comparação dos padrões de difração de raios X do FeBTC/FeS-1 antes e depois da exposição ao AM. (B) MEV do FeBTC/FeS-1 após exposição ao AM.	105
Figura 57: DRX para as MOFs de FeBTC/FeS(—), PLA(—) e PLA/FeBTC/FeS-2 (—).	109
Figura 58: Imagens de MEV de (A) PLA e (B) PLA/FeBTC/FeS-1, (C) ampliação da região específica do PLA/FeBTC/FeS-1 e (D) Mapeamento de imagem EDX (Fe, O, C e S) para PLA/FeBTC/FeS-1.	111
Figura 59: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC/FeS-1 (—), PLA/FeBTC/FeS-1 (—) com enfoque na região de 400 até 2000 cm ⁻¹	112

Figura 60: Espectro Raman da MOF de PLA/FeBTC/FeS-1 e FeBTC/FeS-1...	114
Figura 61: Fotodegradação do AM, RB5 e VC pelo PLA/FeBTC/FeS-1 sob luz solar simulada.....	115
Figura 62: Reutilização do PLA/FeBTC/FeS-1 em 5 ciclos de fotocatalise de AM, RB5 e VC. Condições experimentais foram controladas como: [AM; RB5; VC] = 10 mg/L, [catalisador] = 10 mg, [T] = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ≈ 6,0.	117
Figura 63: Reutilização do PLA/FeBTC/FeS-1 em 8 ciclos de fotocatalise de AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 10 mg, [T] = 298 K, [H ₂ O ₂] = 15 uL, pH ≈ 6,0.	118

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades do azul de metileno em temperatura ambiente.....	28
Tabela 2: Produção de MOFs de Cu-BTC em diferentes metodologias sintéticas.	38
Tabela 3: Diferentes metais explorados na metodologia eletroquímica de dissolução anódica na produção de MOFs.	39
Tabela 4: Comparação entre adsorção física e química.....	43
Tabela 5: Dados de EIS obtidos pelo ajuste como circuito equivalente de Randles para os catalisadores CuBTC e CuBTC/CuS 2.0.....	71
Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de PPO e PSO: q_e , k_1 , k_2 , coeficiente de correlação (R^2) e qui-quadrado (χ^2).....	78
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de PPO e PSO: q_e , k_1 , k_2 , coeficiente de correlação (R^2) e qui-quadrado (χ^2) para o CuBTC com diferentes massas..	79
Tabela 8: Estudo comparativo de diferentes trabalhos descritos na literatura realizados para o desempenho de remoção de corantes, com materiais à base de CuBTC, versus o compósito CuBTC/CuS 2.0 descrito neste trabalho.	84
Tabela 9: Parâmetros cinéticos de PPO e PSO para adsorção do AM em FeBTC/FeS-1.....	99
Tabela 10: Parâmetros dos modelos isotérmicos para adsorção do AM em FeBTC/FeS-1 a 25 °C.	100
Tabela 11: Estudo comparativo de diferentes trabalhos descritos na literatura realizados para o desempenho de remoção do AM, com materiais à base de FeBTC, versus o composto hierárquico FeBTC/FeS-1 descrito neste trabalho.	107
Tabela 12: Identificação dos picos na região do infravermelho por regiões.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da indústria Têxtil
ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
AM	Azul de metileno
Bipy	4,4'-bipiridina
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de raios X
EIS	Espectroscopia de impedância eletroquímica (<i>electrochemical impedance spectroscopy</i>)
EPR	Ressonância paramagnética eletrônica
FA	Ácido fórmico
FDM	Modelagem por fusão e deposição
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared</i>)
FWHM	Largura total à meia altura (<i>Full width at Half maximum</i>)
H ₂ BDC	Ácido benzeno-1,4-dicarboxílico
H ₃ BTC	Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico
H ₄ BTTC	Ácido benzeno 1,2,4,5-tetracarboxílico
HKUST-1	Hong Kong University of Science and Technology
IPA	Isopropanol
LSV	Voltametria de varredura linear (<i>Linear Sweep voltammetry</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOFs	Redes metalorgânicas (<i>Metal organic frameworks</i>)
MO _{ads}	Moléculas orgânicas adsorvidas
p-BQ	p-Benzoquinona
PLA	Ácido polilático
POAs	Processos oxidativos avançados
PPO	Pseudo-primeira-ordem
PSO	Pseudo-segunda-ordem
PVA	Polivinil Álcool

RB5	Remazol preto 5 (<i>Reactive Black 5</i>)
RSS	Sequestradores de espécies reativas (<i>Reactive species scavengers</i>)
SUBs	Unidades de construção secundárias (<i>Secondary Building Units</i>)
TGA	Análise termogravimétrica (<i>thermogravimetric analysis</i>)
UV	Ultravioleta
VC	Vermelho do congo
Vis	Visível

SUMÁRIO

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	x
LISTAS DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvi
1 INTRODUÇÃO	21
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL	23
2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL	25
2.2.1 Água	25
2.2.2 Corante	26
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	28
2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	30
2.5 FOTOQUÍMICOS.....	31
2.5.1 Foto-Fenton	31
2.5.2 Fotocatálise.....	32
2.6 REDES METALORGÂNICAS (MOFs)	34
2.6.1 Metodologias de síntese para MOFs	37
2.6.2 MIL-100 (Fe) para corantes orgânicos.....	39
2.6.3 HKUST-1 para corantes orgânicos	41
2.7 ADSORÇÃO	42
2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	43
2.8.1 Modelo cinético Pseudoprimeira ordem.....	44
2.8.2 Modelo cinético Pseudosegunda ordem	44
2.8.3 Isotermas de adsorção	45
2.8.4 Modelo Isotérmico de Adsorção de Langmuir	48

2.8.5	Modelo Isotérmico de Adsorção de Freundlich	49
2.8.5	Modelo Isotérmico de Adsorção de Temkin	50
2.9	IMPRESSÃO 3D	50
2.10	ÁCIDO POLILÁTICO (PLA)	52
3	OBJETIVOS	54
3.1	OBJETIVO GERAL	54
3.2	OBEJETIVOS ESPECÍFICOS	54
4	METODOLOGIA.....	55
4.1	REAGENTES.....	55
4.2	ELETROSSÍNTESE DAS MOFs de CuBTC e FeBTC.....	55
4.3	MODIFICAÇÃO DAS MOFs DE CuBTC E FeBTC UTILIZANDO Na ₂ S.....	56
4.4	IMPRESSÃO 3D DA PLACA PLA.....	56
4.5	DEPOSIÇÃO DO FeBTC/FeS-1 PELO AEROGRAFO NA MATRIZ DE PLA 57	
4.6	ENSAIOS DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS MOFs.....	58
4.7	CARACTERIZAÇÕES GERAIS	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	62
5.1	CuBTC	62
5.1.1	Eletrossíntese da MOFs e modificação	62
5.1.2	Caracterização das MOFs e dos compósitos	63
5.1.3	Efeito da massa de CuBTC na descoloração AM	72
5.1.4	Triagem de massa CuBTC na descoloração AM	73
5.1.5	Estudo cinético do AM	77
5.1.6	Mecanismo de fotodegradação do AM pelo CuBTC/CuS	80
5.1.7	Comparação com a literatura	83
5.2	FeBTC.	85
5.2.1	Eletrossíntese.	85

5.2.2	Caracterização das MOFs e dos compósitos.	87
5.2.3	Efeito fotocatalítico da FeBTC na descoloração da solução AM	96
5.2.4	Cinética	97
5.2.5	Isotermas de Adsorção	99
5.2.6	Mecanismo de fotodegradação do AM pelo FeBTC/FeS-1.....	100
5.2.7	Foto-Fenton	101
5.2.8	Comparação com a literatura	106
5.3	Ácido polilático (<i>Polylactic acid</i> – PLA)	107
5.3.1	Preparação do filme de PLA	107
5.3.2	Difração de raios X	108
5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura	109
5.3.4	Espectroscopia no infravermelho.....	111
5.3.5	Espectroscopia Raman.....	113
5.3.6	Foto-Fenton	114
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	118
	REFERÊNCIAS.....	120

1 INTRODUÇÃO

A indústria têxtil é uma fonte expressiva de poluição hídrica, aproximadamente 80% das águas residuais contendo corantes orgânicos são lançadas sem tratamento em cursos de água ou usadas diretamente para irrigação (LIN *et al.*, 2023). Estudos indicam que a liberação de corantes orgânicos na água pode resultar em consequências severas para os ecossistemas aquáticos, representando uma ameaça direta à fauna e flora, interferindo nos processos biológicos e comprometendo a qualidade da água (BERRADI *et al.*, 2019). Esses corantes, persistentes e de difícil degradação, podem inibir a fotossíntese, alterar a composição química do ambiente aquático e impactar a reprodução, o crescimento e a sobrevivência de diversas espécies, desencadeando desequilíbrios ecológicos significativos (VAN THUAN *et al.*, 2023).

Diante desse cenário desafiador, torna-se necessário desenvolver estratégias eficazes para reduzir a poluição causada por corantes orgânicos na indústria têxtil. Os processos oxidativos avançados (POAs) surgem como uma alternativa inovadora e poderosa. Esses métodos de tratamento, que incluem técnicas como ozonização (BAKHT SHOKOUHI *et al.*, 2020), sonólise (AL-SAKKAF; NASREEN; EJAZ, 2020), eletroquímica (CHEN *et al.*, 2020), fotocatalise (SHI *et al.*, 2023) e fenton (CHATURVEDI; KATOCH, 2020), apresentam uma abordagem robusta para a degradação de corantes persistentes.

Entre os POAs, a fotocatalise e os processos foto-Fenton têm sido reconhecidos como eficazes para a degradação de vários tipos de corantes orgânicos (ASHTAPUTREY; AGRAWAL, 2023). Neste contexto, Chebli e colaboradores apresentaram que a fotocatalise usando o TiO_2 alcançou a descoloração do corante *Acid Red 183* (AR183) e diminuiu o valor de mineralização e de oxidação após o tratamento (CHEBLI *et al.*, 2011). Em outro exemplo, Tian e colaboradores apresentaram a partir dos processos foto-Fenton, uma membrana tecnológica ($\text{Ag@MIL-100(Fe)/LENM}$) que proporciona uma degradação completa do azul de metileno (AM) (TIAN *et al.*, 2023).

Em contra partida, a interface entre o fotocatalisador e a solução aquosa desempenha um papel crucial na eficiência da fotodegradação. Altas taxas de recombinação de pares de elétrons e buracos fotogerados, juntamente com a presença de competidores na solução, podem diminuir a taxa de degradação dos

contaminantes alvo (LEARY; WESTWOOD, 2011). Nesse contexto, a introdução de materiais com propriedades de adsorção pode ser uma estratégia eficaz para melhorar a eficiência do processo fotocatalítico. Ao adsorver seletivamente os contaminantes orgânicos da solução, esses materiais promovem uma maior interação entre os contaminantes e o fotocatalisador, aumentando assim a eficácia da fotodegradação (ZHENG *et al.*, 2018).

As redes metalorgânicas (*metal-organic frameworks*, MOFs) são redes cristalinas de íons metálicos interligados por ligantes orgânicos, formando porosidade e superfícies altamente acessíveis (YAGHI; LI, 1995). Os poros das MOFs podem ser sintonizados em tamanho e forma para se adequar às moléculas-alvo, proporcionando uma adsorção altamente seletiva e eficiente de contaminantes orgânicos (GUAN *et al.*, 2021). Embora as MOFs apresentem estruturas altamente porosas e uma superfície acessível, fundamentais para a catálise fotocatalítica, muitas delas demonstram sensibilidade a uma faixa limitada de comprimentos de onda de luz visível ou ultravioleta. Essa limitação pode restringir sua eficácia na geração de pares de elétrons e buracos, que são cruciais para as reações fotocatalíticas (ASLAM *et al.*, 2017).

No entanto, é importante notar que pesquisas recentes têm explorado estratégias inovadoras para superar essa limitação. A combinação de MOFs com outros materiais fotossensíveis, como semicondutores (SC) pode expandir ainda mais a resposta fotocatalítica das MOFs a diferentes regiões do espectro eletromagnético (BINH *et al.*, 2015). Neste sentido, este trabalho tem como objetivo, uma nova estratégia sintética para a modificação parcial das estruturas da MOF de CuBTC e FeBTC, obtendo-se compósitos de CuBTC/CuS e FeBTC/FeS. As relações MOF/SC serão avaliadas para obter a melhor atividade fotocatalítica do material em um processo simultâneo de adsorção/fotocatálise, o que promoveria uma maior descoloração da solução AM sob irradiação solar simulada.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A indústria têxtil se brasileira destaca como a maior cadeia têxtil completa do ocidente, faturando cerca de R\$ 190 bilhões em 2021. No que diz respeito à geração de empregos e riqueza, dados da Associação Brasileira da Indústria Têxtil – ABIT (2013) constatam que o Brasil é o quarto maior produtor de malhas e denim no mundo, gerando 16,7% dos empregos e 5,7% do faturamento das empresas de transformação. Este setor emprega 1,5 milhão de brasileiros diretamente e 8 milhões de brasileiros indiretamente. Essa força se concentra principalmente nas regiões Nordeste e Sudeste, onde se encontram os maiores polos têxteis do país (ABIT, 2022).

No Nordeste, o estado de Pernambuco se mostra umas das potências das indústrias de confecção, especialmente no Agreste. Um estudo recente do Sebrae, o "Estudo Econômico do Arranjo Produtivo Local de Confecções do Agreste", revela que cerca de 100 mil pessoas trabalham nesse setor contribuindo significativamente para a economia e o desenvolvimento social da região. Essa força motriz se estende por cerca de 10 municípios, onde a formalização garante direitos aos trabalhadores (Figura 1). Mas a indústria também se faz presente na informalidade, com um número ainda maior de pessoas dedicando seu talento à confecção. No centro dessa região, três cidades se destacam como grandes polos produtores: Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru e Toritama. Juntas, elas formam um verdadeiro triângulo de força, impulsionando a economia local e gerando renda para milhares de famílias (XAVIER, 2020).

Figura 1: Os dez municípios do estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do agreste.



Fonte: Adaptado de (XAVIER, 2020).

Embora, conforme a Resolução CONAMA Nº 237/1997, evidencia-se que, entre as atividades potencialmente poluidoras estão as indústrias têxteis, de vestuário, calçados e artefatos de tecidos, pois seus efluentes apresentam difícil biodegradabilidade (CONAMA, 1997). Isso se deve, principalmente, à presença dos corantes, extensivamente utilizados na coloração de tecidos, com baixa fixação durante o processo de tingimento. O lançamento acidental de efluentes têxteis no meio ambiente pode ocasionar: inibição da fotossíntese, alteração da composição química do ambiente aquático, impacto na reprodução, crescimento e sobrevivência de diversas espécies aquáticas, gerando desequilíbrios ecológicos de grande magnitude (VAN THUAN *et al.*, 2023).

A indústria têxtil é uma das maiores poluidoras de água do mundo, liberando anualmente cerca de 280.000 toneladas de corantes em efluentes industriais (JIN *et al.*, 2007). Durante o processo de tingimento, uma porcentagem significativa dos corantes – entre 2% e 50%, dependendo do método de aplicação – não se fixa às fibras têxteis, contaminando o meio ambiente (HAI; YAMAMOTO; FUKUSHI, 2007; PEARCE, 2003). A descarga de corantes azo, em particular, representa uma grave

ameaça. Além de prejudicar a estética da água, esses corantes podem ser tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos para a vida aquática (ANNUAR *et al.*, 2009). Em ambientes aquáticos, os corantes azo impedem o desenvolvimento das plantas, bloqueando a luz solar e interferindo na fotossíntese. Isso leva à redução da concentração de oxigênio dissolvido, prejudicando a biota aquática e aumentando a demanda bioquímica de oxigênio da água (ALI, 2010). Hernández e colaboradores avaliaram em seu estudo o efeito do vermelho Congo no crescimento e na atividade metabólica da *Chlorella vulgaris* após 96 horas de exposição. A exposição da microalga ao vermelho do Congo reduziu a taxa de crescimento, a fotossíntese e a respiração. A redução na capacidade de absorver e utilizar a energia quântica aumentou os mecanismos não fotoquímicos (HERNÁNDEZ-ZAMORA *et al.*, 2014).

2.2 EFLUENTES DA INDÚSTRIA TÊXTIL

2.2.1 Água

A demanda hídrica global é impactada significativamente pelo crescimento populacional, pela urbanização, pelas políticas de segurança alimentar e energética, além das mudanças climáticas. Projeções indicam que no período de 2000 a 2050 o consumo industrial de água poderá aumentar em até 400% (UNESCO, 2018). Esse aumento está diretamente relacionado à elevação da geração de resíduos e efluentes industriais, que, em muitos locais, contaminam e deterioram a qualidade dos recursos hídricos, como rios e oceanos.

A água é um recurso natural vital para a indústria têxtil, presente em diversas etapas do processo produtivo, desde o beneficiamento até o acabamento dos produtos. Sua utilização se dá de diversas maneiras, como meio de transporte para produtos químicos, na lavagem de fibras e tecidos, no tingimento e no amaciamento. Na primeira lavagem, a água remove impurezas, como óleos naturais, das fibras e tecidos, preparando-os para as etapas subsequentes. No tingimento, a água é utilizada como veículo para os corantes se fixarem às fibras têxteis. Posteriormente, no amaciamento, a água é utilizada para aplicar produtos que conferem maciez e flexibilidade aos tecidos. Em sequência, no aquecimento e resfriamento, a água é utilizada em sistemas de caldeiras e torres de resfriamento para gerar vapor e controlar a temperatura dos processos têxteis (BONNAIL *et al.*, 2023; SAMANTA *et al.*, 2019).

A qualidade da água utilizada na indústria têxtil é fundamental para garantir a eficiência dos processos e a qualidade dos produtos finais. Segundo Bakar (2020), a água ideal para a indústria têxtil deve ser: livre de turbidez e impurezas em suspensão; inodora; faixa ideal de pH que varia de acordo com o processo, mas geralmente está entre 6 e 8; com dureza controlada, o excesso de minerais pode interferir na ação dos produtos químicos e na qualidade do tingimento; livre de metais pesados, que podem contaminar os produtos têxteis e apresentar riscos à saúde humana (ABU BAKAR *et al.*, 2020).

A indústria têxtil é um dos maiores consumidores de água e geradores de efluentes líquidos do mundo. O consumo excessivo de água e a descarga de efluentes sem tratamento adequado podem levar a diversos impactos ambientais, como: Escassez de água: a competição por recursos hídricos pode afetar outras atividades e comunidades; Poluição da água: os efluentes têxteis podem conter corantes, produtos químicos e outros poluentes que deterioram a qualidade da água e afetam a vida aquática; Contaminação do solo: a infiltração de efluentes contaminados pode afetar a qualidade do solo e a produtividade agrícola (SENTHIL KUMAR; GRACE PAVITHRA, 2019).

2.2.2 Corante

Os corantes são compostos químicos que conferem cor a diferentes materiais. Possuem aplicações em diversas áreas, como a indústria têxtil, alimentícia, cosmética e farmacêutica (BRUDZYŃSKA; SIONKOWSKA; GRISEL, 2021). A química dos corantes é complexa e envolve diversos aspectos, como estrutura molecular, propriedades físico-químicas e mecanismos de interação com as fibras.

As moléculas de corantes contêm grupos funcionais específicos, responsáveis pela absorção de luz em determinadas regiões do espectro visível. Essa absorção é a base da cor que o corante apresenta. Os anéis aromáticos e/ou duplas ligações são responsáveis pela cor, chamados cromóforos, e também o grupo dos auxocromos, que funcionam como doadores ou aceitadores de elétrons, que provocam ou intensificam a cor dos cromóforos (SHAO; QIN; YANG, 2020).

A classificação dos corantes comerciais é um tema crucial no campo da ciência e tecnologia têxtil. Diversos critérios são utilizados para categorizar esses compostos, cada um com suas vantagens e desvantagens. Essa classificação se baseia na estrutura molecular dos corantes, dividindo-os em grupos como azoicos (grupamento

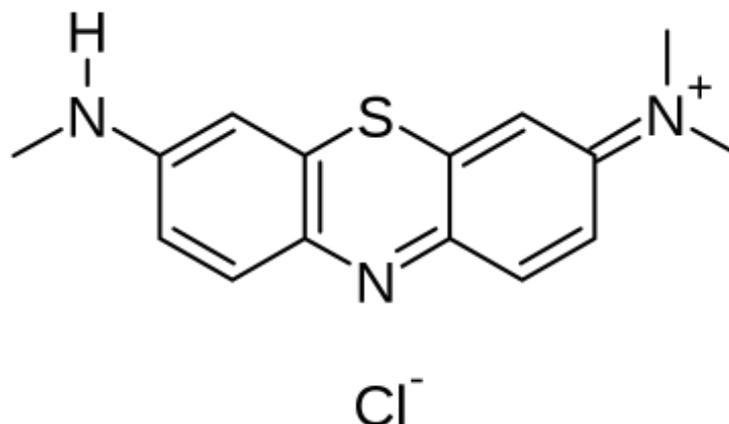
-N=N- como grupo cromóforo) (OSORIO *et al.*, 2020), antraquinônicos (composta por anéis aromáticos e grupos carbonílicos como grupo cromóforo) (ŠEKULJICA *et al.*, 2015), trifenilmetânicos (carbono central ligado a três anéis aromáticos) (ZHANG *et al.*, 2023) e ftalocianina (compostos de coordenação macrocíclicos, conjugados constituídos por quatro anéis isoindóis) (GVOZDEV *et al.*, 2019). Essa abordagem oferece percepções sobre as propriedades físico-químicas e o comportamento dos corantes durante o processo de tingimento. No entanto, a complexa nomenclatura e a diversidade estrutural dentro de cada grupo podem dificultar a compreensão e aplicação prática dessa classificação.

A classificação por cor é intuitiva e facilmente utilizada na indústria têxtil. Os corantes são categorizados em tons de amarelo, laranja, vermelho, azul, verde, violeta e preto. Essa abordagem facilita a seleção de corantes para aplicações específicas, mas não fornece informações sobre a estrutura química ou propriedades dos corantes.

Após a dissolução em meio aquoso, os corantes podem ser classificados de acordo com a sua carga. Os aniônicos possuem carga negativa e são divididos em corantes diretos, ácidos e reativos. Os catiônicos possuem carga positiva e são representados pelos corantes básicos. Os não-iônicos não possuem carga e são exemplificados pelos corantes dispersos. A carga das partículas influencia a solubilidade, a afinidade pelas fibras e o comportamento dos corantes durante o processo de tingimento (LÓPEZ-RODRÍGUEZ *et al.*, 2023).

2.2.2.1 Azul de metileno

O azul de metileno (AM) é classificado como um corante orgânico aromático e básico, também conhecido como um corante de metila com a fórmula molecular $C_{16}H_{18}N_3S$. O AM possui grupos amina básicos em suas estruturas, o que lhes confere propriedades de coloração em pH ácido. O AM mostra uma cor azul profunda em estado oxidado, enquanto é incolor em sua forma reduzida. É inodoro e estável ao ar. Suas soluções em água ou álcool são intensamente azuis. É facilmente solúvel em água e clorofórmio, e moderadamente solúvel em etanol. O azul de metileno apresenta um pico de absorção em torno de 665 nm, com um ombro em 610 nm e um pico adicional em 293 nm (OSORIO-AGUILAR *et al.*, 2023a). A estrutura molecular e as propriedades deste corante são mostrada na Figura 2 e Tabela 1, respectivamente.

Figura 2: Estrutura do corante azul de metileno.

Fonte: Adaptado de (OSORIO-AGUILAR *et al.*, 2023b).

Tabela 1: Propriedades do azul de metileno em temperatura ambiente.

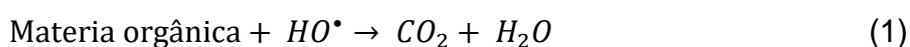
Fórmula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Massa molecular	319,86 g.mol ⁻¹
Solubilidade	Água; Clorofórmio; Etanol
Absorbância	Quando puro, 663-663 nm

Fonte: Adaptado de Aguilar (OSORIO-AGUILAR *et al.*, 2023a).

A exposição aguda ao AM ocasiona efeitos adversos à saúde humana, como os seguintes sintomas: cefalalgia intensa, vômitos, palpitações, gastrite, desarranjo intestinal e até necrose de tecido humano.

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

O tratamento de águas residuais industriais é essencial para a proteção ambiental e a saúde pública. Dentre as diversas tecnologias disponíveis, os processos oxidativos avançados (POAs) destacam-se pela alta eficiência na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes. Os POAs induz a formação de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), espécies altamente reativas que atacam as moléculas orgânicas indiscriminadamente, fragmentando-as em compostos menores e, por fim, mineralizando-as em CO_2 e H_2O (Equação 1) (MUKHERJEE *et al.*, 2023).

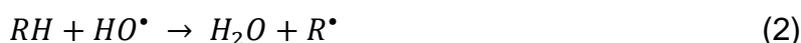


Os radicais hidroxila são geralmente formados por reações resultantes de uma combinação de agentes oxidantes como ozônio (O_3) ou peróxido de hidrogênio (H_2O_2),

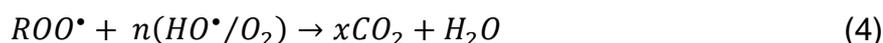
radiação ultravioleta (UV) ou visível (Vis) e catalisadores como íons metálicos ou semicondutores. Os POA baseados no radical HO[•], por sua vez, podem ocorrer por 3 diferentes mecanismos (MUKHERJEE *et al.*, 2023).

1. Desidrogenação

É gerado quando o radical HO[•] ataca a ligação RH de um substrato orgânico para formar um novo radical R[•] (Eq 2), que reage com moléculas de oxigênio para formar um radical peroxil (ROO[•]) (Eq 3) (BRILLAS, 2013).

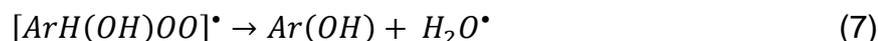


O radical ROO[•] pode desencadear uma sequência de oxidação que leva à mineralização de compostos orgânicos processados (Eq 4).



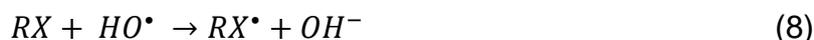
2. Adição Eletrofílica

Como mostrado nas Equações 5, 6 e 7, na presença de compostos orgânicos com alta densidade eletrônica, os radicais HO[•] atacam ligações insaturadas em compostos aromáticos ou alifáticos, gerando radicais orgânicos e causando reações oxidativas em cadeia (MIKLOS *et al.*, 2018a).



3. Transferência Eletrônica

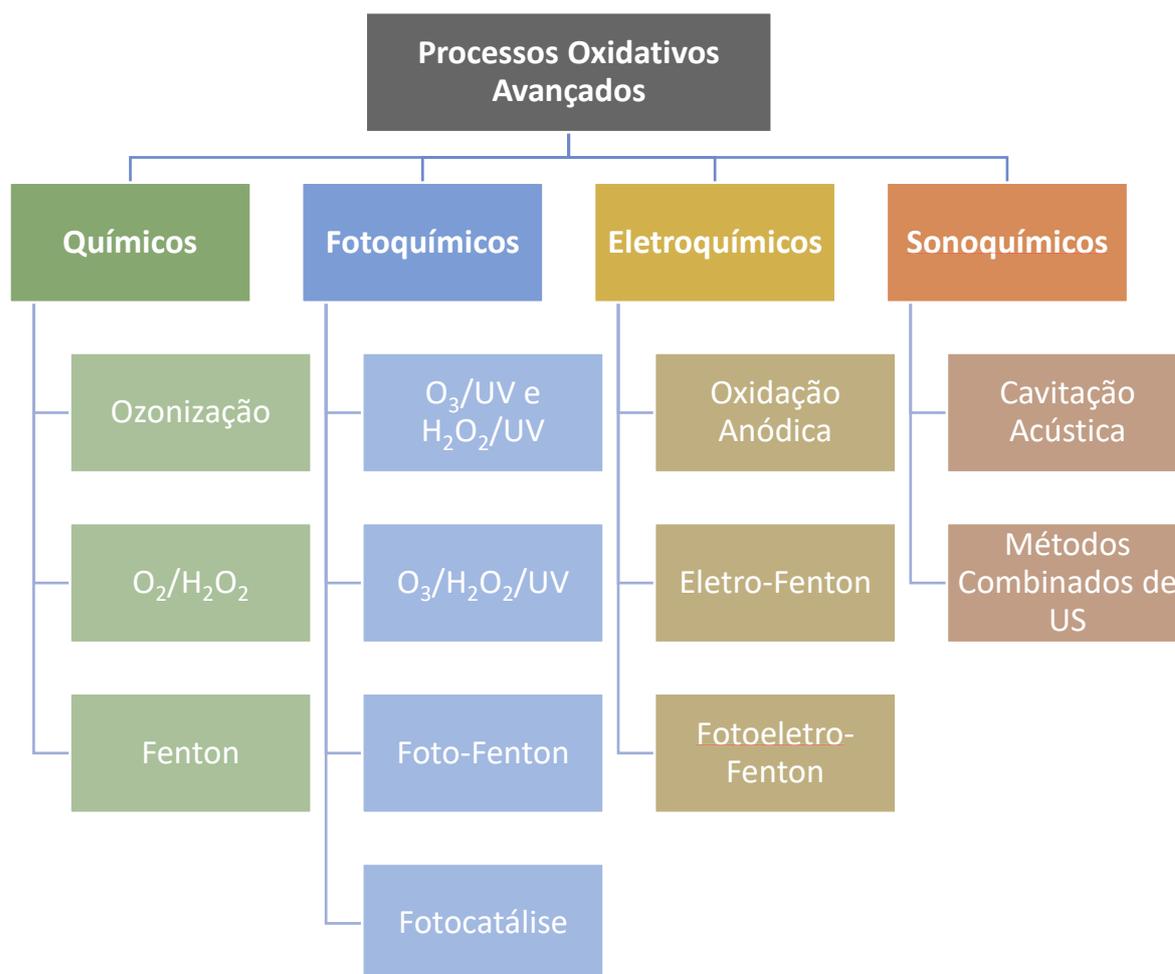
Neste caso, os mecanismos ocorrem na presença de hidrocarbonetos clorados, mas os mecanismos 1 e 2 são desfavoráveis. O radical HO[•] remove um elétron de um composto orgânico e gera um novo radical RX[•] (Eq 8) (NIDHEESH, 2017):



2.4 CLASSIFICAÇÃO DOS PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

É possível combinar vários POAs para melhorar a eficiência terapêutica através de efeitos sinérgicos. Os ganhos de eficiência são maiores que a simples soma das técnicas combinadas. A Figura 3 abaixo mostra a subdivisão do POA com base em técnicas químicas, fotoquímicas, eletroquímicas e sonoquímicas.

Figura 3: Classificação dos tipos de processos oxidativos avançados.



Fonte: Adaptado de Miklos (MIKLOS *et al.*, 2018b)

Basicamente, os métodos químicos são métodos que utilizam reagentes oxidantes fortes, como O₃ e H₂O₂. Os fotoquímicos então usam luz ultravioleta (UV), que acaba acelerando a degradação e a mineralização dos compostos. Os processos eletroquímicos ocorrem pela aplicação de uma corrente elétrica ao sistema e, por fim, existem os processos sonoquímicos que utilizam radiação ultrassônica (MIKLOS *et al.*, 2018b).

2.5 FOTOQUÍMICOS

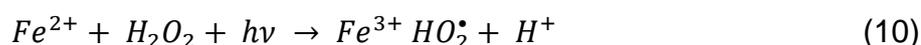
São métodos que empregam a radiação UV como uma fonte de energia para ativar a geração de radicais oxidativos durante a degradação de contaminantes em água. A luz UV é capaz de ativar compostos oxidantes, como o persulfato, o peróxido de hidrogênio ou o ozônio, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos (FEIJOO *et al.*, 2023). A utilização da luz UV como fonte de ativação proporciona uma abordagem sustentável e eficaz para o tratamento de águas contaminadas, permitindo a degradação de poluentes de forma mais rápida e completa (YANG; ZHOU; CICEK, 2014).

2.5.1 Foto-Fenton

O processo de Fenton envolve a reação entre peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e íons ferrosos (Fe^{2+}) para produzir radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$), que são espécies altamente reativas capazes de degradar poluentes orgânicos. No entanto, no processo de Fenton, os íons ferrosos são oxidados para íons férricos (Fe^{3+}), o que pode prejudicar a reação, pois esses íons se acumulam no sistema (AMETA *et al.*, 2018).

Para superar essa limitação e aumentar a produção de radicais hidroxila, foi desenvolvido o processo de foto-Fenton. O processo de foto-Fenton é uma abordagem avançada e eficaz para a degradação de contaminantes em água, que combina os princípios do processo de Fenton com a irradiação de luz UV ou solar. Neste processo, a presença de íons de ferro (Fe) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é fundamental. A irradiação de luz UV ou solar ativa o peróxido de hidrogênio, gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) altamente reativos (VASQUEZ-MEDRANO; PRATO-GARCIA; VEDRENNE, 2018).

As reações-chave envolvidas no processo de foto-Fenton são descritas nas Equações 9 e 10:



Em uma etapa ocorre a redução fotoquímica de íons férricos para íons ferrosos e geração de radicais hidroxila (Eq. 9) e em sequência ocorre a reação de íons ferrosos com peróxido de hidrogênio para produzir radicais hidroxila e regenerar íons férricos (Eq. 10). Esse ciclo contínuo de regeneração e reação garante a degradação

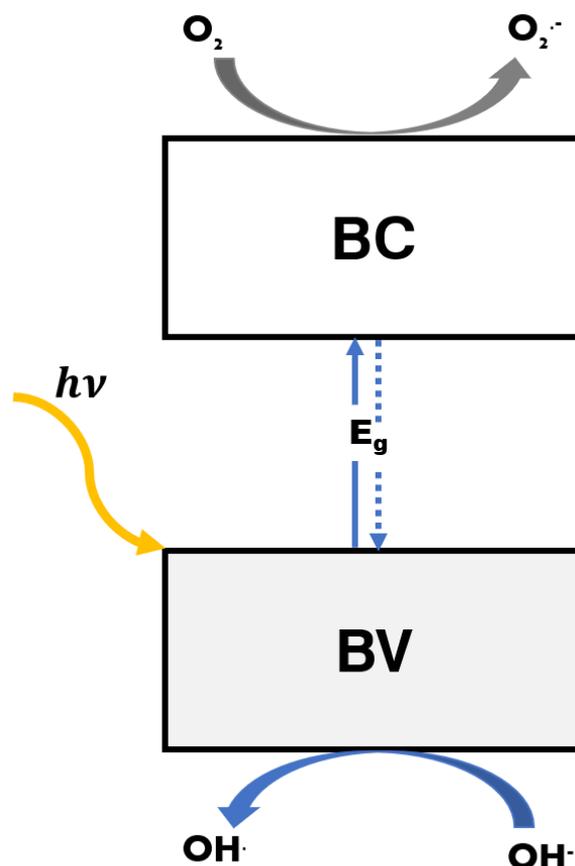
eficiente de poluentes orgânicos em águas residuais, tornando o processo de foto-Fenton uma ferramenta poderosa em processos avançados de oxidação para o tratamento de água capazes de degradar uma ampla gama de poluentes orgânicos persistentes, incluindo compostos farmacêuticos, produtos químicos industriais e pesticidas (KIM; VOGELPOHL, 1998).

2.5.2 Fotocatálise

A fotocatalise é uma técnica promissora para purificar resíduos e gerar energia sustentável. Por meio da absorção da luz solar, materiais semicondutores conseguem degradar substâncias poluentes presentes na água e no ar, transformando-as em compostos inofensivos. A eficácia desse método pode ser medida observando a diminuição da concentração de poluentes durante o período de exposição à luz solar, assim como analisando as características do catalisador fotossensível antes e depois da reação (LIU; WU; PARKIN, 2020a).

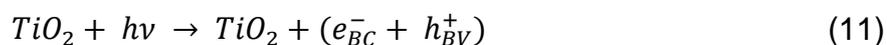
O conceito de fotocatalise pode ser entendido da seguinte forma: a Figura 4 apresenta uma representação visual das estruturas eletrônicas dos materiais semicondutores, conhecida como modelo de banda. Quando um elétron contido na banda de valência (BV) é excitado por um fóton, ele salta para a banda de condução (BC), que está vazia, sendo essa transição separada por uma região proibida chamada *bandgap* (E_g). Esse processo provoca a formação de um elétron (e^-) na BC e um buraco positivo (h^+) na BV. Esses elétrons e buracos impulsionam as reações de redução e oxidação, respectivamente, dos compostos adsorvidos na superfície do fotocatalisador (LIU; WU; PARKIN, 2020b).

Figura 4: Desenho esquemático de processos fotocatalíticos constituído pela sobreposição das bandas de energia de um semiconductor genérico (banda de valência BV, banda de condução BC).



Fonte: Adaptado de Marques (MIKLOS *et al.*, 2018b)

Na fotocatalise heterogênea, o catalisador está em uma fase diferente da solução a ser tratada. Geralmente, o catalisador é imobilizado em uma superfície sólida, como dióxido de titânio (TiO_2). Quando a luz incide sobre o catalisador imobilizado e é maior que a energia de *bandgap*, ocorre a formação do par (e^-/h^+), os potenciais adquiridos são suficientes para gerar radicais HO^\bullet através das moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor (CHAIRUNGSRI *et al.*, 2022). Em um segundo momento, ocorre o ataque dos radicais HO^\bullet nas moléculas orgânicas adsorvidas (MO_{ads}) no TiO_2 (Eqs. 11, 12 e 13). A fotocatalise heterogênea é amplamente utilizada devido à sua facilidade de separação do catalisador do efluente tratado e à possibilidade de reutilização do catalisador (MENG; ZHANG; LI, 2015a).



Outros mecanismos são apresentados pela comunidade acadêmica. Após a incidência da luz e formação do par (e^-/h^+), a reação da molécula orgânica pode acontecer diretamente na lacuna h^+ (Eq 14).

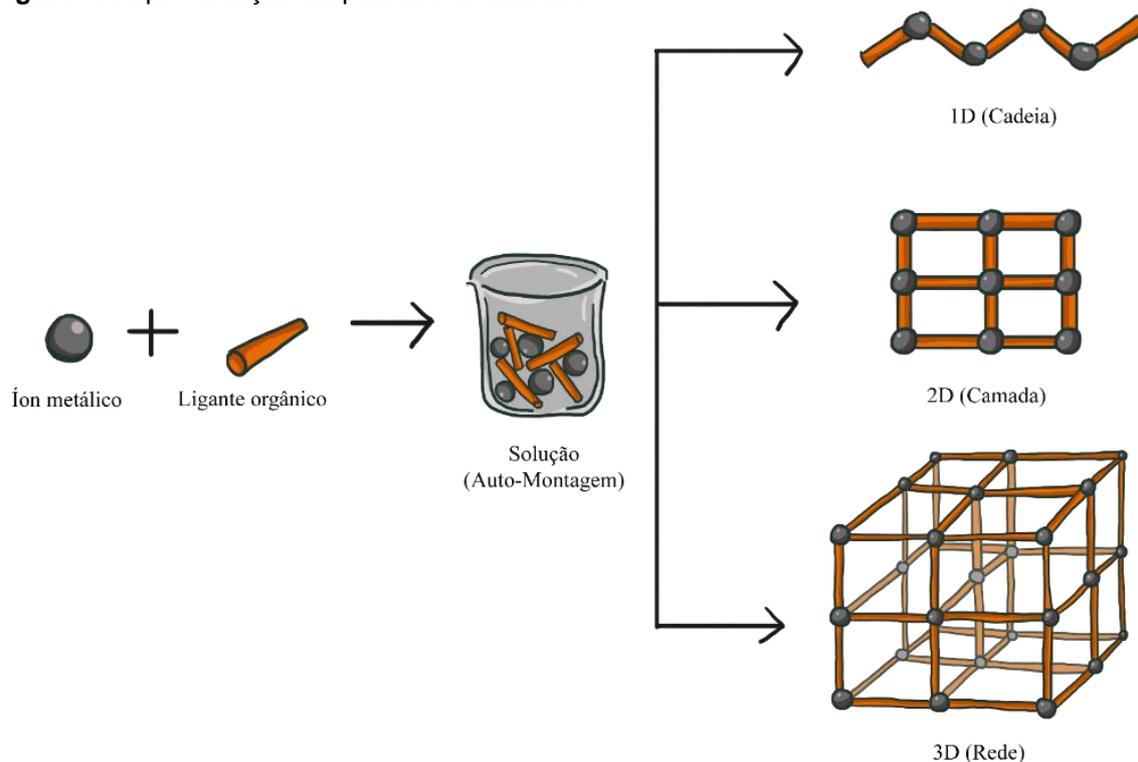


De modo geral, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizados em processos fotocatalíticos. Um dos principais motivos favoráveis à utilização do TiO_2 se destacam: a possibilidade de ativação a partir da luz solar, a insolubilidade em água, estabilidade química em pHs ácidos e básicos, baixo custo e entre outros (MENG; ZHANG; LI, 2015b). Outros materiais, como as redes metalorgânicas, podem agir como fotocatalisadores (FANG *et al.*, 2023).

2.6 REDES METALORGÂNICAS (MOFs)

As MOFs são sólidos híbridos cristalinos compostos por íons metálicos que se coordenam fortemente a monômeros orgânicos (ligantes), resultando em estruturas tridimensionais, bidimensionais ou unidimensionais por meio de uma polimerização coordenada. (Figura 5) (YAGHI; LI, 1995).

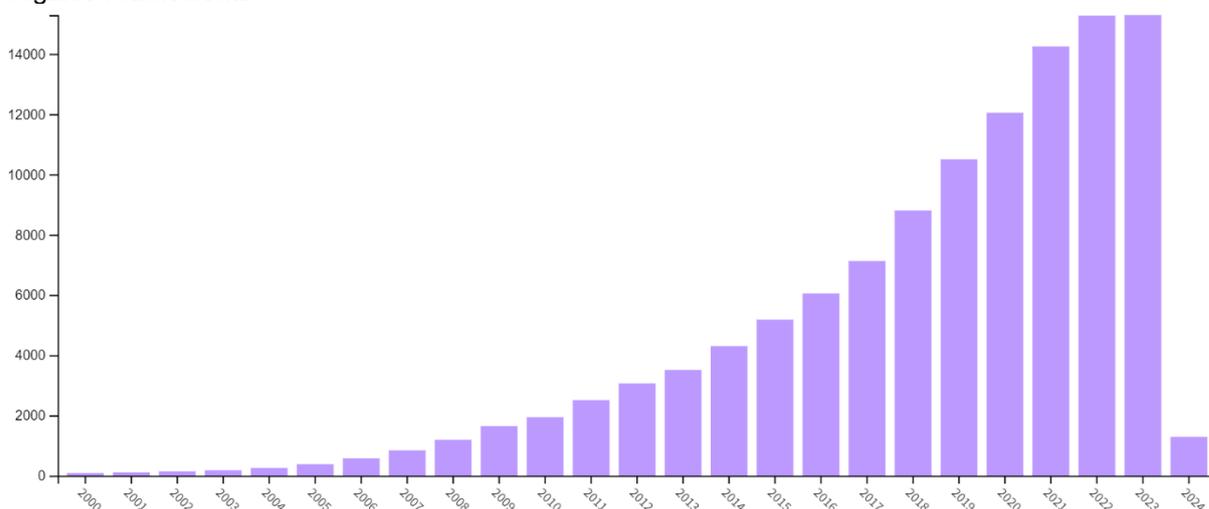
Figura 5: Representação simplificada de uma MOF.



Fonte: O autor (2020)

Em 1995 Yang e colaboradores, relataram pela primeira vez as MOFs evidenciando a viabilidade na formação de estruturas com suas propriedades bem definidas, como seu crescimento geométrico e as interações específicas entre o íon metálico e os ligantes orgânicos. A partir desse trabalho, diversos grupos de pesquisa colaboraram para o desenvolvimento de estudos e abordagens sobre estruturas, propriedades e aplicações das MOFs. Pesquisas envolvendo MOFs vem crescendo muito nos últimos anos. Milhares de publicações anuais vêm sendo registradas nos meios acadêmicos conforme evidencia a Figura 6. A enorme diversidade estrutural de MOFs reportadas reflete a alta intensidade de pesquisas neste campo (YAGHI; LI, 1995).

Figura 6: Contagem dos artigos publicados nos últimos 25 anos com tópicos relacionados a “Metal Organic Frameworks”.

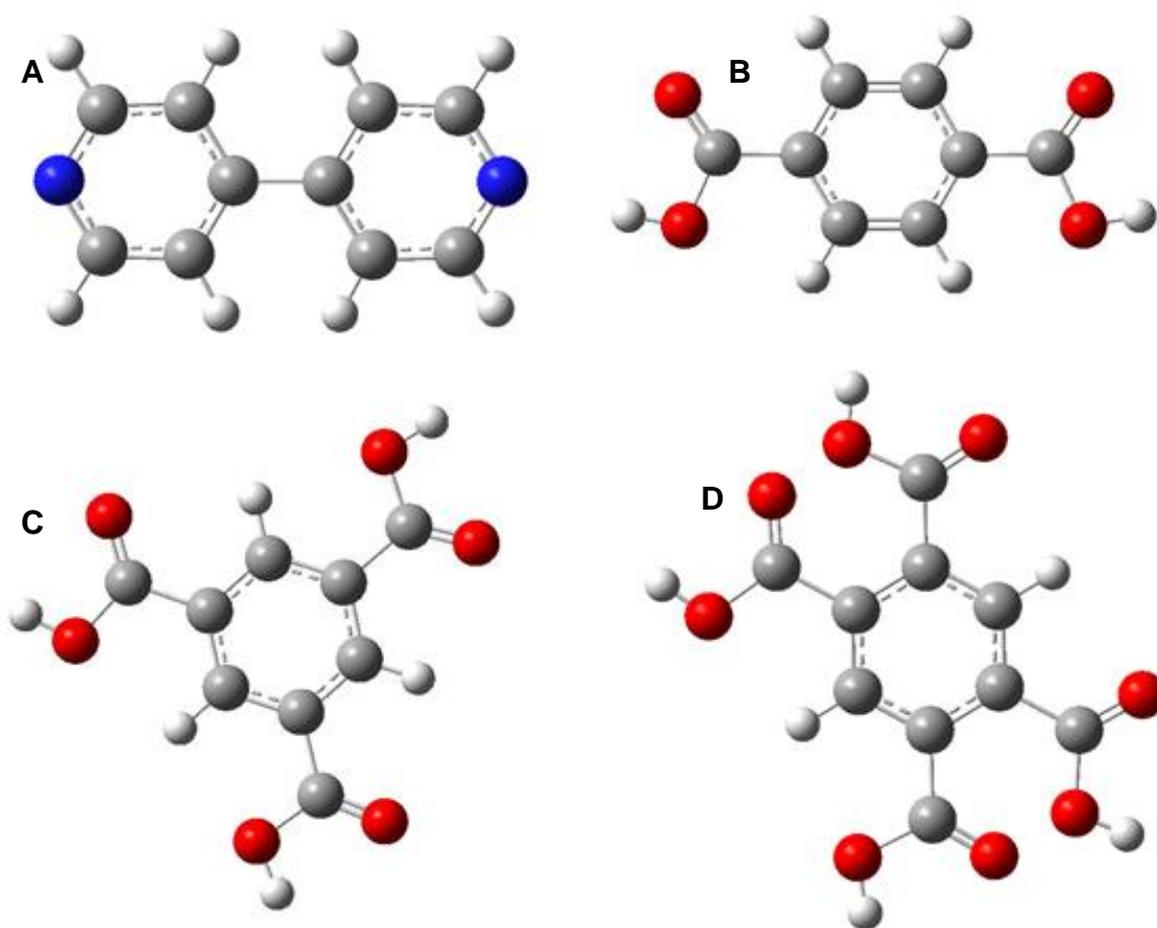


Fonte: *Web of science* (2024)

A automontagem de estruturas supramoleculares a partir de íons metálicos com ligantes orgânicos cujos grupos funcionais são nitrogenados, como a 4,4'-bipiridina (Bipy) (Figura 7A), fornece estruturas mais flexíveis e que em alguns casos acabam entrando em colapso, o que torna as MOFs menos estáveis. Já os ácidos benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC, Figura 7B), benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC, Figura 7C) e benzeno 1,2,4,5-tetracarboxílico (H₄BTC, Figura 7D), possuem ácidos carboxílicos como grupos funcionais, que coordenam de forma bidentada. Essa forma de coordenação permite a formação de estruturas mais rígidas, devido ao efeito quelato e também pela capacidade de formar grupos polinucleares inorgânicos entre o metal e o carboxilato (M-O-C). Esses grupos são conhecidos como unidades de construção secundárias (*Secondary Building Units* - SBUs), tornando as MOFs mecanicamente

estáveis, evidenciando a viabilidade da formação de arquiteturas moleculares específicas preservando aspectos geométricos e direcionais dos centros metálicos e ligantes orgânicos presentes nas mesmas. Devido à grande variedade na geometria das SUBs, as MOFs podem ser construídas com a topologia desejada, o que leva a diversas aplicações, como o armazenamento de gases, transporte de fármacos, sensores analíticos, entre outras funcionalidades (CHAE *et al.*, 2004; EDDAOUDI; LI; YAGHI, 2000; MOHAMED EDDAOUDI DAVID B. MOLER; YAGHI, 2001; SHAH *et al.*, 2020).

Figura 7: Estrutura dos ligantes orgânicos Bipy (A), H₂BDC (B), H₃BTC (C) e H₄BTC (D).



Fonte: Estruturas construídas através do software *GaussView 6* (2020).

2.6.1 Metodologias de síntese para MOFs

As MOFs podem ser produzidas através de variadas metodologias, como a solvotermal, assistida por micro-ondas, mecanoquímica, sonoquímica e eletroquímica. Para efeito de comparação das metodologias sintéticas, os parâmetros experimentais para a produção de MOFs de Cu-BTC estão ilustrados na Tabela 2.

A metodologia solvotermal possui como característica um longo tempo reacional, temperaturas acima do ponto de ebulição do solvente utilizado, e o sistema sob alta pressão. O longo tempo reacional está ligado ao número de mols do ligante orgânico utilizado (Tabela 2, entrada 1) (SCHLICHTE; KRATZKE; KASKEL, 2004). A metodologia assistida por micro-ondas apresenta altos rendimentos em pouco tempo reacional. Entretanto, a metodologia necessita de solventes orgânicos para a redução do ligante, utilização de sais como fonte de íons metálicos e de temperaturas altas que não favorecem o controle do crescimento dos cristais. Quando comparadas as metodologias solvotermal e a assistida por micro-ondas, é possível observar uma grande redução do tempo reacional na síntese utilizando número de mols similar através de temperaturas mais brandas (Tabela 2, entradas 1 e 2) (BLANITA *et al.*, 2016).

A metodologia mecanoquímica não envolve o uso de solventes para a reação e utilizam-se reagentes sólidos. É um método simples, rápido e ambientalmente correto. Quando comparada com as metodologias já citadas, a mecanoquímica apresenta melhores resultados: (1) por não utilizar solventes, (2) mesmo tempo reacional que a metodologia assistida por micro-ondas, (3) e com temperatura ambiente (Tabela 2 entradas 1, 2 e 3) (KLIMAKOW *et al.*, 2010). A metodologia sonoquímica obtém MOFs com baixos tempos reacionais, aquecimento extremamente altos e as condições extremas podem promover reações químicas pela formação imediata de um excesso de núcleos de cristalização, produzindo finos cristais. Porém, a metodologia necessita da utilização de sais como fonte de íons metálicos e de altas temperaturas. Apesar do baixo tempo reacional (30 min), a metodologia sonoquímica não apresenta destaque diante das outras metodologias já citadas, pois assim como a solvotermal apresenta temperaturas elevadas. Também emprega solventes considerados tóxicos, como a dimetilformamida (DMF), para a redução do ligante (Tabela 2, entradas 1 e 4) (ARMSTRONG *et al.*, 2017).

Tabela 2: Produção de MOFs de Cu-BTC em diferentes metodologias sintéticas.

Entrada	Metodologia	Fonte Metálica	Solvente	Tempo (min)	n (mmol)	T (°C)	Ref.
1	Solvotermal	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	EtOH:H ₂ O	720	2,0	120	[1]
2	Micro-ondas	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	EtOH:H ₂ O:DMF	10	1,8	70	[2]
3	Mecanoquímica	Cu(OAc) ₂ ·H ₂ O	-	10	1,9	25	[3]
4	Sonoquímica	Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF:H ₂ O	30	1,4	100	[4]
5	Eletroquímica	Cu ⁰	EtOH	120	2,4	25	[5]

[1]: (SCHLICHTE; KRATZKE; KASKEL, 2004); [2]: (BLANITA *et al.*, 2016); [3]: (KLIMAKOW *et al.*, 2010); [4]: (ARMSTRONG *et al.*, 2017); [5]: (HARTMANN *et al.*, 2008).

A metodologia eletroquímica de dissolução anódica, relatada pela primeira vez por Mueller e colaboradores, consiste na geração de íons cobre (Cu²⁺) através da redução de um eletrodo de sacrifício na solução eletrolítica contendo o ligante orgânico. A metodologia eletroquímica pode ocorrer através da aplicação de corrente ou potencial constante, onde os íons metálicos gerados reagem imediatamente com os ligantes orgânicos já desprotonados para a formação das MOFs próximas a superfície do eletrodo (MUELLER *et al.*, 2006). A metodologia eletroquímica é pouco explorada e fornece grandes vantagens quando comparadas às demais, como a seletividade, baixo custo, segurança operacional, baixo tempo reacional e fácil automação. Quando comparada com as outras metodologias, a eletroquímica tem uma grande vantagem, que é a injeção controlada dos íons metálicos no sistema reacional mediante a oxidação eletroquímica de um anodo de sacrifício, onde os íons formados reagem imediatamente com o ligante orgânico, tendo um maior controle no crescimento dos cristais. Assim como a mecanoquímica, a metodologia eletroquímica apresenta condições brandas de síntese, não havendo necessidade de aquecimento durante a reação (Tabela 3) (FRONTANA-URIBE *et al.*, 2010; HARTMANN *et al.*, 2008).

A cinética da polimerização ocorre de maneira controlada sem a necessidade de sais, tratamentos térmicos, atmosfera controlada ou altas pressões, otimizando a cristalinidade das MOFs obtidas. O processo apresenta baixo custo e grande aplicabilidade para a produção em escala industrial (DEY *et al.*, 2014). Exemplos dos metais já explorados na produção de MOFs através da metodologia eletroquímica de dissolução anódica, assim como parâmetros sintéticos utilizados (eletrodos, solventes e o tempo reacional) estão ilustrados na tabela 3. MOFs de Fe, Tb, Gd, Ni, Cu, Mg e Zn foram produzidas via eletroquímica, através de baixos tempos reacionais (15 – 150 min) e utilizando de eletrodos das mais diferentes morfologias, como placas, folhas,

pastilhas e espumas (Tabela 3). Diante das vantagens apresentadas pela metodologia eletroquímica e tendo em vista a grande variedade de metais disponíveis, pode-se afirmar que a síntese por dissolução anódica ainda é muito pouco explorada.

Tabela 3: Diferentes metais explorados na metodologia eletroquímica de dissolução anódica na produção de MOFs.

Entrada	MOF	Eletrodo	Solvente	Tempo (min)	Ref.
1	Fe-BTC	Placas	EtOH:H ₂ O	45 min	[1]
2	Tb-BTC	Folhas	EtOH:H ₂ O	15 min	[2]
3	Gd-BTC	Folhas	EtOH:H ₂ O	15 min	[3]
4	Ni-BTC	Espuma	EtOH:H ₂ O	60 min	[4]
5	Cu-BTC	Placas	MeOH	150 min	[5]
6	Mg-BTC	Placas	EtOH:H ₂ O	90 min	[6]
7	Zn-BDC	Pastilha	DMF	30 min	[7]

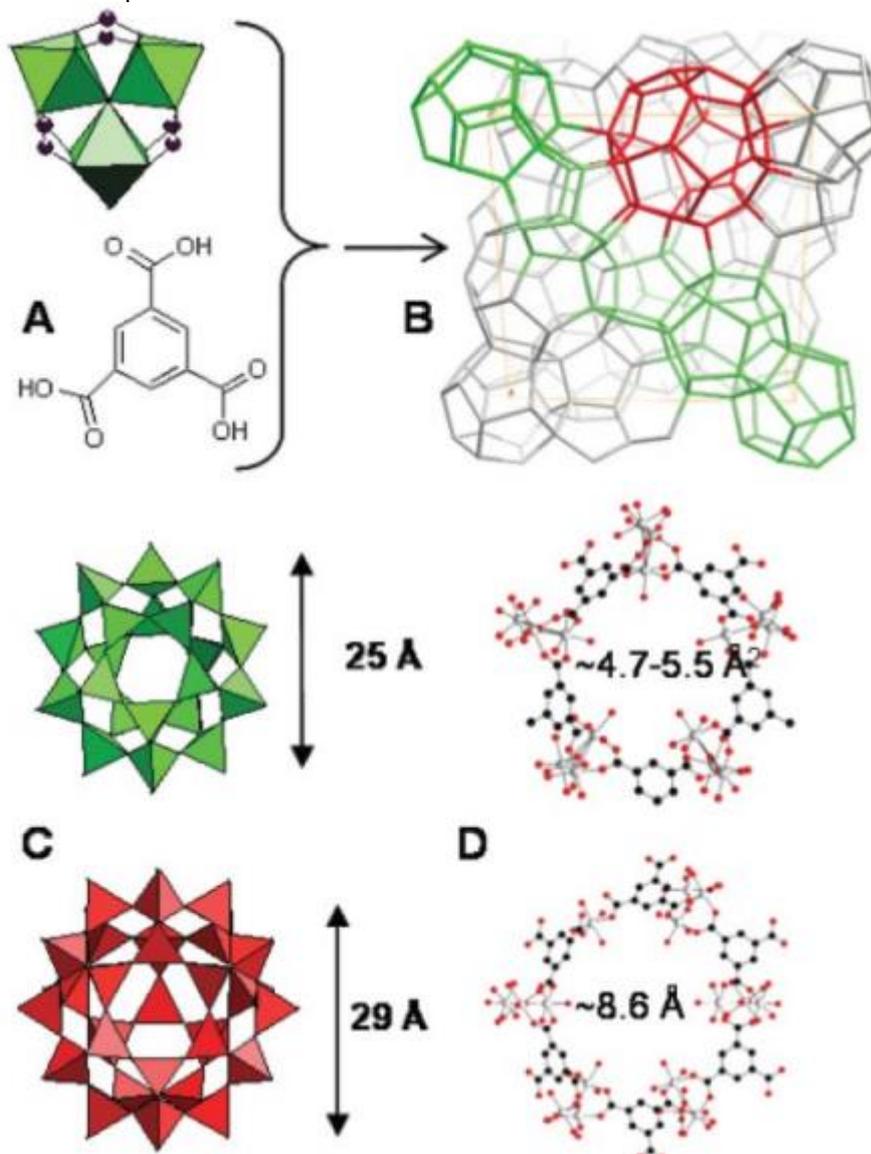
[1](CAMPAGNOL *et al.*, 2013); [2](CAMPAGNOL *et al.*, 2014); [3](CAMPAGNOL *et al.*, 2014); [4](JABARIAN; GHAFARINEJAD, 2019); [5](MUELLER *et al.*, 2006); [6](WAHYU LESTARI *et al.*, 2019); [7] (YANG *et al.*, 2014)

2.6.2 MIL-100 (Fe) para corantes orgânicos

As aplicações de remediação de água de Fe-MOFs requerem alta estabilidade estrutural que está diretamente correlacionada à densidade de carga e ao princípio ácidos e bases de Pearson (PEARSON, 1968b). A maioria das MOFS de ferro são baseados no estado de oxidação Fe⁺³, o ligante perfeito para este íon metálico de ácido duro de alta valência são ligantes orgânicos à base de carboxilato (base dura). Com base no número de locais de ligação separados, essas estruturas orgânicas são divididas em ligantes ditópicos, tritópicos e tetratópicos já relatados acima (Figura 7) (JOSEPH *et al.*, 2021).

O ácido trimesico, também conhecido como ácido benzênico-1,3,5-tricarboxílico, é amplamente utilizado como ligante em MOFs. Um exemplo é a MIL-100 (Fe) ou FeBTC com topologia MTN (Figura 8), que possui uma estrutura semelhante à de zeólitas. Nesta MOF, a estrutura tetraédrica é formada pela ligação do ácido trimesico às SUBs [Fe₃(μ₃-O)(COO)₆] (JEREMIAS; HENNINGER; JANIÁK, 2016). O MIL-100(Fe) apresenta dois tipos de mesoporos permanentes com aberturas de 25 e 29 Å, que são acessíveis por meio de janelas microporosas pentagonais e hexagonais. A área superficial deste material é estimada em mais de 2800 m².g⁻¹ (HORCAJADA *et al.*, 2007).

Figura 8: Estrutura do MIL-100(Fe). (A) SUBs de ferro e ácido trimésico. (B) Vista esquemática de uma célula unitária de MIL-100(Fe). (C) os dois tipos de gaiolas em modo poliédrico. (D) Janelas pentagonais e hexagonais em bolas e paus.



Fonte: Adaptado de (HORCAJADA *et al.*, 2007).

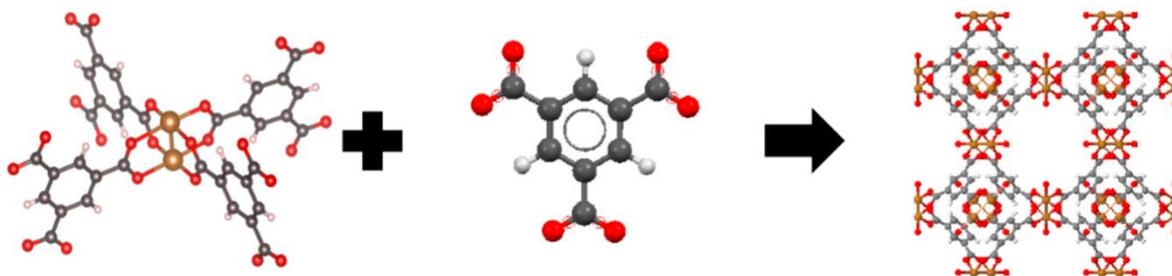
As aplicações da MIL-100 (Fe) na degradação de poluentes é bastante estudada. Tan e colaboradores abordaram a síntese da MIL-100(Fe) com controle de tamanho de partícula e sua capacidade de adsorção para o azul de metileno (AM). Os resultados indicaram uma alta capacidade de adsorção do AM para a MIL-100(Fe) para o AM, atingindo 1.105 mg/g, com interações eletrostáticas e ácido-base desempenhando um papel crucial no processo. A estabilidade da MIL-100(Fe) foi comprovada, mesmo em condições básicas, e a capacidade de adsorção aumentou com o tamanho das partículas, influenciada pela área superficial e volume de poros adequados. Esses achados ressaltam o potencial da MIL-100(Fe) como um

adsorvente eficaz para a remoção de corantes em águas contaminadas, destacando a importância do controle do tamanho de partícula e das interações superficiais (TAN *et al.*, 2015).

2.6.3 HKUST-1 para corantes orgânicos

Sendo um dos primeiros polímeros de coordenação sintetizados, a *Hong Kong University of Science and Technology* (HKUST-1) foi sintetizada pela primeira vez em 1999 por Chui e colaboradores (CHUI *et al.*, 1999). HKUST-1 é uma rede metalorgânica obtida a partir do cobre e do ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico (H₃BTC), é um tipo de MOF que foi desenvolvida devido ao seu fácil processo de síntese, grande área superficial e poros regulares (DU *et al.*, 2019). No entanto, semelhante a outros materiais porosos, o HKUST-1 enfrenta desafios de difusão para moléculas maiores devido ao tamanho das partículas, em torno de 20 nm, e à estrutura porosa regular, que resulta em uma área superficial na faixa de 1.500 a 2.100 m²/g, com tamanho de microporos (QIN *et al.*, 2016).

Figura 9: SUBs de cobre e ácido trimésico resultando na estrutura do HKUST-1.



Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2021).

Zhang e colaboradores, reportaram a eficiência da descoloração do corante AM utilizando a MOF HKUST-1 como fotocatalisador sob luz visível. O composto HKUST-1/PMS/Vis demonstrou os melhores resultados para a degradação do AM, o qual teve um rendimento duas vezes maior quando comparado com a MOF HKUST-1 pura no tempo de 120 min. De maneira geral, o peroxomonossulfato (PMS) atua como um aceitador de elétron, que é ativado pela presença do HKUST-1 quando submetido à luz visível. Quando o PMS é ativado, são gerados radicais livres (SO₄^{•-} e [•]OH), que são os responsáveis pela degradação do AM em solução (ZHANG *et al.*, 2020).

2.7 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo em que uma substância é removida de uma fase e concentrada em outra, sendo o material removido chamado de adsorbato e o material onde ocorre a adsorção denominado adsorvente (CRINI *et al.*, 2019). Os adsorventes são substâncias sólidas, porosas, com uma área superficial elevada onde ocorre a adsorção do adsorbato, que se acumula na superfície do adsorvente. Esse procedimento consiste na movimentação de massa entre um material sólido e um fluido, visando a concentração de uma substância presente em uma solução líquida ou gasosa na superfície do sólido poroso, dependendo da quantidade de adsorvente e de sua área superficial. (Figura 10) (DĄBROWSKI, 2001).

Figura 10: processo de adsorção no espaço poroso.



Fonte: Adaptado de (LI, ZHANG, *et al.*, 2020)

A adsorção ocorre pela difusão de partículas da fase fluida para o sólido poroso devido às forças atrativas provenientes da superfície do sólido (SANGHI; BHATTACHARYA, 2002). Pode ser classificada em adsorção física e adsorção química. Na adsorção física, as forças envolvidas são geralmente fracas, como as forças de Van der Waals, entre as moléculas do adsorbato e a superfície do adsorvente. Já na adsorção química, as moléculas ou íons se unem ao adsorvente por ligações químicas, como ligações covalentes, depositando-se em sítios que favorecem o maior número de coordenações (WANG; GUO, 2020).

Na tabela 4 temos uma comparação com as características da adsorção física e química, a natureza da interação entre as espécies, a dependência da quantidade adsorvida em relação ao adsorbato e adsorvente, a especificidade, a temperatura de ocorrência, a energia de ativação, a formação de multicamadas, a dessorção e a dificuldade de dessorção em cada tipo de adsorção.

Tabela 4: Comparação entre adsorção física e química.

Adsorção Física	Adsorção Química
<ul style="list-style-type: none"> • Causada por forças de van der Waals. • Não há transferência de elétrons. • Adsorção possível em multicamadas. • A espécie adsorvida conserva sua natureza. • Fácil dessorção. 	<ul style="list-style-type: none"> • Causada por forças eletrostáticas e ligações covalentes. • Há transferência de elétrons. • Adsorção no máximo em monocamadas. • A espécie adsorvida sofre transformação • A dessorção pode ser difícil ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

2.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética de adsorção refere-se à taxa de remoção do adsorbato na fase fluida em relação ao tempo. Nesse processo, ocorre a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente. Esses componentes devem migrar através dos microporos até as regiões internas do adsorvente (PLAZINSKI; RUDZINSKI, 2009).

O processo de adsorção é influenciado pelas características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente, da solução e do sistema experimental. Fatores como a natureza, massa molar e solubilidade do adsorbato, a natureza e estrutura dos poros do adsorvente, o pH, a temperatura e a concentração da solução, desempenham um papel importante na cinética de adsorção.

Para estudar os mecanismos que controlam o processo de adsorção, são utilizados diversos modelos cinéticos lineares. Os modelos mais comuns são os de Pseudo-primeira ordem e Pseudo-segunda ordem. Quando a difusão superficial é a

etapa determinante da taxa de adsorção, o modelo de Pseudo-primeira ordem é aplicado (PLAZINSKI; RUDZINSKI, 2009). Já o modelo de Pseudo-segunda ordem considera que a etapa limitante do processo é a adsorção química na superfície do adsorvente (SIMONIN, 2016a). Esses modelos são essenciais para compreender e prever o comportamento da adsorção em sistemas diversos.

2.8.1 Modelo cinético Pseudoprimeira ordem

O modelo matemático que descreve a cinética de pseudoprimeira ordem foi descrito por Lagergren e é utilizado para descrever o mecanismo de adsorções em fase líquida, descrito no processo de difusão que ocorre entre a fase líquida e a superfície da fase sólida. (REVELLAME *et al.*, 2020).

Uma das características importantes do modelo de pseudoprimeira ordem é sua capacidade de avaliar se a cinética de adsorção das espécies químicas é predominantemente controlada pela difusão externa. Isso significa que a taxa de adsorção é estimulada principalmente pela difusão do líquido na superfície do sólido, independentemente da concentração da solução (SIMONIN, 2016b).

As Equações 15 e 16 apresentam o modelo diferencial e não linear:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (15)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (16)$$

onde, k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}) no tempo t , respectivamente.

2.8.2 Modelo cinético Pseudosegunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem descreve que a velocidade da reação de adsorção é influenciada pela quantidade de material adsorvido na superfície do catalizador e pela quantidade adsorvida no equilíbrio. Isso significa que a taxa de adsorção é proporcional à quantidade de soluto que está adsorvido na superfície do adsorvente e à quantidade adsorvida no equilíbrio (REVELLAME *et al.*, 2020).

A taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença entre a concentração na fase sólida em qualquer momento e a concentração na fase líquida no equilíbrio. Isso sugere que a velocidade da adsorção é determinada pela diferença

de concentração entre a fase sólida e a fase líquida, sendo essa diferença elevada ao quadrado (SIMONIN, 2016b).

As Equações 17 e 18 apresentam o modelo diferencial e não linear:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (17)$$

$$q_t = \frac{k_e q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (18)$$

onde, k_2 representa a constante de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

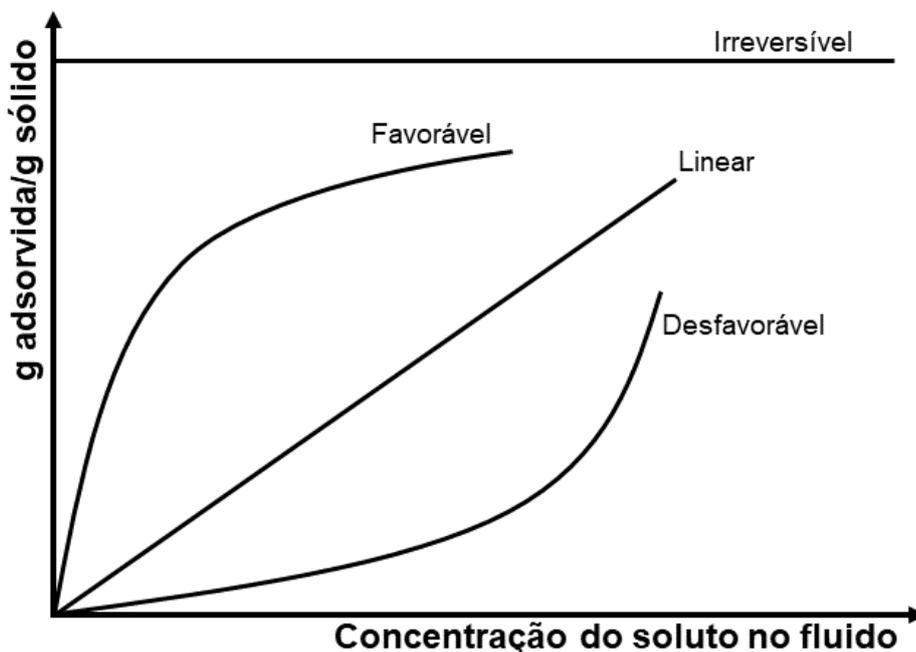
2.8.3 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são ferramentas fundamentais para compreender a interação entre um soluto (adsorvato) e um sólido (adsorvente) em sistemas sólido-líquido. Elas representam a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvida no adsorvente e a pressão ou concentração, ainda presente, do soluto na solução após o equilíbrio ser alcançado. Essas isotermas são gerados a partir de dados que relacionam a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente com a concentração do soluto na solução após o equilíbrio (ZOU *et al.*, 2021).

As formas dos isotermas mostram como a concentração de equilíbrio no sólido adsorvente varia em relação à concentração na fase líquida. A interpretação desses isotermas oferece informações importantes sobre o processo de adsorção.

A classificação dos isotermas é uma prática antiga, com diferentes tipos propostos ao longo dos anos pela comunidade acadêmica. Por exemplo, na Figura 11 a isoterma linear indica que a quantidade de soluto retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida. Por outro lado, a isoterma favorável indica uma alta retenção de soluto por unidade de massa do adsorvente mesmo para baixas concentrações de equilíbrio do soluto na fase líquida. Por outro lado, os isotermas irreversível e desfavorável mostram que a quantidade de soluto retida por unidade de massa do adsorvente é independente da concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida e é baixa, mesmo para altas concentrações de equilíbrio do soluto na fase líquida.

Figura 11: Formas de isotermas.



Fonte: Adaptado de (ZOU *et al.*, 2021)

A forma de um isoterma não fornece apenas informações sobre a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato, mas também mostra o possível modo de interação em nível molecular. Isso significa que a maneira como a curva da isoterma se comporta pode indicar como as moléculas do adsorvato interagem com o adsorvente em um nível molecular, fornecendo percepções sobre a natureza da ligação e a eficácia do processo de adsorção.

Esses isotermas são essenciais para modelar e prever o comportamento do sistema de adsorção, auxiliando no projeto e na operação de processos que envolvem adsorção. A escolha da correlação mais apropriada para as curvas de equilíbrio é fundamental para garantir a precisão e a confiabilidade dos resultados obtidos.

A classificação dos isotermas de adsorção de acordo com a IUPAC fornece informações importantes sobre o tipo de interação adsorvente-adsorvato e as características do processo de adsorção, Figura 12 (THOMMES *et al.*, 2015).

Isotermas reversíveis do Tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como: carvões ativados, peneiras moleculares, zeólitas e certos óxidos porosos. Esses isotermas exibem uma forma côncava em relação ao eixo p/p_0 , com a quantidade adsorvida se aproximando de um valor limite governado pelo volume de microporos acessíveis em vez da área superficial interna. A rápida absorção em valores muito baixos de p/p_0 é atribuída às

interações aprimoradas adsorvente-adsorvato em microporos estreitos, levando ao preenchimento de microporos nessas baixas pressões. As isotermas do Tipo I(a) correspondem a materiais com predominantemente microporos estreitos ($< \sim 1$ nm), enquanto as isotermas do Tipo I(b) estão associadas a materiais com uma ampla gama de tamanhos de poros, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos estreitos ($< \sim 2,5$ nm).

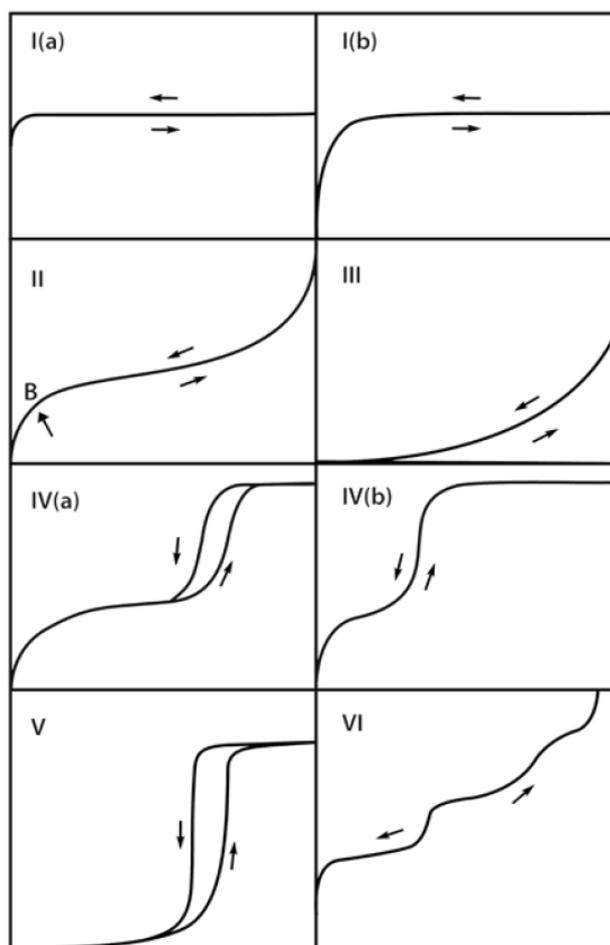
Isotermas reversíveis do Tipo II são observadas na fisisorção da maioria dos gases em adsorventes não porosos ou macroporosos. Essas isotermas resultam da adsorção irrestrita de monomolecular a multicamadas até valores elevados de p/p_0 . A presença ou ausência de um Joelho acentuado, denominado Ponto B, indica a transição da adsorção de monocamada para multicamadas. Uma curvatura gradual sugere uma sobreposição significativa entre a adsorção de monocamada e multicamadas, com a espessura da multicamada adsorvida aumentando sem limite à medida que p/p_0 se aproxima de 1.

Isotermas do Tipo III não possuem um Ponto B distinto e formação de monocamada, significando interações relativamente fracas adsorvente-adsorvato, onde as moléculas adsorvidas se agrupam em locais favoráveis na superfície de sólidos não porosos ou macroporosos. Ao contrário das isotermas do Tipo II, a quantidade adsorvida permanece finita na pressão de saturação ($p/p_0 = 1$).

Isotermas do Tipo IV e V são características de adsorventes mesoporosos como géis de óxido, adsorventes industriais e peneiras moleculares mesoporosas. O comportamento de adsorção em mesoporos é influenciado por interações adsorvente-adsorvato e interações dentro do estado condensado. Essas isotermas envolvem adsorção inicial de monocamada a multicamadas nas paredes dos mesoporos, seguida por condensação de poros, onde o gás se condensa para uma fase semelhante a líquido em poros em pressões abaixo da pressão de saturação do líquido a granel. Isotermas do Tipo IV e V frequentemente exibem um patamar de saturação final, às vezes reduzido a um ponto de inflexão.

Isoterma Tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas; representa uma adsorção camada a camada, onde a altura do degrau na isoterma corresponde à capacidade da monocamada adsorvida em cada camada.

Figura 12: Classificação das isotermas de acordo com a IUPAC



Fonte: Adaptado de (ZHANG *et al.*, 2021).

2.8.4 Modelo Isotérmico de Adsorção de Langmuir

Langmuir, em 1918, desenvolveu uma equação isotérmica para o fenômeno da adsorção, que se tornou a base para o desenvolvimento de várias isotermas de adsorção. Ele estudou a formação de filmes unimoleculares, utilizando ácidos graxos de cadeia longa como ácido esteárico ou oleico, em superfícies de líquidos insolúveis e sua interação com superfícies de vidro, mica e platina. Com base em suas análises, Langmuir propôs um modelo isotérmico de adsorção em monocamada, conhecido como isoterma de quimiossorção (LANGMUIR, 1916). Além disso, Langmuir trouxe várias considerações importantes sobre a adsorção, incluindo: formação da monocamada, orientação molecular e forças de adsorção de natureza química.

Além disso, esse modelo se fundamenta na premissa de que a adsorção ocorre em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente equivalentes, podendo acomodar apenas um íon ou

molécula em cada um deles. A expressão proposta por Langmuir é descrita pela Equação 19 (JAWAD; ABDULHAMEED, 2020):

$$q_e = q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (19)$$

onde, C_e representa a concentração de corante no equilíbrio (mg/L), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg/g), q_m é a capacidade máxima de adsorção teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg/g), e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L/mg).

Embora tenha sido observado experimentalmente que a suposição de interação mínima entre as moléculas adsorvidas não corresponde totalmente à realidade, a isoterma de Langmuir continua sendo eficaz na descrição e modelagem de processos de adsorção. Mesmo com essa discrepância, o modelo de Langmuir é amplamente utilizado e fornece percepções valiosas sobre a adsorção em superfícies.

2.8.5 Modelo Isotérmico de Adsorção de Freundlich

O modelo de Freundlich propõe que os sítios de ligação do adsorvente são ocupados de forma exponencial, formando múltiplas camadas (PROCTOR; TORO-VAZQUEZ, 1996). Isso sugere a heterogeneidade da superfície do material adsorvente, onde mais de um sítio de ligação interage com o adsorvato, ocupando esses sítios de ligação de forma decrescente. Além disso, esse modelo assume que o processo de adsorção é ilimitado, ou seja, não prevê a saturação do adsorvente. A equação do modelo de Freundlich é representada pela Equação 20:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (20)$$

onde, K_f (mg/g(mg/L)^{-1/n}) é a constante de Freundlich, C_e representa a concentração de corante no equilíbrio (mg/L), n é a constante adimensional que indica a intensidade de adsorção. K_f está diretamente ligada à capacidade de adsorção, indicando que quanto maior seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico $1/n$ está relacionado com a intensidade de adsorção, variando com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ estão entre 0,1 e 1,0, o processo de adsorção é considerado favorável (PROCTOR; TORO-VAZQUEZ, 1996).

2.8.5 Modelo Isotérmico de Adsorção de Temkin

Mikhail Temkin desenvolveu um modelo isotérmico de adsorção que contrasta com o modelo proposto por Langmuir. Com base nos estudos de Langmuir sobre adsorção, Temkin introduziu suposições que levaram a uma abordagem diferente na descrição do fenômeno de adsorção. A equação de isoterma de Temkin é uma modificação da equação de Langmuir que leva em consideração a interação entre as moléculas adsorvidas na superfície (JAWAD *et al.*, 2020). A Equação 21 de isoterma de Temkin é dada por:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln (K_T C_e) \quad (21)$$

onde, q_e (mg/g) é a capacidade de adsorção de equilíbrio, C_e (mg/L) é a concentração de corante em solução em equilíbrio, K_T (L/mg) é a constantes Temkin, R (8,314 J/molK), T (K), b_T (J/mol) e n representam a constante do gás, temperatura, calor de adsorção e intensidade de adsorção, respectivamente.

Outra correção significativa feita por Temkin foi que os sítios de adsorção não são uniformes, eles verdadeiramente representaram uma concordância melhor com os dados experimentais. Além disso, ele reportou que as moléculas contribuíam igualmente para o processo de adsorção, levando a um modelo um pouco mais complexo que o de Langmuir (TEMKIN, 1979).

Uma das contribuições mais significativas de Temkin foi a suposição de que a energia de adsorção das moléculas de adsorvato decresce linearmente, em oposição à suposição anterior de um decaimento logarítmico. Ele também destacou que essa energia de adsorção seria uma função da temperatura, introduzindo assim um novo elemento na modelagem da adsorção (TEMKIN, 1979).

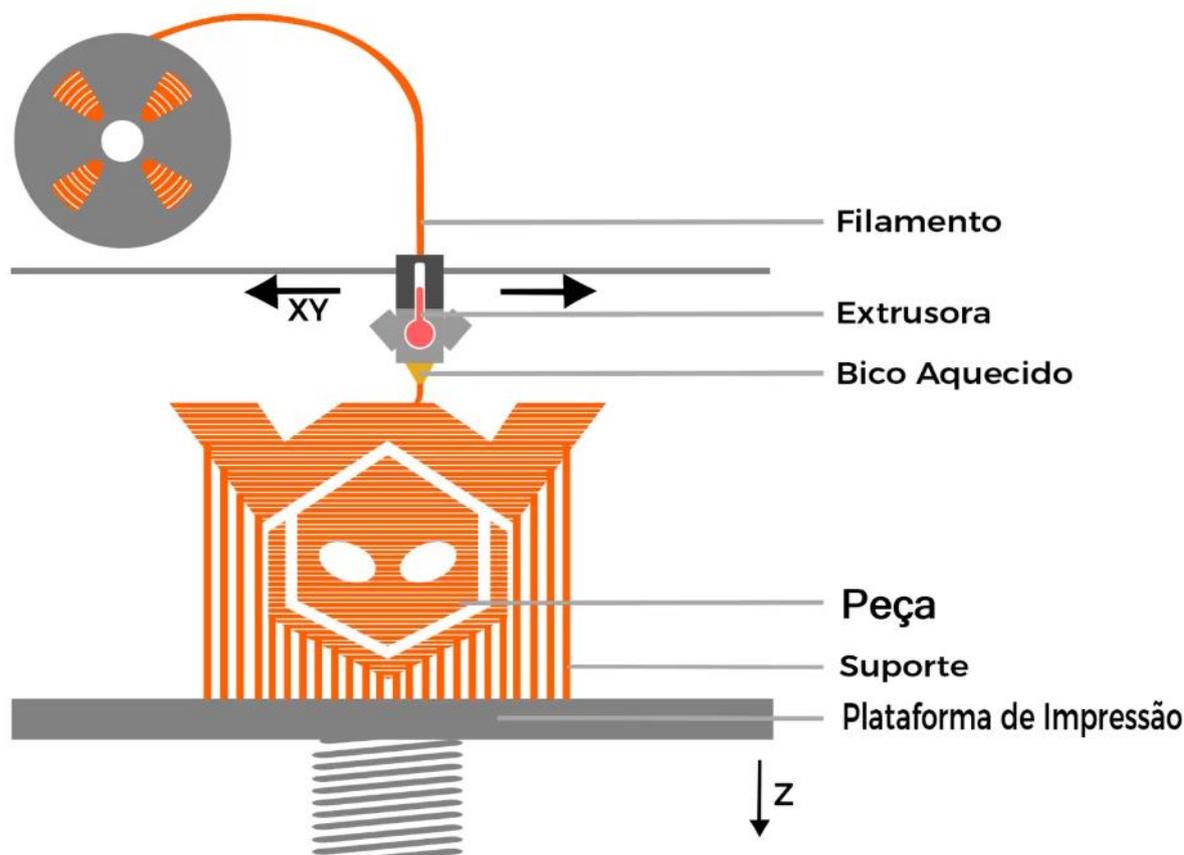
2.9 IMPRESSÃO 3D

A impressão 3D é uma técnica da manufatura aditiva capaz de imprimir em três dimensões, funcionamento similar a uma impressora comum, porém realiza a impressão por camadas, e utiliza outros materiais, como: Polimento, metais, cimento, entre outros. Horvath e colaboradores, descreveram como uma analogia a construção civil, onde são caracterizadas pela construção gradual, ou seja, camada por camada (HORVATH, 2014).

A modelagem por fusão e deposição (FDM) na impressão 3D utiliza filamentos de materiais poliméricos termoplásticos como matéria-prima, sendo os mais comuns o Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS) (BIN HAMZAH *et al.*, 2018), o Ácido Polilático (PLA) (TÜMER; ERBIL, 2021), o Polivinil Álcool (PVA) (DATTOLA *et al.*, 2019), o nylon e materiais compósitos. Esses materiais, devido às propriedades mecânicas, físicas, químicas, processabilidade e ao seu custo inferior, tornam adequados para diferentes aplicações na impressão 3D.

Neste processo, como mostra a figura 13, a impressora deposita o filamento, sobre uma plataforma de impressão com o uso de um bico aquecido. O material aquecido a uma temperatura ligeiramente acima do seu ponto de fusão dentro do bico, depois é extrudado através de um bocal para plataforma de impressão e arrefecido até se solidificar e formar uma camada. Após a conclusão da primeira camada, a impressora sobe o nível do bico, permitindo a construção da próxima camada sobre a anterior. A deposição camada por camada é crucial para a criação do objeto desejado. O material idealmente solidifica quase instantaneamente após a deposição, garantindo a precisão e integridade da peça. Em alguns casos, a depender da peça que está sendo impressa, a peça necessita de um suporte que tem a função de sustentar, sem que o material impresso desmorone. Esse método de fabricação aditiva viabiliza a produção eficaz de objetos complexos, destacando a FDM como uma técnica promissora em áreas como engenharia, medicina, arquitetura, científica e design (MOHAMED; MASOOD; BHOWMIK, 2015).

Figura 13: Esquema representativo de uma impressora 3D de modelagem por fusão e deposição.



Fonte: Wishbox (2019).

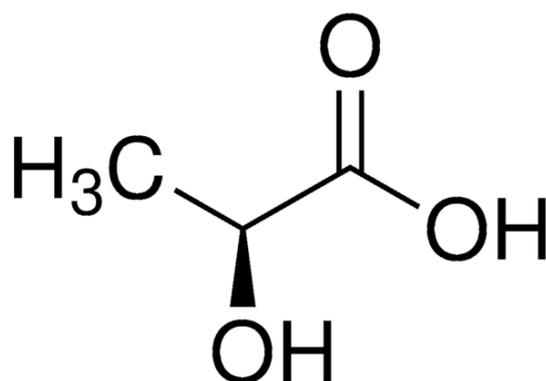
2.10 ÁCIDO POLILÁTICO (PLA)

O PLA é um dos biopolímeros principais das categorias dos biodegradáveis, devido as suas propriedades físicas e mecânicas de tração e resistência que chegam em aproximadamente 70 MPa, modulo de elasticidade próximo dos 4 GPa [REF18-19]. Ele é produzido a partir da polimerização do ácido láctico, onde sua principal fonte de obtenção é a partir da fermentação bacteriana da glicose extraída do milho (MANANDHAR; SHAH, 2020) ou da cana de açúcar (ADSUL; VARMA; GOKHALE, 2007).

O PLA é um polímero com amplas aplicações, não apenas como plástico biodegradável, ele é utilizado na produção de filmes, bandejas termoformadas para frutas e legumes, sacos de lixo biodegradáveis e até mesmo cápsulas para a liberação controlada de fertilizantes e pesticidas no solo (GUPTA; KUMAR, 2007). Essa versatilidade de aplicações demonstra a importância e a relevância do PLA como um material sustentável e funcional em diversas áreas.

O ácido láctico, precursor do polímero PLA, possui um carbono quiral em sua estrutura (Figura 14). Quando o ácido láctico passa por uma reação de polimerização para formar o PLA, ele se condensa em dímeros chamados lactídeos, o que significa que ele pode existir em duas formas estereoisoméricas: L-ácido láctico (levogiro) e D-ácido láctico (dextrogiro), podendo ocorrer isoladamente ou em uma mistura racêmica chamada DL, influenciando em suas propriedades (SANTORO *et al.*, 2016). A temperatura de transição vítrea do PLA é cerca de 60°C, indicando a transição de um estado vítreo para um estado mais flexível, enquanto a temperatura de fusão varia entre 170-180°C. As propriedades mecânicas do PLA, como temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão, são afetadas pela composição, processamento térmico e peso molecular, sendo a mistura racêmica amorfa e as fases L ou D semicristalinas, com temperatura de fusão em torno de 180°C (URAYAMA *et al.*, 2003).

Figura 14: Estrutura do ácido láctico, monomero do Poli(Ácido Láctico) (PLA).



Fonte: (URAYAMA *et al.*, 2003).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Síntese eletroquímica e modificação parcial das estruturas das MOFs de cobre e ferro, formando o compósito. Os materiais serão avaliados para obter a melhor atividade fotocatalítica do material em um processo simultâneo de adsorção/fotocatálise, para descoloração da solução dos corantes azul de metileno, vermelho do congo e remazol preto 5 sob irradiação solar simulada.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar MOFs de cobre ou ferro a partir da eletrossíntese de dissolução anódica utilizando BTC como ligante orgânico;
- Funcionalizar as MOFs preparadas com solução de Na_2S variando sua concentração;
- Caracterizar os fotocatalisadores modificados;
- Realizar ensaios de adsorção e fotodegradação do corante AM com os fotocatalisadores modificados;
- Realizar o estudo da cinética de fotodegradação do corante AM;
- Avaliar os ciclos de reuso dos fotocatalisadores na fotodegradação do AM;
- Preparar e caracterizar matrizes de PLA com a MOF modificada;
- Avaliar ensaios de foto-Fenton do corante AM utilizando as matrizes de PLA/FeBTC/FeS.

4 METODOLOGIA

4.1 REAGENTES

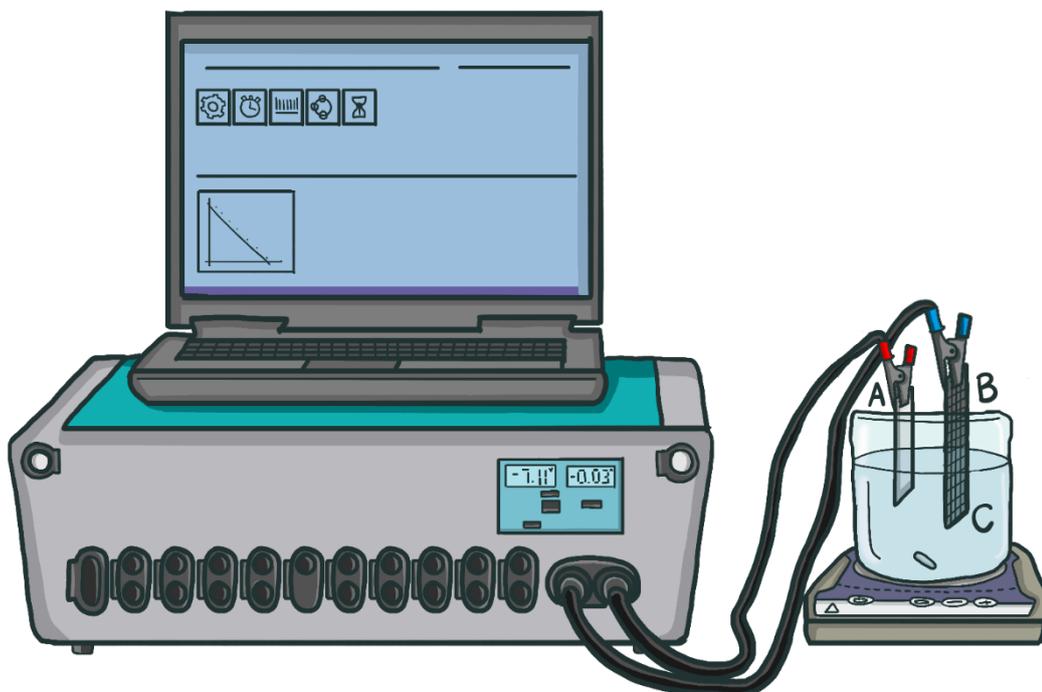
Todas as soluções foram preparadas utilizando solventes de alta pureza (destilados) e água deionizada de sistema Milli-Q Millipore® (EUA). Ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (H₃BTC, 95%), tetrafluoroborato de tetrabutilamônio (TBABF₄, ≥ 99,9%) e sulfeto de sódio nonahidratado (Na₂S.9H₂O, ≥ 99,0%) foram comprados da Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil. Álcool metílico, acetona e etanol foram adquiridos na Dinâmica, Brasil. As barras de chumbo, cádmio, níquel, cobalto e ferro foram obtidas através da Goodfellow.

4.2 ELETROSSÍNTESE DAS MOFs de CuBTC e FeBTC

A síntese da MOF contendo cobre foi realizada por meio da metodologia eletroquímica de dissolução anódica sob corrente constante utilizando uma célula eletroquímica de dois eletrodos (Figura 15), em que o eletrodo de trabalho era o eletrodo de cobre puro e o contra-eletrodo uma chapa de platina. O ligante empregado foi o H₃BTC. A solução eletrolítica consistia em 50 mL de DMF, contendo o H₃BTC em concentração 0,02 mol.L⁻¹ e o TBABF₄ como eletrólito de suporte em concentração 0,1 mol.L⁻¹, previamente agitados por 15 minutos para total solubilização do H₃BTC. Uma fonte de potencial foi utilizada para a aplicação da corrente constante de 60 mA durante um período de 90 minutos. Ao fim da eletrólise, é formado em solução um precipitado azul, referente ao CuBTC. O sólido resultante foi filtrado sob vácuo e lavado com etanol. Posteriormente, foi tratada termicamente, através de secagem durante 12 horas sob temperatura constante de 130 °C e ativada sob aquecimento de 170 °C por 2 horas resultando na MOF de CuBTC.

Para a síntese da MOF contendo ferro, foi realizado o mesmo procedimento, sendo utilizado para o eletrodo de trabalho uma barra de ferro.

Figura 15: Configuração eletroquímica utilizada para a produção das MOFs de CuBTC e FeBTC, respectivamente. A configuração da célula consiste em um (A) eletrodo de platina e um (B) eletrodo de trabalho imersos em uma (C) solução de DMF com o H₃BTC, utilizando o sal TBABF₄ como eletrólito.



Fonte: O autor (2020)

4.3 MODIFICAÇÃO DAS MOFs DE CuBTC E FeBTC UTILIZANDO Na₂S

A MOF CuBTC foi modificada misturando CuBTC com solução de Na₂S em diferentes concentrações (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol/L) sob agitação por 5 minutos. Após esse tempo, o sobrenadante foi descartado e o sólido resultante foi aquecido a 100°C durante 30 min. Para caracterização o material foi armazenado em temperatura ambiente e ausência de luz. As amostras foram intituladas como CuBTC/CuS 0,5, CuBTC/CuS 2,0, CuBTC/CuS 3,5 e CuBTC/CuS 5,0, respectivamente.

O mesmo procedimento foi realizado utilizando a MOF de FeBTC, com soluções de Na₂S, em diferentes concentrações (0,01, 0,02, 0,04, 0,06 e 0,08 mmol/L).

4.4 IMPRESSÃO 3D DA PLACA PLA

As placas de ácido polilático (PLA) foram fabricadas usando uma impressora 3D de mesa MakerBot Replicator Plus (MakerBot Industries, Nova York, NY, EUA). A Figura 16a mostra a impressora que funciona na modelagem por deposição fundida (FDM). A placa é impressa por um fornecimento contínuo de material derretido através

do bico. O material PLA é extrudado a 215 °C a uma velocidade de 90 mm/s. Neste estudo foi utilizado PLA de grau comercial (Crealiy CR-Silk (d = 1,75 mm)). A figura 16b mostra a placa de (24.0 x 80.0 x 1,5 mm) que foi construída utilizando uma ferramenta online (Tinkercad) de design de modelos 3D em CAD.

Figura 16: Impressora Makerbot Replicator Plus (A), Placa modelo de impressão (B).



Fonte: TurboSquid (2024)

4.5 DEPOSIÇÃO DO FeBTC/FeS-1 PELO AEROGRAFO NA MATRIZ DE PLA

A deposição da MOF FeBTC/FeS-1 foi realizada utilizando um kit comercial de aerografia, conforme ilustrado na Figura 17. O kit inclui um compressor de ar com pressão de trabalho variando de 10 a 25 psi e fluxo de ar de 10,5 L/min, além de um aerógrafo profissional com copo fixo, bico de 0,3 mm, pressão de trabalho de 15 a 50 psi e rosca de entrada de ar de 1/8 BSP.

O procedimento foi iniciado pesando 10 mg de FeBTC/FeS-1 e transferindo o material para um bequer. Em seguida, adicionou-se 4 mL de diclorometano (DCM) ao bequer e a mistura foi agitada à temperatura ambiente por 3 minutos. Após a agitação, 500 µL da solução foram transferidos para o copo fixo do aerógrafo.

A solução foi então depositada sobre uma placa de PLA colocada em uma chapa de aquecimento mantida a 30 °C. A deposição foi realizada em camadas, repetindo o processo com intervalos de 1 minuto até que toda a solução fosse utilizada. Após a conclusão da deposição, o material foi aquecido a 30 °C por 30

minutos para garantir a completa evaporação do solvente e a fixação do FeBTC/FeS-1 na superfície.

Figura 17: Equipamento utilizado para a deposição da MOF FeBTC/FeS-1. O aerógrafo profissional é mostrado com seu copo fixo e bico de 0,3 mm. O compressor de ar fornece a pressão necessária, variando de 10 a 25 psi. A conexão de 12V alimenta o compressor, enquanto a mangueira de conexão liga o compressor ao aerógrafo, permitindo o fluxo de ar.

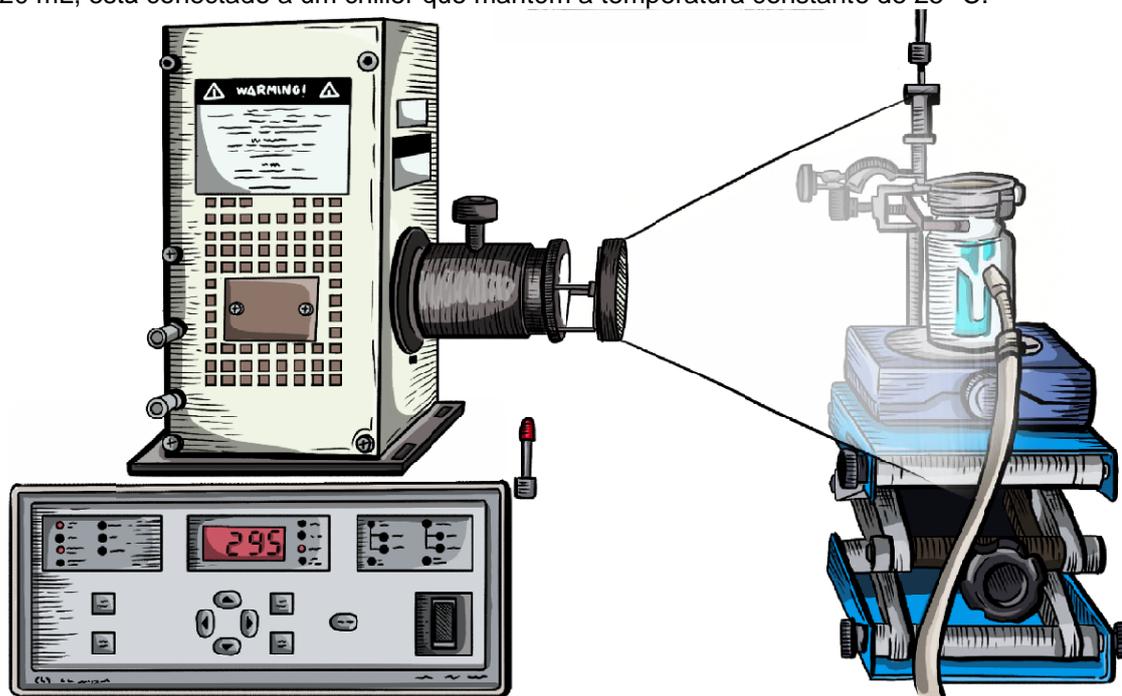


Fonte: O autor (2024)

4.6 ENSAIOS DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DAS MOFs

O sistema empregado para realização dos ensaios de fotocatalise foi composto de um reator em batelada encamisado de vidro, com uma janela de quartzo onde a luz era incidida, um agitador magnético, barra de agitação magnética e o simulador solar. O reator apresentava 20 mL de volume útil para solução. Para resfriamento do sistema, um chiller foi acoplado ao reator. A Figura 18 esquematiza o sistema montado.

Figura 18: Configuração experimental para simulação de condições solares. O simulador solar da Newport, com potência de 295 W, emite radiação através de um filtro AM 1.5. O reator, com capacidade de 20 mL, está conectado a um chiller que mantém a temperatura constante de 25 °C.



Fonte: O autor (2023)

A descoloração do AM foi realizada utilizando um fotorreator de quartzo de 25 mL encamisado acoplado a um chiller (Lauda RA 8) permitindo a recirculação da água para controle térmico a 25 ± 1 °C. Todos os ensaios testados sob irradiação solar simulada foram realizados com o fotorreator iluminado por um simulador solar Newport, modelo 69907 equipado com lâmpada Xenon (Xe) (potência máxima de 300 W). As medições foram realizadas sob irradiação constante de $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, calibrada por fotodiodo de responsividade conhecida e com filtro modelo AM 1.5 Global 81094. Para cada ensaio de adsorção e fotodegradação foram utilizados 20 mL de $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ AM. A solução ($\text{pH}_0 = 6$) foi adicionada ao fotorreator sendo mantida sob agitação constante por meio de barra magnética cilíndrica e agitador magnético. Após a solução AM atingir a temperatura, uma massa previamente determinada dos materiais foi adicionada à solução do AM, e imediatamente iniciado: 1) ensaio de adsorção (sem luz solar - escuro) nos tempos de 120 min, ou 2) ensaio de adsorção direta + fotodegradação (com luz solar - luz) sendo $t = 120$ min. Em tempos predeterminados, 2,0 mL de solução AM foram coletados em um tubo de microcentrífuga e centrifugados a 6.000 rpm usando uma centrífuga Eppendorf 5430. Uma alíquota limpa do sobrenadante foi coletada em uma cubeta de quartzo e

analisada por espectrofotômetro UV-vis Cary 300 (Agilent) na faixa de comprimento de onda de 200-800 nm para determinar a descoloração AM em 664 nm. Para os estudos de reaproveitamento, o material é centrifugado a 6.000 rpm por 10 minutos após o processo fotocatalítico e o sobrenadante é removido. Em seguida, são adicionados 20 mL de EtOH e o sistema é agitado para homogeneização, permanecendo em repouso por três horas. Em seguida, o sistema é agitado até ficar homogêneo, centrifugado e o material é seco em estufa (100°C) antes de reiniciar um novo ciclo. A eficiência de remoção de AM (%) e a quantidade adsorvida de AM no equilíbrio (q_e , mg·g⁻¹) foram determinadas através das Eqs. 22 e 23, respectivamente.

$$\text{Eficiência de remoção (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} * 100 \% \quad (22)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (23)$$

onde, C_0 (mg·L⁻¹) é a concentração inicial de AM, C_e (mg·L⁻¹) é a concentração de equilíbrio de AM, V é o volume da solução de AM e m é a massa do catalisador utilizado.

4.7 CARACTERIZAÇÕES GERAIS

- A investigação das fases e estruturas cristalinas dos catalisadores foi realizada por meio da técnica de difração de raios X, usando o equipamento D8 52 Advance da Bruker instalado no CETENE. Os parâmetros empregados foram: radiação K α do cobre ($\lambda=1,5406$ Å) na faixa de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo para obtenção dos difratogramas.

- A técnica de espectrofotometria de UV-Vis no modo absorbância foi usada na investigação da concentração durante a degradação e varreduras na faixa de 200-800 nm. As análises foram efetuadas com cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico. O band gap das amostras foi determinado por reflectância difusa. Os espectros desta técnica foram alcançados usando uma faixa de varredura de $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, passo de 1 nm numa velocidade de 200 nm por minuto, onde uma esfera integradora foi ligada ao espectrofotômetro CARY 300 da Agilent Technologies disponível no laboratório LNANO1/CETENE.

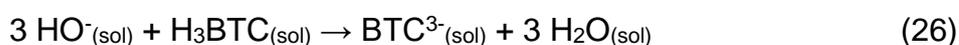
- A Espectroscopia de infravermelho com transformada de Furrier (FTIR), localizado no Laboratório de Caracterizações. Utilizando as pastilhas de KBr. com resolução de 4 cm^{-1} e foram obtidas varreduras, na faixa de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A espectroscopia
- A Espectroscopia Raman das amostras por meio da interação da luz com a matéria nos processos de difusão da luz. As análises foram obtidas no laboratório de microscopia do CETENE com o microscópio Raman confocal com AFM Alpha 300 S (Witec) utilizando laser de 532 nm .
- A morfologia foi investigada por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MIRA3 LMH Schottky FE-SEM (Tescan), utilizando potencial de aceleração de 30 kV sob diferentes ampliações para caracterização de superfícies. A técnica foi realizada no Centro do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais.
- Os termogramas das amostras foram obtidos no equipamento TGA-50H (Shimadzu), sob atmosfera de Nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A técnica foi realizada no laboratório Land-Foton do dQF-UFPE.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CuBTC

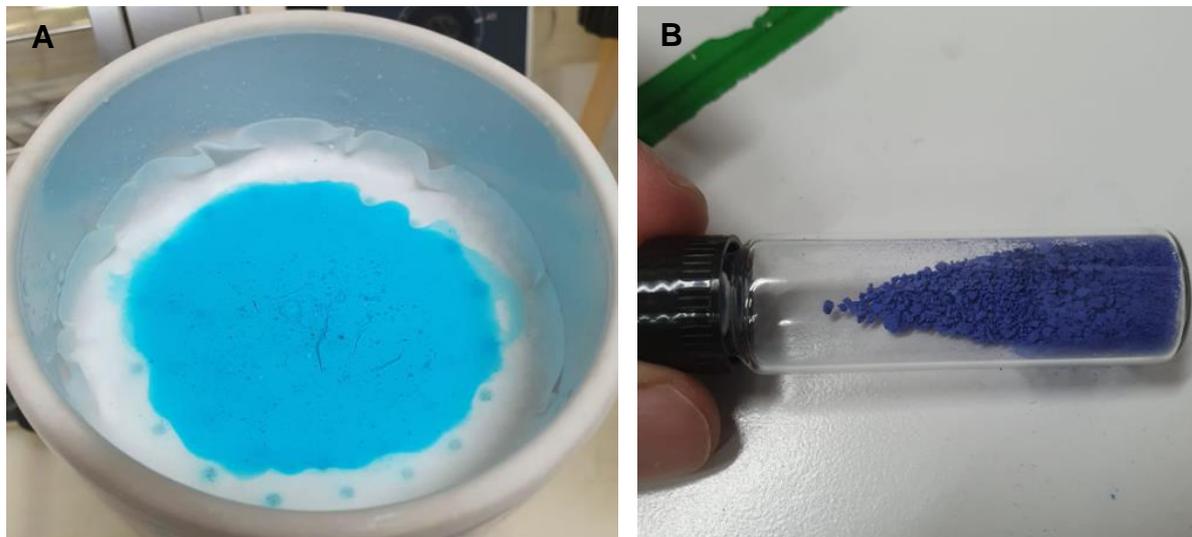
5.1.1 Eletrossíntese da MOFs e modificação

O método eletroquímico oferece benefícios na preparação de estruturas metalorgânicas devido ao controle do potencial eletroquímico aplicado na superfície do eletrodo para a oxidação do ânodo e geração dos íons metálicos desejados. A síntese do CuBTC foi realizada por meio da dissolução anódica *in situ* de uma barra de cobre (Equação 24), evitando a produção de resíduos no meio reacional. O TBABF₄ foi empregado como eletrólito de suporte, e a redução da água residual na superfície do cátodo resulta na geração de gás hidrogênio e íons HO⁻ (Equação 25), possibilitando a desprotonação do H₃BTC (Equação 26) e a coordenação entre os íons Cu²⁺ e BTC³⁻, culminando na formação da estrutura MOF [Cu₃(BTC)₂(H₂O)₃]_n (HKUST-1, Equação 27 (CHUI *et al.*, 1999; PHUONG *et al.*, 2016)).



Após o processo sintético, o material foi filtrado para a separação de fases e lavado com etanol para a remoção de íons do eletrólito e a remoção dos ligantes não coordenados ao Cu²⁺, resultando em um sólido azul claro (Figura 19A). Posteriormente, o material foi submetido a um tratamento térmico, por 12 horas na estufa e a 130 °C para secagem, e por 2 horas em um forno horizontal sob vácuo a 170 °C para a ativação. O produto reacional obtido apresenta-se como um sólido azul escuro, como ilustrado na Figura 19B. Essa alteração de cor decorre da remoção de moléculas de água da primeira esfera de coordenação do cobre (SCHLICHTE; KRATZKE; KASKEL, 2004), provocando mudanças no ambiente de coordenação Cu-BTC e, por conseguinte, na energia associada à transição d-d dos íons Cu²⁺ (AL-JANABI *et al.*, 2015; LIN *et al.*, 2012).

Figura 19: Amostra de CuBTC por via eletroquímica antes do processo térmico (A) e após o processo térmico (B).



Fonte: O autor (2024)

A modificação do CuBTC/CuS foi preparada adicionando amostras de MOF (100 mg) em 2 mL de soluções aquosas de Na₂S de diferentes concentrações (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol·L⁻¹). Foi observada uma mudança sutil na cor do CuBTC, passando do azul claro para o azul escuro. As alterações superficiais foram promovidas por uma interação ácido-base de Lewis entre os íons S²⁻ e Cu²⁺ na estrutura metalorgânica do CuBTC. Em solução de Na₂S, os íons HS⁻ têm caráter de base mole de Pearson, e a interação com o Cu²⁺ (ácido de borda) presente na estrutura MOF é preferencial em comparação ao grupo COO⁻ (base dura), (PEARSON, 1968a) gerando sítios superficiais de CuS e, assim, desativando parcialmente a estrutura MOF através da liberação de ligantes BTC em solução (Equação 28).



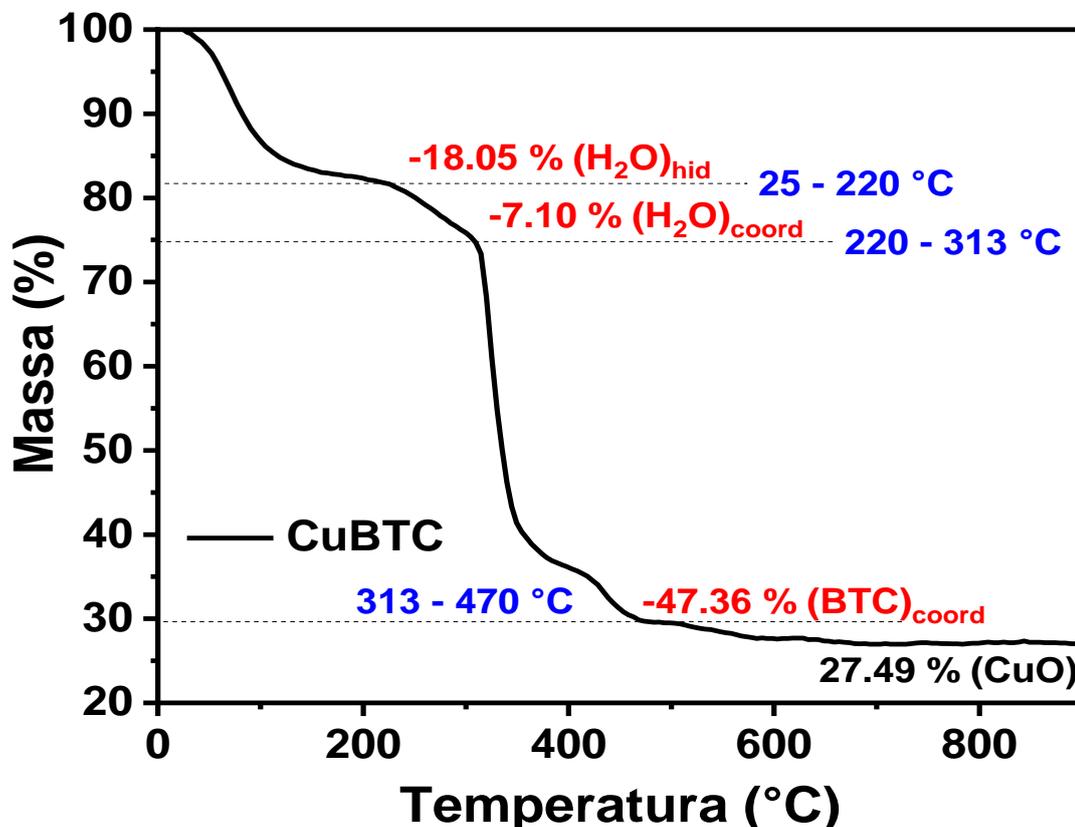
5.1.2 Caracterização das MOFs e dos compósitos

5.1.2.1 Análise termogravimétrica

A Figura 7 apresenta a análise termogravimétrica (TGA) obtida a partir de 4 mg de MOF CuBTC, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica das MOFs de CuBTC. A primeira perda de massa ocorre entre 25 e 220°C (18,05%), decorrente da perda de gases adsorvidos e moléculas de água não-coordenadas. Entre 220 e 313 °C (7,10%) ocorre a queda referente as águas de coordenação. A degradação do BTC

ocorre em duas etapas entre 313 °C e 470 °C tendo uma total decomposição térmica do CuBTC leva à formação de CuO (LESTARI, ADREANE, *et al.*, 2016).

Figura 20: Termograma da MOF de CuBTC.



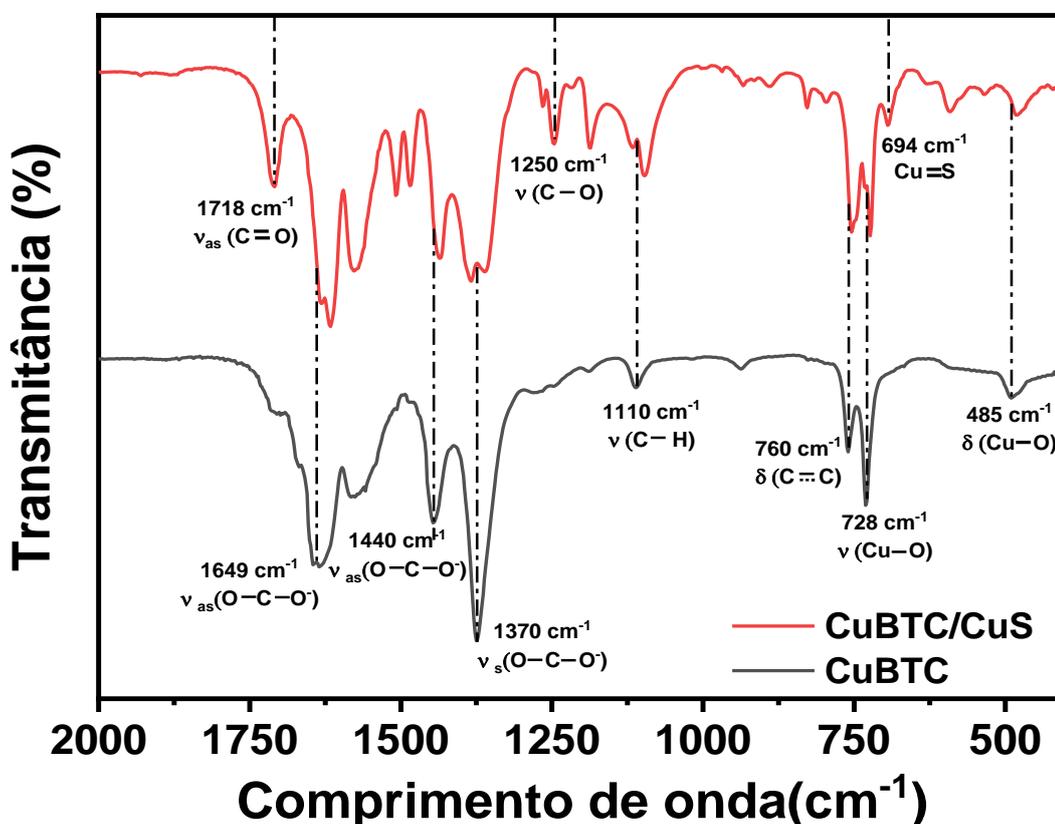
Fonte: O autor (2024)

5.1.2.2 Espectroscopia no infravermelho

CuBTC e CuBTC/CuS 5.0 foram caracterizados por espectroscopia FTIR (Figura 21). Bandas características de estiramento simétrico e assimétrico da molécula de água podem ser observadas na região entre 2600 e 3700 cm⁻¹. As bandas em 1649 e 1440 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de estiramento assimétrico dos grupos carboxilato do BTC, enquanto o estiramento simétrico aparece em 1370 cm⁻¹. O sinal espectroscópico em 1110 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento C-H presente no anel aromático do ligante BTC (SINGH *et al.*, 2016). Foram observadas bandas em 1560 e 760 cm⁻¹ de ligações C=C e estiramento do anel aromático do BTC, respectivamente (GAUTAM *et al.*, 2022), enquanto os picos em 728 e 485 cm⁻¹ podem ser atribuídos ao estiramento e deformação da ligação Cu-O presente nas estruturas CuBTC e CuBTC/CuS 5.0 (VU *et al.*, 2020). No espectro FTIR do composto

CuBTC/CuS5.0, pode-se observar um leve deslocamento das bandas para números de onda mais baixos. Esse fenômeno ocorre devido às interações intermoleculares mais fortes no composto CuBTC/CuS 5.0 do que na MOF CuBTC, causadas pela presença dos íons S^{2-} . O espectro do composto CuBTC/CuS 5.0 apresenta uma banda em 1718 cm^{-1} , correspondente à formação da ligação COOH devido à protonação parcial do ligante BTC durante a adição do sulfeto à estrutura CuBTC (Eq. 5) (A. S. SOUZA *et al.*, 2021). Além disso, o pico de absorção em 694 cm^{-1} está relacionado à ligação Cu-S na estrutura CuBTC/CuS (PEI *et al.*, 2011).

Figura 21: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de CuBTC/CuS (—) e CuBTC (—).



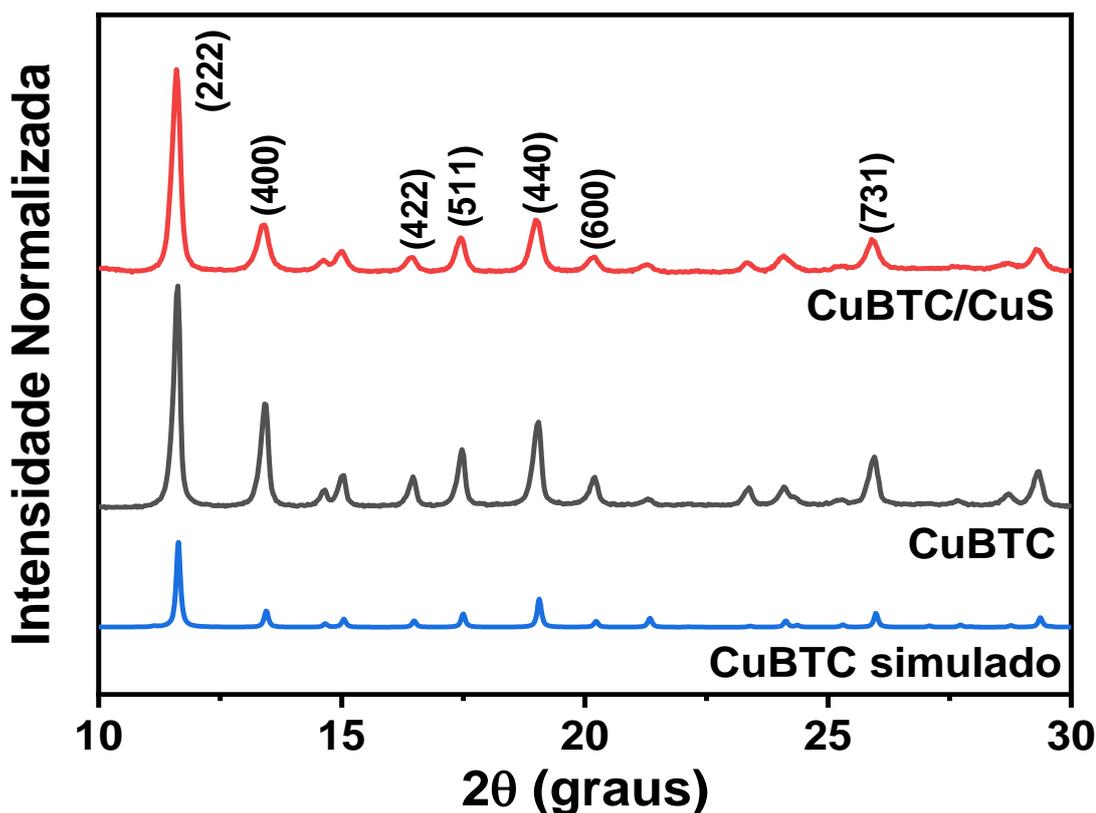
Fonte: O autor (2024)

5.1.2.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) do CuBTC e do CuBTC/CuS são mostrados na Figura 22. A intensidade dos picos demonstra alta cristalinidade da MOF CuBTC sintetizada. Os picos de 2θ observados no DRX do CuBTC apresentam alta similaridade com o padrão encontrado na literatura (COD: 2300381) (TOE, ZHENG, *et al.*, 2018). Os principais picos de 2θ observados foram $11,6^\circ$, $13,4^\circ$, $16,5^\circ$, $17,4^\circ$,

19,0°, 20,2° e 26,0°, correspondendo aos planos (222), (400), (422), (511), (440), (600) e (731), respectivamente (PEARSON, 1968, VAITKUS, MERKYS, *et al.*, 2021, YAKOVENKO, REIBENSPIES, *et al.*, 2013). Os mesmos picos de 2θ foram observados no DRX do CuBTC/CuS, Figura 22, mostrando que a quantidade de íons S^{2-} não foi suficiente para o colapso da estrutura. A energia da ligação Cu-S é maior do que a ligação Cu-O-C=O presente no CuBTC, o que refletirá na diminuição da solubilidade do composto CuBTC/CuS ($K_{ps} = 6,3 \times 10^{-36}$) (WANG, Qun, LI, *et al.*, 2018). Portanto, o colapso total da estrutura da MOF pode ser controlado pela quantidade de íons S^{2-} em solução e monitorando a formação de CuS na estrutura da MOF.

Figura 22: DRX para as MOFs de CuBTC/CuS-2(—), CuBTC(—) e CuBTC_(padrão)(—).



Fonte: O autor (2024)

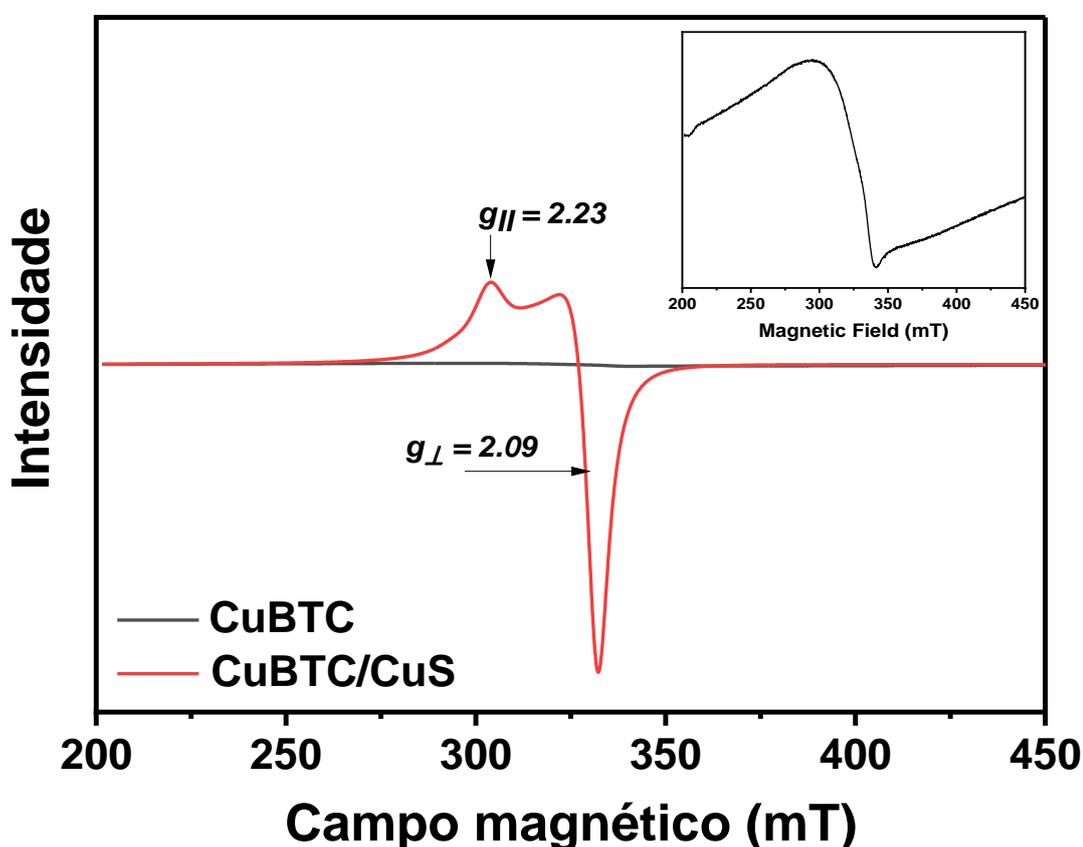
5.1.2.4 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

O EPR foi aplicado para avaliar a influência da modificação de sulfeto nas propriedades estruturais do CuBTC (SIERRA, SCHWEIGER, *et al.*, 1991). A espécie paramagnética de Cu^{2+} tem uma configuração eletrônica d^9 , um spin eletrônico $S =$

1/2 e um spin nuclear $I = 3/2$. Quando na MOF de CuBTC, há uma alteração no perfil característico do íon metálico no espectro, devido à natureza antiferromagnética do CuBTC causada por suas espécies diméricas de Cu^{2+} . Assim, a função de onda deslocalizada para o grupo carboxilato e os processos de relaxamento rápido condicionados à alta concentração local de Cu^{2+} dificultam a obtenção de um sinal EPR claro para CuBTC (Figura 23, inserção) (FLEKER, BORENSTEIN, *et al.*, 2016).

Os sinais EPR obtidos para o compósito CuBTC/CuS (Figura 23) foram significativamente diferentes daqueles da amostra de CuBTC, devido ao efeito de diluição das partículas de Cu^{2+} com a adição de S^{2-} . Assim, a interação de acoplamento hiperfina entre centros vizinhos de Cu^{2+} foi substancialmente suprimida, melhorando a resolução do espectro. Os valores de $g_{\parallel} = 2,23$ e $g_{\perp} = 2,09$ indicam a presença de Cu^{2+} em simetria axial, sugerindo duas possíveis configurações estruturais. A simetria axial pode corresponder a uma geometria piramidal quadrada ou octaédrica. No caso octaédrico, há um arranjo trans de ligantes, com Cu^{2+} no centro de um octaedro com dois ligantes localizados em lados opostos (VLAICU, CONSTAND, *et al.*, 2013).

Figura 23: Espectros de EPR de CuBTC e CuBTC/CuS 5.0 (inserção: espectro de CuBTC).



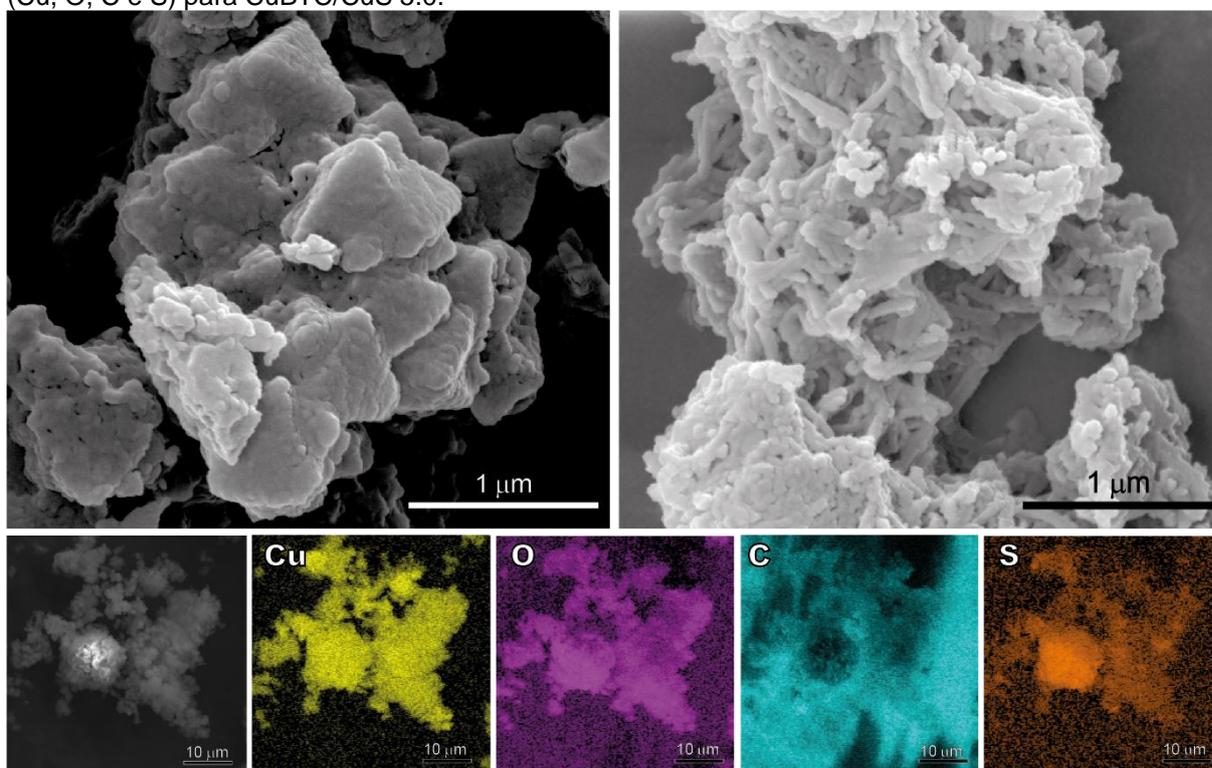
Fonte: O autor (2024)

5.1.2.5 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização da amostra composta por MOF de CuBTC e CuBTC/CuS foi realizada por microscopia eletrônica de varredura, mostrando a formação de superfícies irregulares com morfologia semelhante a placas (Figura 24A). Após adição de íons S^{2-} , o compósito CuBTC/CuS apresentou um aumento na rugosidade, estrutura fibrilar (Figura 24B), com aglomerados de cristais de CuS espalhados por toda a rede metalorgânica (WANG, Dan, JIANG, *et al.*, 2019). As alterações superficiais foram promovidas por uma interação ácido-base de Lewis entre os íons S^{2-} e Cu^{2+} no material poroso de CuBTC. Em solução, os íons HS^- têm caráter de base mole de Pearson, e a interação com o Cu^{2+} (ácido de borda) presente na MOF é preferencial em comparação ao grupo COO^- (base dura) (PEARSON, 1968), formando sítios superficiais de CuS e, assim, desativando parcialmente a MOF através da liberação de ligantes BTC em solução, Equação 28.



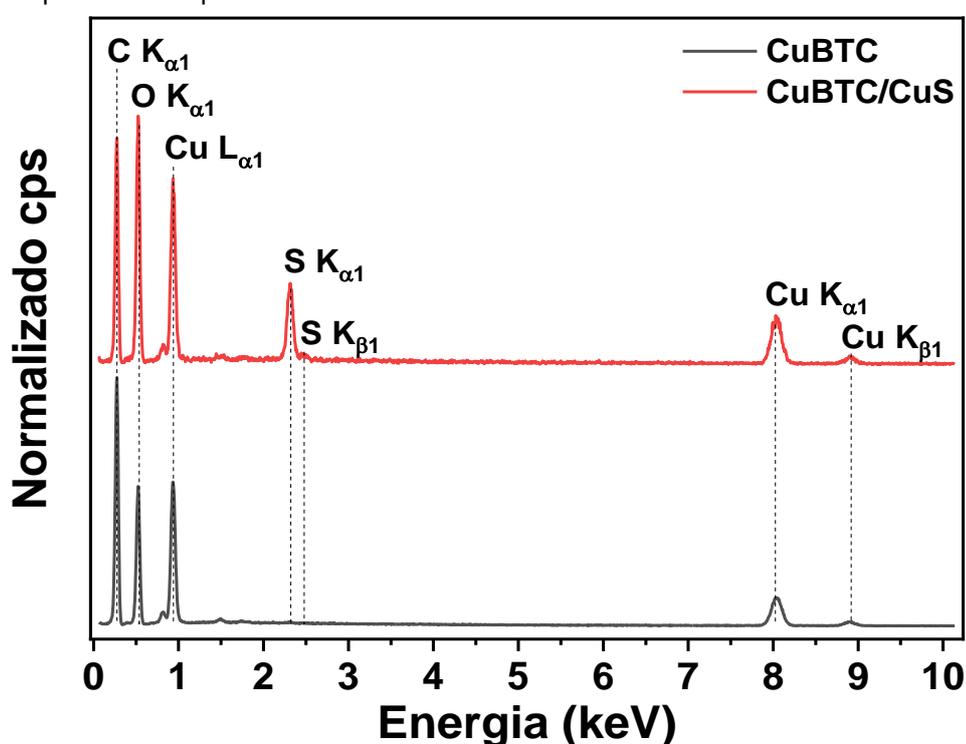
Figura 24: Imagens de MEV de (A) CuBTC e (B) CuBTC/CuS 5.0. (C) Mapeamento de imagem EDX (Cu, O, C e S) para CuBTC/CuS 5.0.



Fonte: O autor (2024)

CuBTC/CuS foi analisado por mapeamento de imagem EDX, mostrando a presença dos elementos Cu, O, C e S, distribuídos homogeneamente por toda a superfície do compósito analisada (Figura 24C). Espectros EDX também foram realizados para o MOF e confirmações elementares compostas. Na Figura 25, podem ser observados os mesmos picos espectroscópicos 0,27 keV (C $K_{\alpha 1}$), 0,52 keV (O $K_{\alpha 1}$), 0,93 keV (Cu $L_{\alpha 1}$), 8,05 keV (Cu $K_{\alpha 1}$) e 8,90 keV (Cu $K_{\beta 1}$) para ambas Amostras CuBTC e CuBTC/CuS 5.0. Os picos (S $K_{\alpha 1}$) e (S $K_{\beta 1}$) foram observados apenas na amostra composta.

Figura 25: Espectros EDX para MOF de CuBTC e CuBTC/CuS.



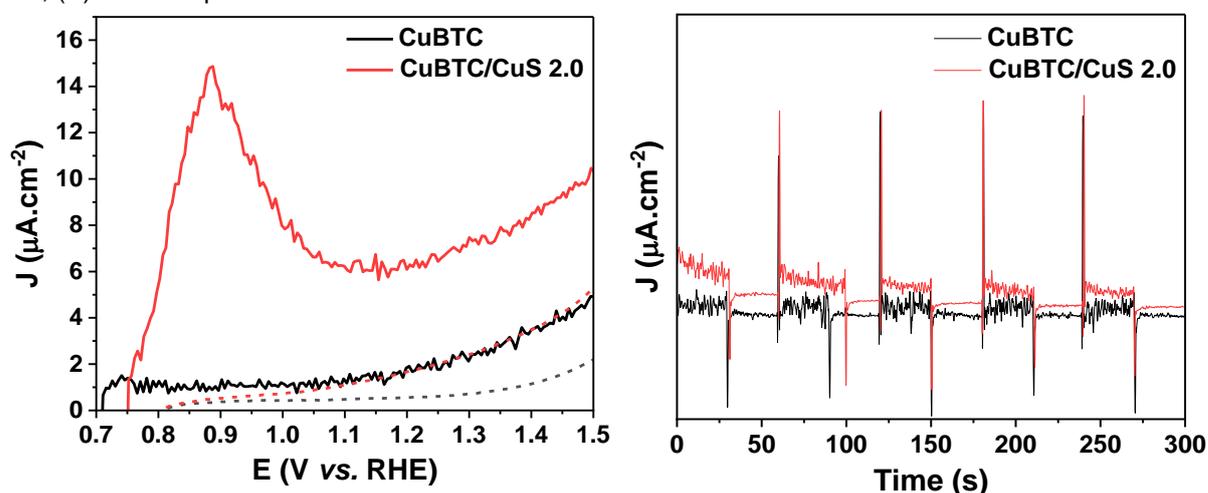
Fonte: O autor (2024)

5.1.2.6 Caracterização fotoeletroquímica

A caracterização fotoeletroquímica da MOF CuBTC e do compósito CuBTC/CuS 2.0 foi realizada para entender o processo de transferência de carga entre os materiais e como a modificação com S^{2-} pode aumentar a eficiência do material no processo fotocatalítico. As curvas de voltametria de varredura linear (*linear sweep voltammetry*, LSV) para CuBTC e CuBTC/CuS 2.0 são apresentadas na Figura 26. O potencial de início da fotocorrente muda para valores mais negativos na presença de luz devido ao melhor transporte de carga sob excitação.

CuBTC é um semicondutor do tipo n, enquanto CuS é classificado como um semicondutor do tipo p (WANG, Wen-Min, ZHANG, *et al.*, 2023, XU, Yajun, SHEN, *et al.*, 2021). Com a baixa energia de bandgap do CuS (2,0 eV) (XIONG, LUO, *et al.*, 2019), a formação da junção p-n é benéfica no aumento do número de portadores de carga, resultando em um aumento na densidade da fotocorrente gerada para a heterojunção, conforme observado em LSV (Figura 26A) e cronoamperometria (Figura 26B). O aumento na densidade de fotocorrente após a formação da heterojunção é evidente, indo de $1,89 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (CuBTC) para $6,83 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (CuBTC/CuS 2.0) a 1,23 V vs. RHE, representando um aumento de 3,6 vezes.

Figura 26: Caracterização fotoeletroquímica de amostras de CuBTC e CuBTC/CuS 2.0: (A) curvas LSV, (B) cronoamperométricas



Fonte: O autor (2024)

As interfaces eletroquímicas foram avaliadas usando espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS). Os gráficos de Nyquist são apresentados na Figura 27, e os dados obtidos pelo ajuste dos dados ao circuito equivalente de Randles são resumidos na Tabela 5. Os circuitos se ajustam bem ao modelo $R_s(R_{p1}Q_1)(R_{p2}Q_2)$, onde R_s é a resistência associada à interface FTO/solução, em torno de 15-20 Ω (Tabela 5, entradas 1 e 2), que é característica do FTO usado na fabricação dos fotoanodos. As resistências R_{p1} e R_{p2} estão relacionadas às interfaces formadas entre eletrodo/catalisador/solução. É sugerido que a resistência de transferência de elétrons entre o catalisador e o FTO seja definida como R_{p1} , e a interface catalisador/solução seja definida como R_{p2} .

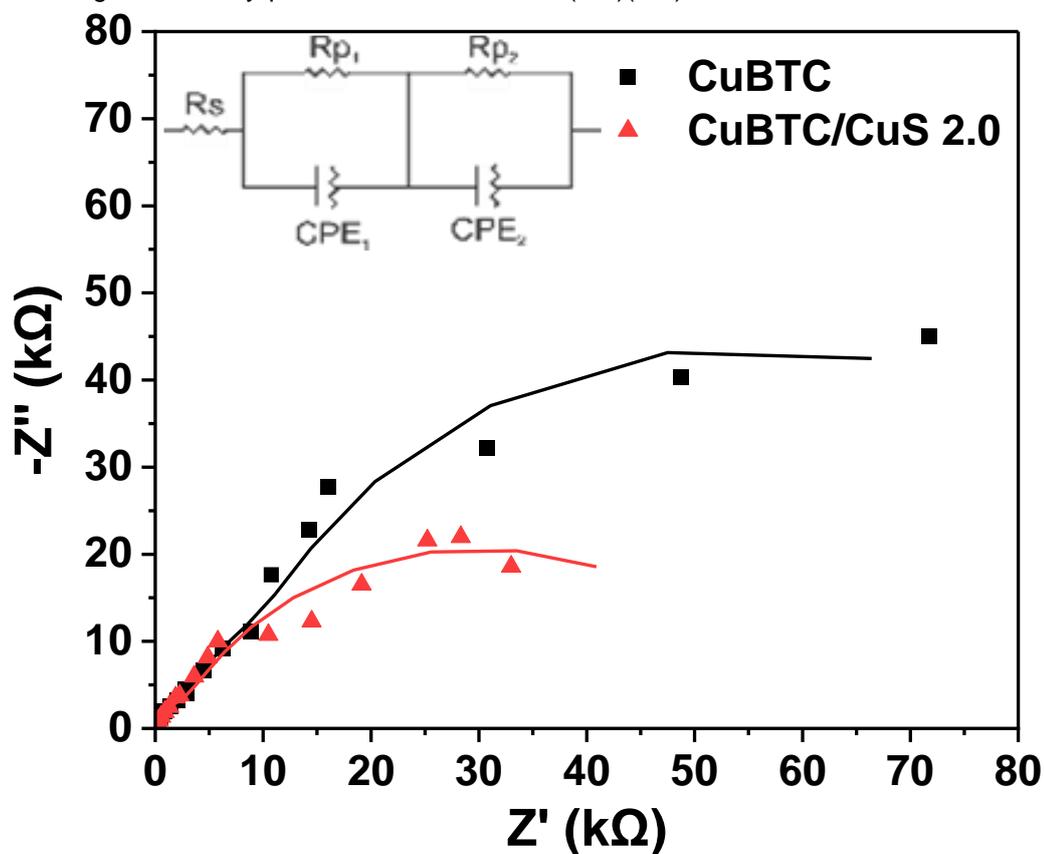
Tabela 5: Dados de EIS obtidos pelo ajuste como circuito equivalente de Randles para os catalisadores CuBTC e CuBTC/CuS 2.0.

Entrada	Amostra	R_s (Ω)	CPE_1 (μF)	R_{p1} ($k\Omega$)	CPE_2 (μF)	R_{p2} ($k\Omega$)
1	CuBTC	14.5	26.1	3.29	119	92.8
2	CuBTC/CuS 2.0	20.5	34.7	2.10	67.5	56.1

Fonte: O autor (2024)

A formação da junção p-n proporciona melhor condução de portadores de carga, aumentando a densidade de fotocorrente (Figura 26A e 26B). Esse efeito se estende às resistências de transferência de elétrons entre as interfaces, indo de 3,29 $k\Omega$ (CuBTC) a 2,10 $k\Omega$ (CuBTC/CuS) para a interface R_{p1} e de 92,8 $k\Omega$ (CuBTC) a 56,2 $k\Omega$ (CuBTC/CuS) para a interface R_{p2} (Tabela 5). Assim, os resultados da EIS são consistentes com aqueles observados nas outras técnicas fotoeletroquímicas aplicadas. Vale ressaltar que os fotoanodos de CuBTC se degradam após duas rodadas de caracterização quando expostos à umidade. Esta é uma característica inerente das estruturas metal-orgânicas baseadas em Cu.

Figura 27: Diagramas de Nyquist EIS de um circuito $R(RQ)(RQ)$.



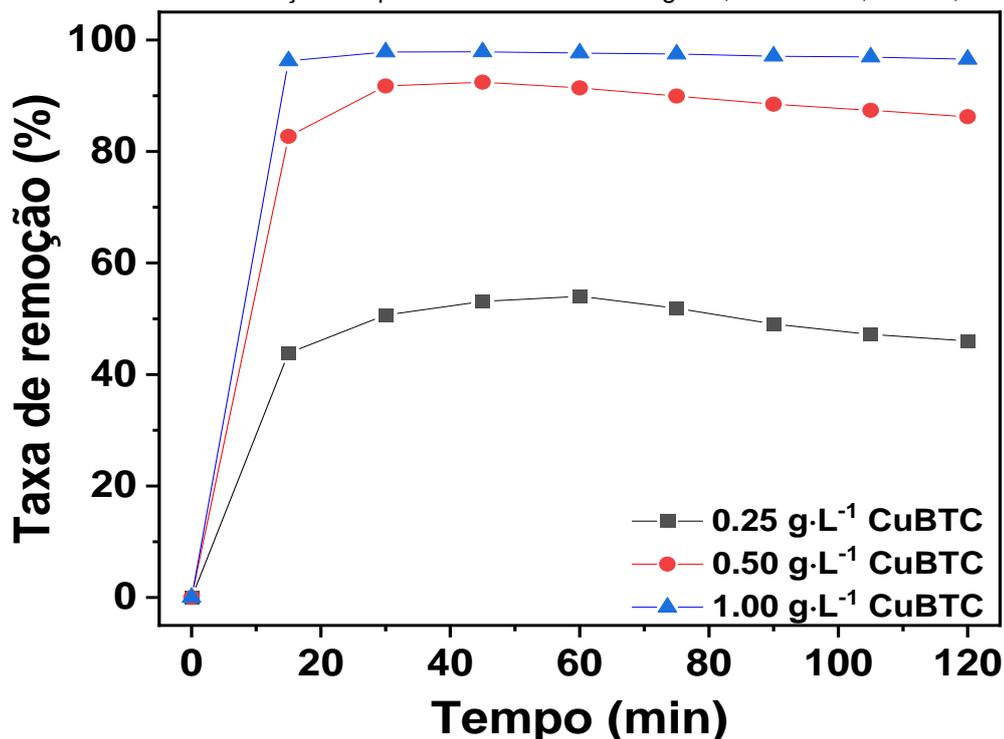
Fonte: O autor (2024)

5.1.3 Efeito da massa de CuBTC na descoloração AM

A atividade fotocatalítica heterogênea do compósito, como agente descolorante do corante, foi primeiramente avaliada através da sua capacidade adsorptiva, utilizando o AM como corante modelo. A Figura 28 mostra a variação da quantidade de massa de CuBTC e o efeito de adsorção em uma solução de 20 mg.L⁻¹ AM, sem ajuste de pH (pH 6), em condições de modo batelada, e 25,0 °C. Observou-se que o aumento da massa de CuBTC (0,25 g.L⁻¹, 0,50 g.L⁻¹ e 1,00 g.L⁻¹) potencializou o efeito de descoloração do AM, atingindo máximo de 96% (após 15 minutos). ao usar concentração de 1,00 g.L⁻¹ de CuBTC. O mecanismo de adsorção do AM na superfície do CuBTC envolve principalmente ligações de hidrogênio e interações π - π (WANG, Shanli, ZHANG, *et al.*, 2022). Portanto, a eficiência de adsorção pode ser atribuída à natureza catiônica do corante modelo AM, que interage fortemente com os carboxilatos aromáticos nucleofílicos presentes na estrutura do CuBTC (I., SALEH, *et al.*, 2020). Além disso, a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes é limitada à sua área superficial que é proporcional à massa adsorvente em solução. Assim, para a menor concentração de MOF testada, 0,25 g.L⁻¹, a capacidade de adsorção foi a menor atingindo apenas 54% da adsorção do AM (Figura 28), durante 60 min. Após 120 min, foi observado um aumento da concentração de AM em solução, diminuindo a eficiência de adsorção para 46%, o que foi atribuído ao equilíbrio de adsorção-desadsorção nas condições experimentais testadas. O mesmo comportamento foi observado utilizando a concentração de 0,50 g.L⁻¹ de CuBTC, onde a adsorção máxima do AM atingiu 92% após 45 min, caindo para 86% após 120 min. Na maior concentração de CuBTC (1,0 g.L⁻¹) a adsorção do AM atingiu 96% após 30 min, permanecendo em 94% após 120 min.

Embora a concentração de 0,25 g.L⁻¹ de CuBTC representasse a menor capacidade de adsorção na solução corante de 20 mg.L⁻¹ AM, ela foi utilizada como referência no estudo da atividade fotocatalítica do compósito CuBTC/CuS, e para avaliar a Efeito do CuS na degradação do AM, uma vez que a fotocatalise heterogênea é um processo de tratamento destrutivo. Neste estudo, concentrações menores do compósito não foram avaliadas devido ao arranjo experimental disponível para os ensaios fotocatalíticos.

Figura 28: Influência da massa de CuBTC na adsorção do AM por processo de adsorção sem irradiação solar simulada. Condições experimentais: AM = 20 mg.L⁻¹, V = 20 mL, T = 25,0 °C.

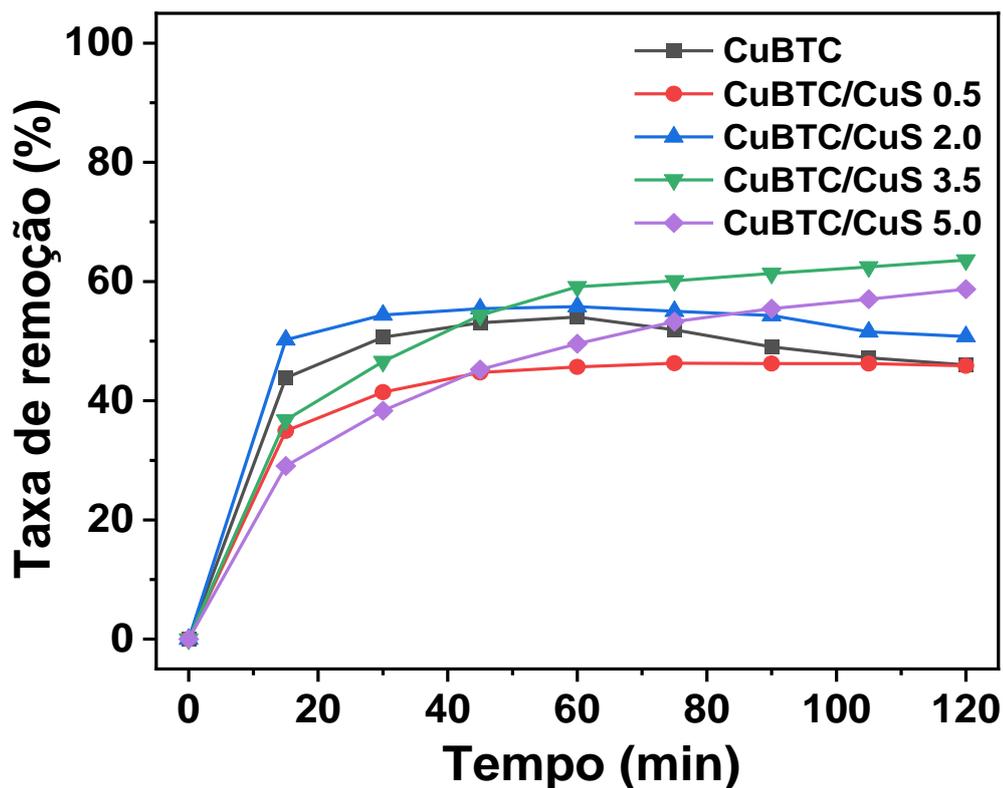


Fonte: O autor (2024)

5.1.4 Triagem de massa CuBTC na descoloração AM

A Figura 29 mostra o efeito descolorante de 0,25 g.L⁻¹ de amostras compostas de CuBTC e CuBTC/CuS (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0) na solução corante de 20 mg.L⁻¹ AM, para estudar o efeito do CuS sobre a atividade de adsorção/fotocatálise da MOF. Comparado ao comportamento do CuBTC MOF puro, a presença de CuS na superfície da MOF proporcionou um ligeiro aumento da capacidade de adsorção para os compósitos de CuBTC/CuS superiores à 0,5 (preparados a partir de concentrações de Na₂S superiores a 0,5 mmol.L⁻¹), após um tempo de exposição de 120 min. Experimentos realizados no escuro mostraram uma adsorção máxima de AM de 54% (CuBTC, 60 min), 46% (CuBTC/CuS 0,5, 75 min), 56% (CuBTC/CuS 2,0, 60 min), 64% (CuBTC/CuS 3,5, 120 min) e 59% (CuBTC/CuS 5,0, 120 min).

Figura 29: Efeito do catalisador na eficiência da remoção do corante AM na ausência de luz.



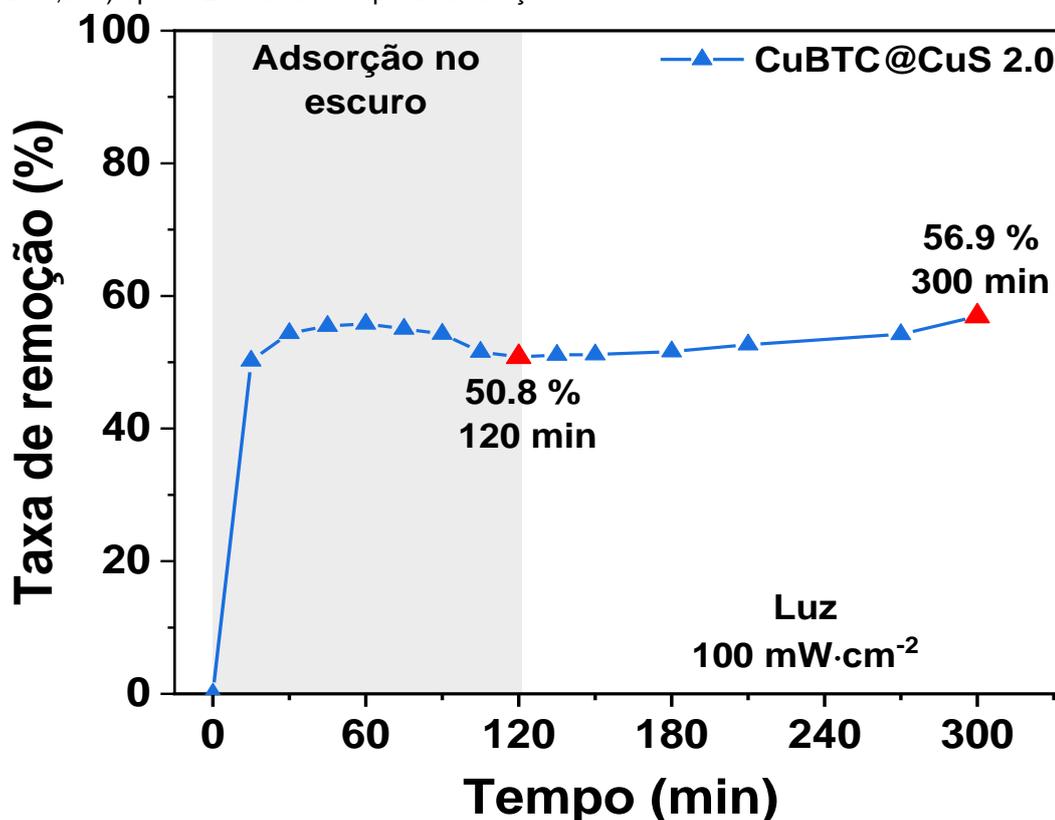
Fonte: O autor (2024)

Durante a fotocatalise heterogênea, a adsorção é um dos fatores mais importantes, pois promove a aproximação da molécula do corante ao sítio fotocatalisador, onde as reações redox devem ocorrer por excitação luminosa (CHENAB, SOHRABI, *et al.*, 2020). Devido à considerável área superficial dos adsorventes, na maioria dos estudos de fotocatalise, uma etapa de adsorção (escuro) é geralmente aplicada antes da fotocatalise para obter um equilíbrio de adsorção/dessorção na superfície do fotocatalisador (RUSSO, HMOUDAH, *et al.*, 2020).

A Figura 30 mostra um experimento de adsorção/fotocatalise realizado utilizando amostra CuBTC/CuS 2.0 em solução AM, porém foi observado que a fotodegradação ocorreu em baixa taxa. No escuro, o composto apresentou maior proporção de adsorção após 60 min (56%), porém a dessorção pode ser observada e a descoloração da solução atingiu 51% após 120 min (Figura 30). Quando o processo de fotocatalise foi iniciado por irradiação solar simulada (Figura 30), foi observada uma diminuição na concentração de AM de apenas 7% após 180 min, o que pode estar associado à fotólise direta do AM como mostrado na Figura 30. Nas condições experimentais testadas, a cinética de rápida adsorção dos compostos CuBTC MOF e

CuBTC/CuS dificulta a absorção de luz, evitando o efeito fotocatalítico no processo escuro + claro, conforme descrito por Du *et al.* (DU, Pham Dinh, THANH, *et al.*, 2019).

Figura 30: Eficiência de remoção do corante AM com irradiação constante de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (um sol, filtro AM 1,5 G) após 120 min de tempo de adsorção.



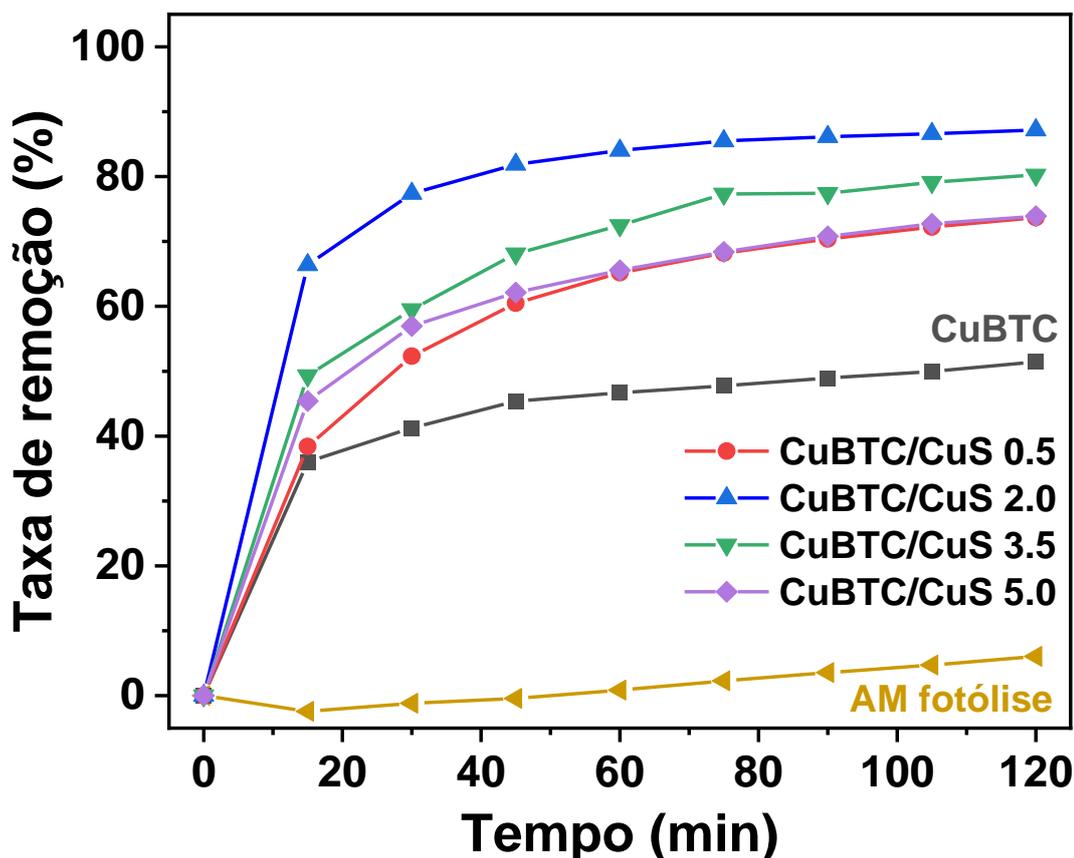
Fonte: O autor (2024)

Assim, o processo de fotocatalise heterogêneo foi realizado por irradiação total dos compósitos CuBTC/CuS, para obter um melhor equilíbrio entre os processos de adsorção e fotocatalise ocorridos na superfície do compósito. A Figura 31 mostra as respostas de descoloração da solução AM na ausência e presença dos fotocatalisadores, com o sistema irradiado desde o início do processo. A fotólise do AM na ausência de fotocatalisador mostrou uma descoloração de 6% após 120 min. Na presença de CuBTC foi observada uma eficiência de descoloração de 52% (120 min de irradiação), o que representa um aumento de 12% quando comparado ao sistema sem luz (apenas adsorção, Figura 31) que pode ser atribuído à própria fotólise do AM.

Na presença dos compósitos CuBTC/CuS, foi observada maior descoloração da solução AM devido à irradiação óptica desde o início do processo de descoloração. Assim, para os compósitos CuBTC/CuS 0,5, 2,0, 3,5 e 5,0, foram observadas

descolorações de 74%, 87%, 80% e 74%, respectivamente (Figura 31). Assim, mostrando que o processo simultâneo de adsorção/fotocatalítico é responsável por um melhor desempenho dos compostos CuBTC/CuS em comparação ao CuBTC puro.

Figura 31: Efeito do catalisador na eficiência de remoção do corante AM sob irradiação constante de 100 mW cm^{-2} (um sol, filtro AM 1,5 G).

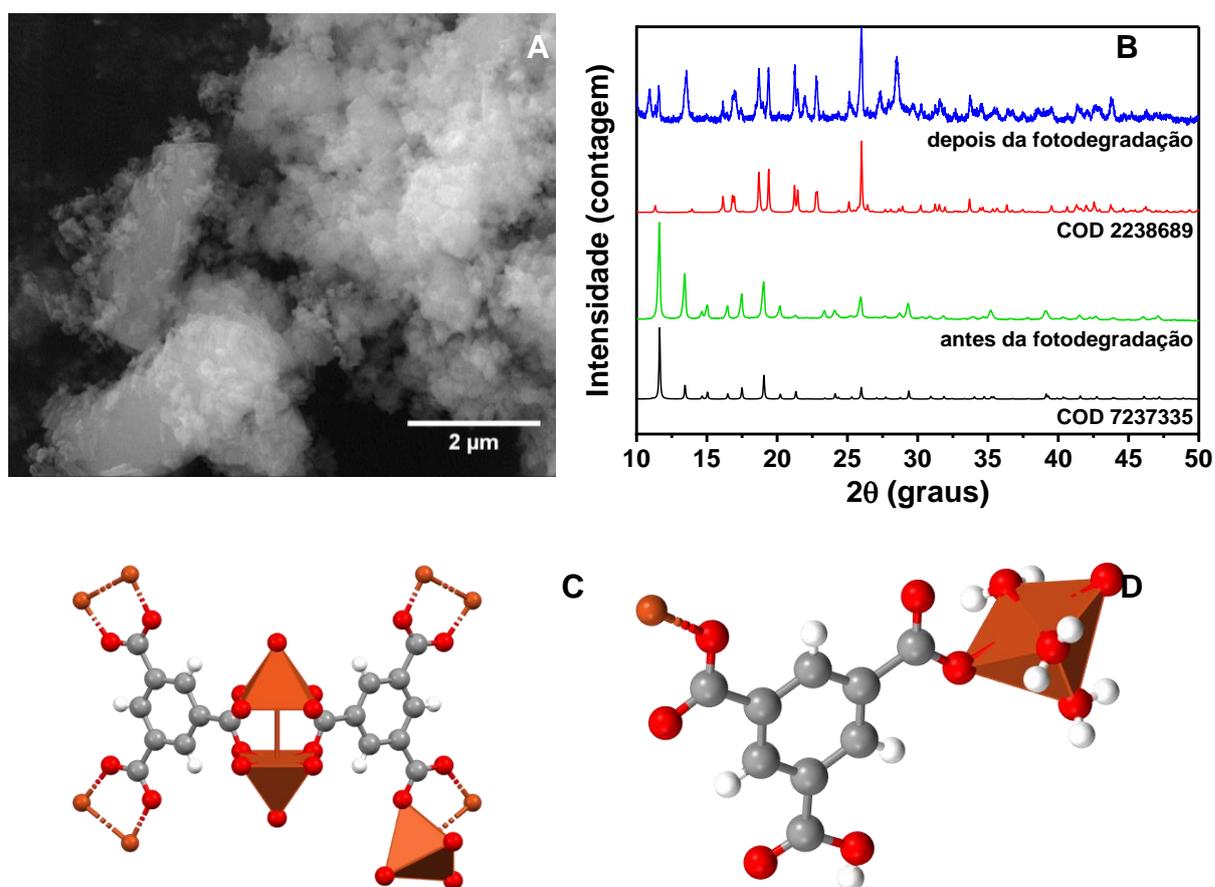


Fonte: O autor (2024)

Análises de MEV e DRX foram utilizados para caracterizar o composto CuBTC/CuS 2.0 com AM adsorvido após fotocatalise (Figura 32). A micrografia da Figura 32A mostra que o material pós-modificação com AM adsorvido na superfície não apresenta diferenças significativas. A Figura 32B mostra o DRX do composto CuBTC/CuS 2.0 antes e depois do processo de fotocatalise, onde podemos observar uma mudança no padrão de raios X do CuBTC/CuS 2.0, que é altamente semelhante ao padrão apresentado na literatura (COD: 2238689) (MA, MA, *et al.*, 2013). A estrutura após a modificação está relacionada ao CuBTC, mas com um modo de coordenação diferente dos íons Cu^{2+} . Antes da modificação, o sistema apresenta coordenação com ambos os átomos de oxigênio dos ácidos carboxílicos BTC,

bidentados ou monodentados (Figura 32C) (GAO, SUN, *et al.*, 2018). Após a modificação, o ambiente químico do Cu^{2+} muda, com a interação com apenas um dos átomos de oxigênio dos ácidos carboxílicos do BTC e a complexação com três moléculas de água (Figura 32D), sendo um dos sítios do BTC descoordenado com o átomo de Cu na estrutura da MOF (MA, MA, *et al.*, 2013).

Figura 32: (A)MEV do CuBTC/CuS 2.0 após interação com AM. (B) Comparação dos padrões de difração de raios X da amostra de CuBTC/CuS 2.0 antes e depois de ser exposta ao AM. Ambientes de coordenação de íons Cu^{2+} (C) antes e (D) depois do processo de fotocatalise, simulado em Mercury, 2022.3.0 (Build 364735).



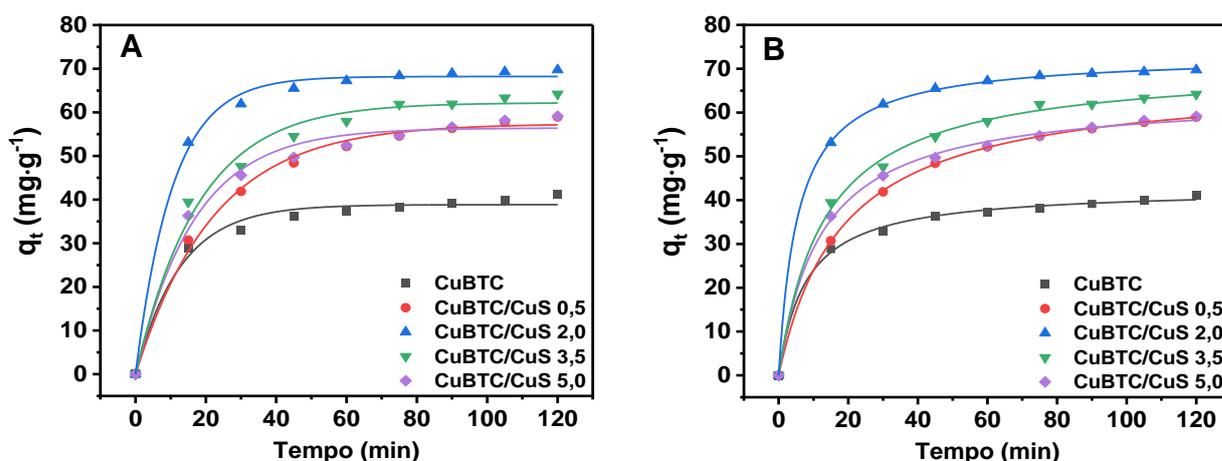
Fonte: O autor (2024)

5.1.5 Estudo cinético do AM

Após extrapolação das curvas de capacidade adsorptiva/fotocatalítica versus tempo (Figura 33), foram determinados os dados experimentais da cinética de fotodegradação, conforme descrito na Tabela 6. Em todos os casos, os valores de $q_{e,exp}$ estão mais próximos dos valores de q_e obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), do que o obtido pelo modelo de pseudo-segunda-ordem (PSO). Os valores de R^2 são maiores ($> 0,997$) para o modelo PSO em comparação ao PPO,

enquanto os valores de χ^2 são menores para o modelo PSO. Assim, o conjunto de maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 sugere uma melhor adaptação ao modelo matemático PSO de cinética de fotodegradação do AM pela MOF CuBTC e compósitos de CuBTC/CuS (EREN, ARSLANOĞLU, *et al.*, 2020, FU, SHI, *et al.*, 2022).

Figura 33: Capacidade de adsorção do AM em CuBTC puro e CuBTC/CuS (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0) vs tempo, com ajuste não linear (A) PPO e (B) PSO. Volume e concentração iniciais da solução de AM: 20 mL, 20 mg.L⁻¹ AM. A massa de cada adsorvente era de 5 mg.



Fonte: O autor (2024)

Tabela 6 - Parâmetros cinéticos de PPO e PSO: q_e , k_1 , k_2 , coeficiente de correlação (R^2) e qui-quadrado (χ^2).

Entrada	Amostra	Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem					Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem			
		$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	q_e (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	χ^2	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	R^2	χ^2
1	CuBTC	40,2	38,8	0,0789	0,985	2,68	42,7	0,00300	0,997	0,423
2	/CuS0,5	58,4	57,4	0,0450	0,994	2,24	67,8	$8,06 \cdot 10^{-4}$	0,999	0,0224
3	/CuS2,0	69,6	68,2	0,0943	0,996	2,12	73,3	0,00244	0,999	0,0637
4	/CuS3,5	63,7	62,2	0,0554	0,987	6,24	71,1	0,00108	0,998	1,150
5	/CuS5,0	59,0	56,4	0,0592	0,986	5,30	64,1	0,00129	0,998	0,535

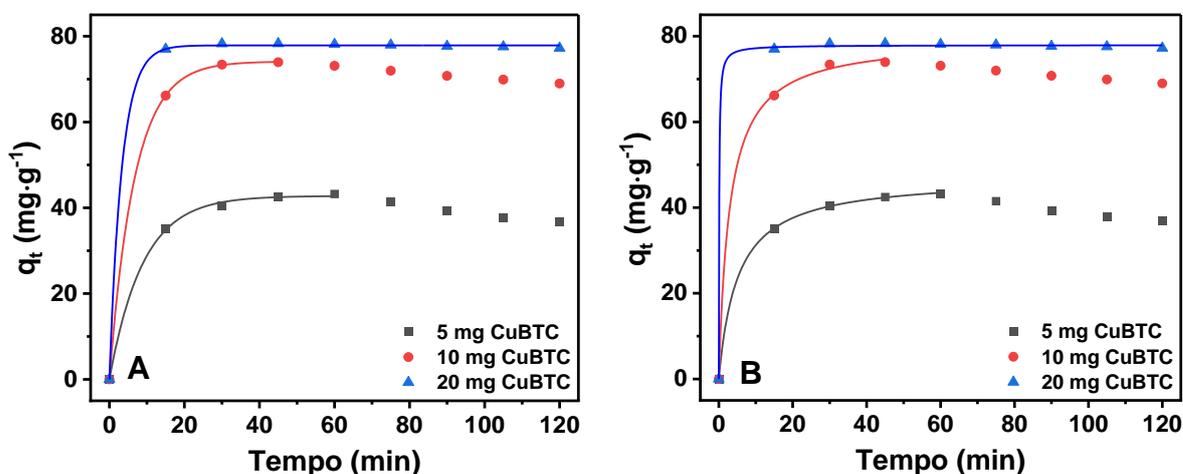
Fonte: O autor (2024)

Sendo assim, a análise do processo de descoloração do AM na ausência de luz, conforme mostrado na Figura 31, há um bom ajuste cinético da adsorção do AM para os modelos PPO e PSO, o que ocorre devido aos valores elevados de R^2 , mas uma melhor relação entre os dados q_e e $q_{e,exp}$ foi observada para o modelo PPO.

De acordo com a Figura 34, também foi realizada a extrapolação das curvas de capacidade adsorptiva/fotocatalítica da CuBTC em três diferentes quantidades (5mg,

10 mg e 20 mg) versus tempo, para determinação dos dados experimentais, conforme descrito na Tabela 7. Assim, os dados obtidos sob irradiação solar corroboram os valores previamente observados em ambiente escuro, uma vez que a maioria dos pontos adquiridos estão próximos das condições de equilíbrio, ou seja, $q \approx q_e$, proporcionando valores de R^2 elevados tanto para o modelo PPO como PSO (TAN, HAMEED, 2017). No entanto, a maior correlação entre $q_{e,exp}$ e q_e ocorreu no modelo PPO, indicando que o modelo mais preciso para descrever a cinética de fotodegradação da solução AM, nas diferentes quantidades da MOF CuBTC é o PPO.

Figura 34: Capacidade de adsorção do AM em CuBTC puro. Volume inicial e concentração da solução do AM: 20 mL, 20 mg.L⁻¹ de AM. A massa de cada adsorvente era de 5 mg.



Fonte: O autor (2024)

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos de PPO e PSO: q_e , k_1 , k_2 , coeficiente de correlação (R^2) e qui-quadrado (χ^2) para o CuBTC com diferentes massas..

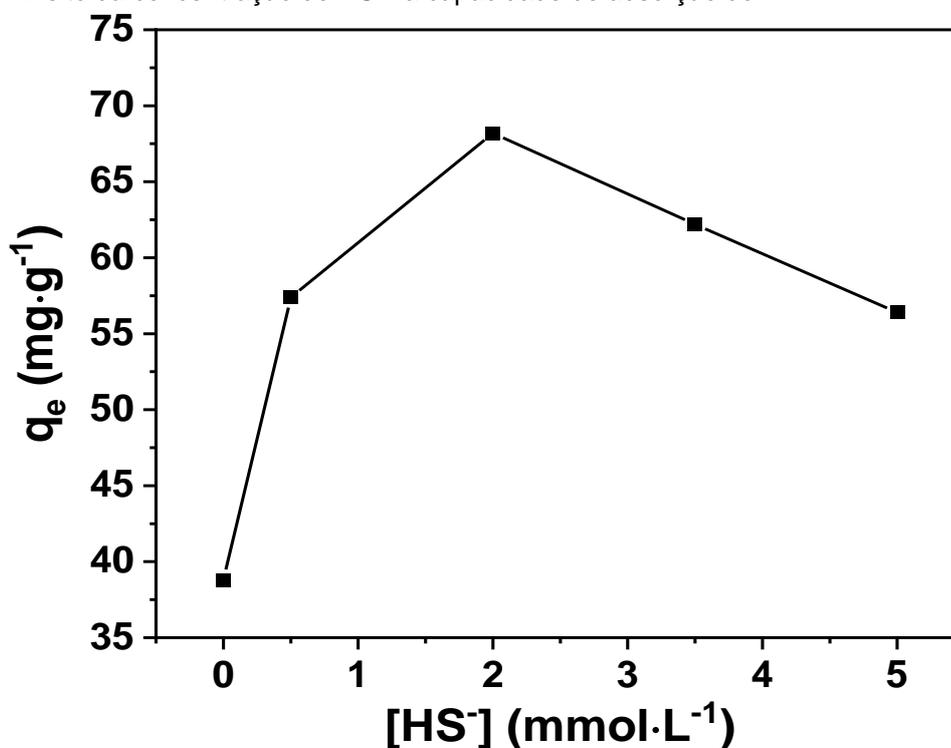
Entrada	CuBTC (mg)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	Modelo de Pseudo-Primeira-Ordem				Modelo de Pseudo-Segunda-Ordem			
			q_e (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	χ^2	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	R^2	χ^2
1	5	77.9	77.9	0.301	0.999	0.305	77.9	0.132	0.999	0.209
2	10	74.1	74.1	0.149	0.999	0.0107	79.5	0.00426	0.999	0.761
3	20	43.0	42.8	0.112	0.999	0.139	47.2	0.00416	0.999	0.0425

Fonte: O autor (2024)

Assim, a partir dos dados obtidos com o modelo PPO foi determinada a eficiência de fotodegradação do AM *versus* a concentração da solução Na₂S (HS⁻) utilizada na modificação estrutural da CuBTC MOF, Figura 35. O sistema apresentou aumento da atividade fotocatalítica em todas as amostras de CuBTC/CuS. O aumento da capacidade adsortiva dos MOFs modificados de 48%, 76%, 60% e 45% foi

observado, indicando uma saturação da condição CuBTC/CuS 2.0 e uma redução linear da capacidade em valores mais elevados da concentração de Na₂S (3,5 e 5,0 mmol.L⁻¹). Este comportamento está associado à presença do semicondutor CuS, que na presença de luz solar simulada foi capaz de promover a fotodegradação do AM nas MOFs (GUPTA, PATHANIA, *et al.*, 2012), contribuindo para a quebra das moléculas do corante em detrimento do processo de adsorção originalmente realizado pela MOF sem modificação. Este fato corrobora o fato de que o fenômeno de dessorção/saturação anteriormente apresentado pelas amostras sem luz não foi observado em comparação com os testes de fotocatalise heterogêneos (Figura 30).

Figura 35: Efeito da concentração de HS⁻ na capacidade de adsorção do AM.



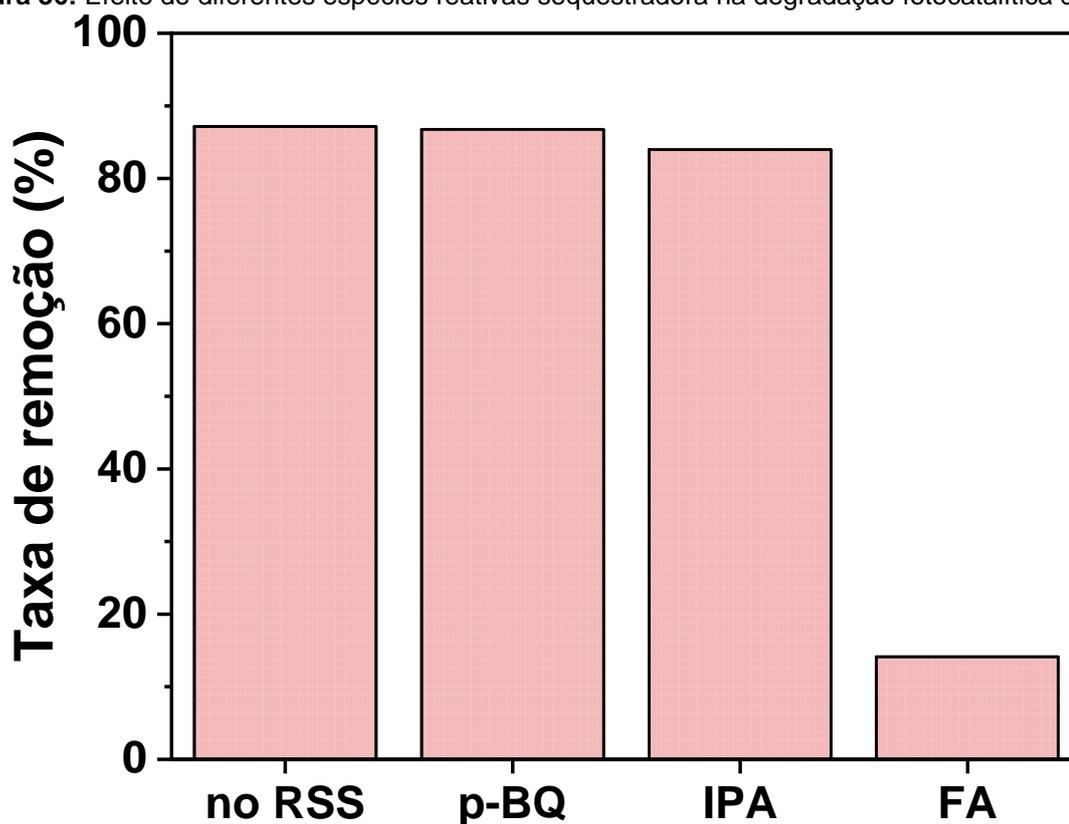
Fonte: O autor (2024)

5.1.6 Mecanismo de fotodegradação do AM pelo CuBTC/CuS

Para elucidar o papel das espécies reativas no mecanismo de fotocatalise, *p*-benzoquinona (*p*-BQ), isopropanol (IPA) e ácido fórmico (FA) foram adicionados à solução como eliminadores do radical superóxido ([•]O₂⁻), radical hidroxila (HO[•]) e buraco (*hole*, *h*⁺), respectivamente (LUO, ZHENG, *et al.*, 2022, ZHAO, CAO, *et al.*, 2023). Os resultados dos experimentos de fotodegradação na presença de sequestradores de espécies reativas (*reactive species scavengers*, RSS) são

mostrados na Figura 36. Após 120 minutos de irradiação, houve ligeira diminuição na remoção de AM na presença de p-BQ e IPA, o que sugere um efeito mínimo dos radicais $^{\bullet}\text{O}_2^-$ e HO^{\bullet} . A adição de FA resultou em uma diminuição significativa na remoção de AM, que caiu para 14%. Isto sugere que a presença de h^+ tem maior impacto no processo de fotodegradação do AM na solução. Assim, pode-se concluir que a contribuição das espécies reativas segue $h^+ \gg \text{HO}^{\bullet} > ^{\bullet}\text{O}_2^-$.

Figura 36: Efeito de diferentes espécies reativas sequestradora na degradação fotocatalítica do AM.

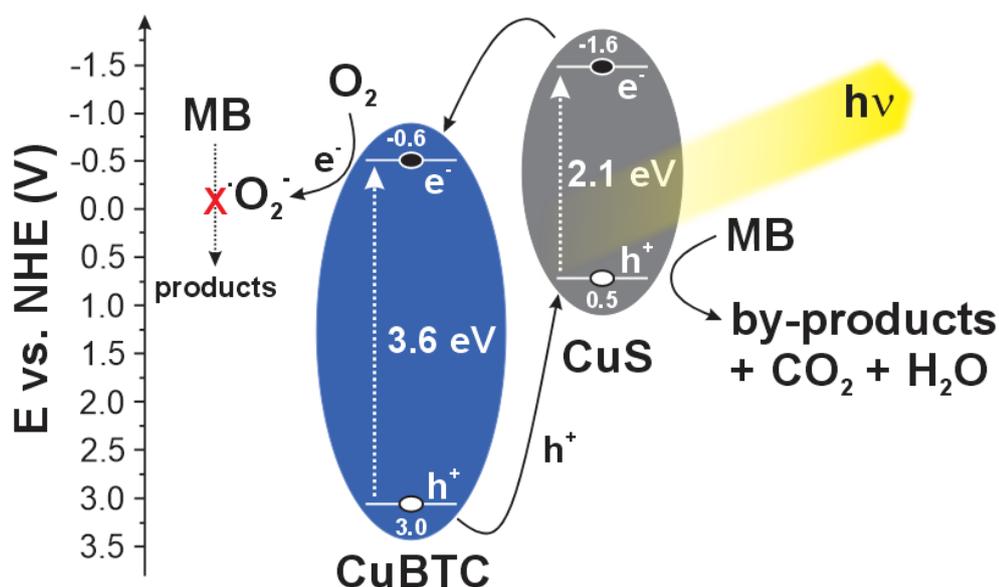


Fonte: O autor (2024)

Portanto, um possível mecanismo fotocatalítico de CuBTC/CuS 2.0 pode ser proposto com base no posicionamento energético descrito na literatura, conforme mostrado na Figura 37 (AN, KANG, *et al.*, 2018, WANG, Wen-Min, ZHANG, *et al.*, 2023). A reação do composto CuBTC/CuS 2.0 com a luz proporciona a separação dos portadores de carga (e^- e h^+), responsáveis pela produção de espécies radicais ($^{\bullet}\text{O}_2^-$ e HO^{\bullet}) em solução. Como o experimento indica que o h^+ é predominante no processo de remoção, sugere-se que a interação AM e CuBTC/CuS 2.0 ocorra interfacialmente, onde o processo de fotocatalise apresenta a dependência do corante na superfície do catalisador. Isso justifica o motivo da queda de eficiência quando o processo inicia com adsorção, pois a irradiação de CuBTC/CuS 2.0 é necessária para

promover a formação do par elétron-buraco, fato que é interrompido quando a superfície fica saturada com moléculas de azul de metileno.

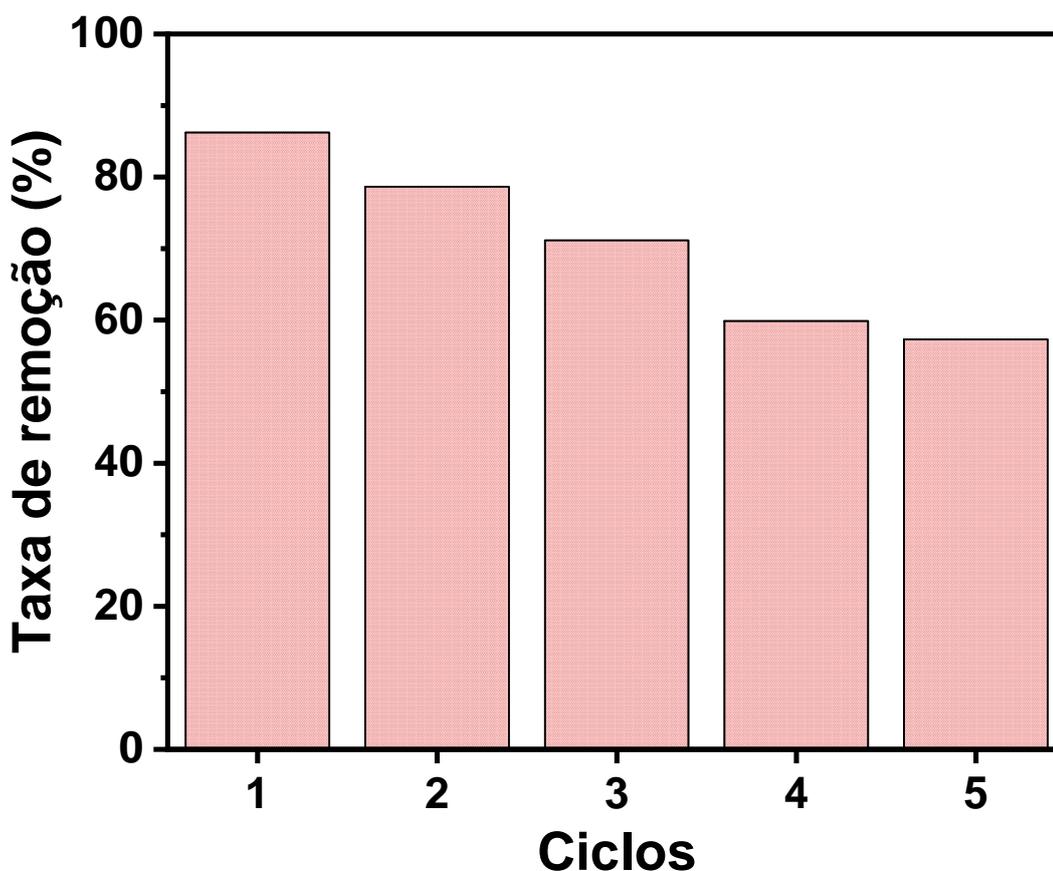
Figura 37: Mecanismo fotocatalítico sugerido para a fotodegradação do AM sobre o catalisador CuBTC/CuS sob luz visível.



Fonte: O autor (2024)

Para avaliar a regenerabilidade do CuBTC/CuS 2.0 como adsorvente/fotocatalisador, experimentos de dessorção foram realizados utilizando etanol. Após a dessorção, o composto foi reutilizado para o processo fotocatalítico por cinco ciclos (Figura 38). A remoção manteve 91,2, 82,5, 69,4 e 66,5% da eficiência inicial após dois, três, quatro e cinco ciclos de fotodegradação. O teste demonstra que o compósito CuBTC/CuS 2.0 apresenta bom desempenho em termos de ciclabilidade, mantendo um desempenho superior a 80% durante três ciclos de fotocatalise.

Figura 38: Reutilização do compósito CuBTC/CuS 2.0 em cinco ciclos de fotodegradação.



Fonte: O autor (2024)

5.1.7 Comparação com a literatura

A Tabela 3 apresenta uma análise comparativa de diferentes trabalhos realizados para determinar o desempenho de remoção de corante com materiais à base de CuBTC. Diferentes parâmetros (tempo, concentração de corante, temperatura, concentração de catalisador) foram utilizados para remoção do azul de metileno, utilizando os compósitos baseados em MOFs de CuBTC, possibilitando a avaliação do compósito CuBTC/CuS 2.0 preparado neste trabalho. Xiaobo *et al.* alcançou uma eficiência de remoção de 78,3% de AM a 20 mg.L^{-1} em 60 minutos usando o composto $\text{TiO}_2\text{@HKUST-1}$ a $0,50 \text{ g.L}^{-1}$ (Tabela 8, entrada 1). A concentração foi duas vezes maior que a utilizada neste trabalho ($0,25 \text{ g.L}^{-1}$), com desempenho inferior (XIAOBO, XINYU, *et al.*, 2021). Zhou *et al.* utilizando $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@PDA/HKUST-1}$ apresentou eficiência de remoção de 88,9% após 180 min e 15 g.L^{-1} (Tabela 8, entrada 2), mas utilizando 1,6 vezes a concentração de atividades utilizadas neste trabalho (ZHOU, WANG, *et al.*, 2023). Zhang e colaboradores utilizando HKUST-1 obtiveram remoção igual a 50,0%, com maior concentração de

catalisador, maior tempo de reação e menor concentração de corante (Tabela 8, entrada 3) (ZHANG, Jianyu, SU, *et al.*, 2020). Lu *et al.*, utilizando o composto Fe₃O₄-HKUST-1, obtiveram excelente remoção de 98,0%. Porém, condições de concentração suave (10 g.L⁻¹), tempo alto (180 min) e maior concentração do composto (0,33 g.L⁻¹) (Tabela 8, entrada 4) são utilizadas quando comparadas ao aplicado neste trabalho (LU, ZHANG, *et al.*, 2019). Dindorka *et al.*, utilizando o compósito CuBTC/ZnO, obtiveram eficiência de remoção de 98,8% em 90 min (Tabela 8, entrada 5). Porém, foi utilizada uma concentração 6,4 vezes maior (1,6 g.L⁻¹ vs. 0,25 g.L⁻¹) que a concentração aplicada neste trabalho (DINDORKAR, PATEL, *et al.*, 2022). Além disso, o material desenvolvido neste trabalho (CuBTC/CuS 2.0) é baseado em uma modificação estrutural simples e não em heterojunções ou modificações mais complexas. A comparação com a literatura destaca a importância do método de modificação com íons sulfeto e do processo assistido por luz, que proporciona resultados superiores aos relatados para materiais à base de CuBTC. Estes resultados reforçam a relevância deste trabalho e contribuição significativa para o avanço dos estudos de remediação de corantes.

Tabela 8: Estudo comparativo de diferentes trabalhos descritos na literatura realizados para o desempenho de remoção de corantes, com materiais à base de CuBTC, versus o compósito CuBTC/CuS 2.0 descrito neste trabalho.

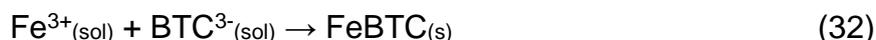
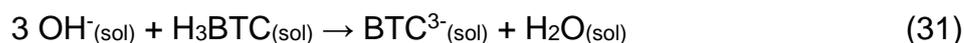
Entrada	Materiais	Remoção (%)	Tempo (min)	Concentração do corante (mg/L)	Temperatura (°C)	Concentração (g/L)	Ref.
1	TiO ₂ @HKUST-1	76,3	60	20	20	0,50	[1]
2	Fe ₃ O ₄ @PDA/HKUST-1	88,9	180	15	45	0,40	[2]
3	HKUST-1	50,0	180	10	24	0,40	[3]
4	Fe ₃ O ₄ -HKUST-1	98,0	180	10	20	0.33	[4]
5	CuBTC/ZnO	98,8	90	20	-	1.60	[5]
6	CuBTC/CuS	87,2	120	20	25	0.25	xx

[1] (XIAOBO, XINYU, *et al.*, 2021); [2] (ZHOU, WANG, *et al.*, 2023); [3] (ZHANG, Jianyu, SU, *et al.*, 2020); [4] (LU, ZHANG, *et al.*, 2019); [5] (DINDORKAR, PATEL, *et al.*, 2022)

5.2 FeBTC.

5.2.1 Eletrossíntese.

Similar ao processo de síntese da MOF de CuBTC, a FeBTC também foi preparada pelo método eletroquímico. A síntese foi realizada por meio da dissolução anódica *in situ* de uma barra de ferro (Equação 29). O sal de TBABF₄ foi empregado como eletrólito de suporte em DMF, e a redução da água residual na superfície do cátodo resulta na geração de gás hidrogênio e íons OH⁻ (Equação 30), possibilitando a desprotonação do H₃BTC (Equação 31) e a coordenação entre os íons Fe³⁺ e BTC³⁻, levando à formação da estrutura da MOF MIL-100 (Equação 31) (AL-KUTUBI, GASCON, *et al.*, 2015).



Após a síntese, a MOF de FeBTC foi filtrada para a separação de fases e lavada com etanol para a remoção do eletrólito de suporte e a remoção dos ligantes não coordenados ao Fe³⁺, resultando em um sólido laranja (Figura 39) cujo material foi submetido a um tratamento térmico a 130°C na estufa, por 12 horas para secagem, e por 2 horas em um forno horizontal sob vácuo a 170 °C para a ativação e remoção de água de hidratação.

Figura 39: Amostra de FeBTC sintetizada por via eletroquímica antes do processo de tratamento térmico.



Fonte: O autor (2024)

Da mesma forma que a MOF de CuBTC, a FeBTC passou pelo mesmo processo de vulcanização. A MOF de FeBTC/FeS foi preparada adicionando amostras de MOF (100 mg) em 2 mL de soluções aquosas de Na₂S de diferentes concentrações (0,5, 2,0, 3,5 e 5,0 mmol.L⁻¹). Não foi observada uma mudança na cor da FeBTC. As alterações superficiais foram promovidas por uma interação ácido-base de Lewis entre os íons S²⁻ e Fe³⁺ (Equação 33) na estrutura metalorgânica da FeBTC. Em solução, os íons HS⁻ têm caráter de base mole de Pearson, e a interação com o Fe³⁺ (ácido de borda) presente na estrutura da MOF é preferencial em comparação ao grupo COO⁻ (base dura),(PEARSON, 1968a) dando sítios superficiais de Fe₂S₃ e, assim, desativando parcialmente a estrutura da MOF através da liberação de ligantes BTC³⁻ em solução (Equação 33). A uma temperatura acima dos 30°C, a espécie resultante decaiu a sulfeto de ferro (II) (FeS) e enxofre elementar (Equação 34) (EARNSHAW, GREENWOOD, 1997).

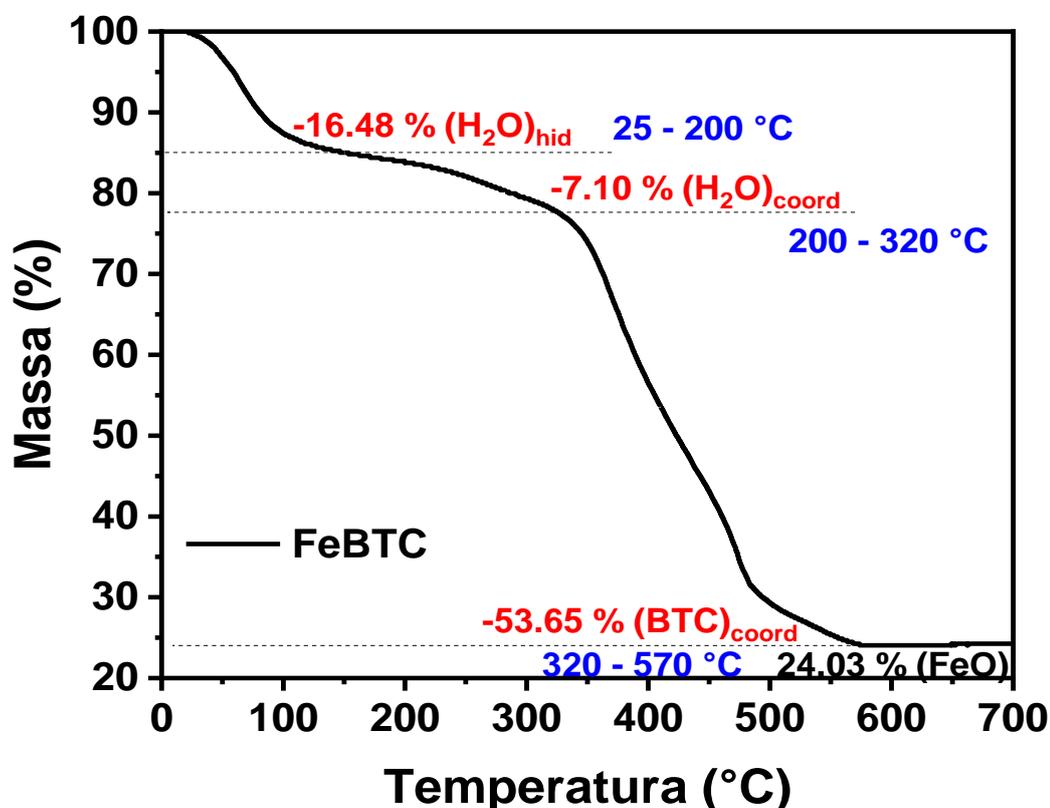


5.2.2 Caracterização das MOFs e dos compósitos.

5.2.2.1 Análise termogravimétrica.

A análise termogravimétrica (TGA) revelou três estágios distintos de degradação em faixas de temperatura específicas (Figura 40). A primeira queda, ocorreu entre 25°C - 200°C, resultando em uma perda de 16,48% de massa, atribuída à desidratação, ou seja, perda de moléculas de água ligadas à estrutura do material, indicando a presença de água de hidratação intercalada na estrutura. A segunda redução, na faixa de temperatura entre 200°C e 320°C, correspondeu a uma diminuição adicional de 5,84% da massa original, identificada como a liberação de água de coordenação, sugerindo a existência de moléculas de água coordenadas ao material. O estágio subsequente ocorreu entre 320°C e 570°C, relacionado à decomposição devido à perda do ligante orgânico BTC, resultando em uma queda acentuada de 53,65% na massa inicial, deixando um resíduo de 24,03%, presumivelmente composto por óxido de ferro. (CHEN *et al.*, 2021)

Figura 40: Termograma da MOF de FeBTC, realizado entre 25°C e 700°C.

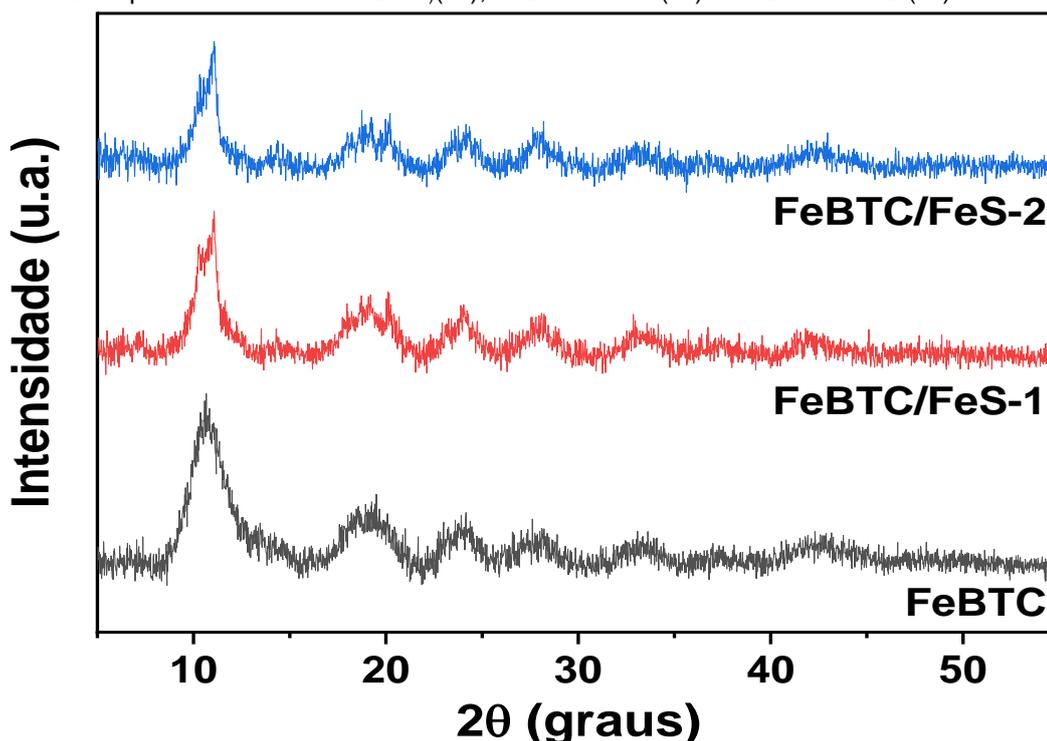


Fonte: O autor (2024)

5.2.2.2 Difração de raios-X.

Os DRX da FeBTC e FeBTC/CuS5.0 são mostrados na Figura 41. A FWHM dos picos demonstra uma ausência de estrutura cristalina de longo alcance, como uma rede desordenada de unidades ordenadas localmente (SCIORTINO, ALESSI, *et al.*, 2015). Os mesmos picos de 2θ foram observados no DRX FeBTC/FeS (0,01 M) e (0,02 M), Figura 41, mostrando que a quantidade de íons S^{2-} foi capaz de diminuir a intensidade dos planos no difratograma. A energia da ligação Fe-S é maior que a ligação Fe-O-C=O presente no FeBTC, o que refletirá na queda de solubilidade do compósito FeBTC/FeS ($FeS K_{ps} = 5 \times 10^{-18}$) (EARNSHAW, GREENWOOD, 1997). Portanto, o colapso total da estrutura MOF pode ser controlado pela quantidade de íons S^{2-} em solução, monitorando assim a formação de FeS na estrutura MOF.

Figura 41: DRX para as MOFs de FeBTC₁(—), FeBTC/FeS-1(—) e FeBTC/FeS-2 (—).



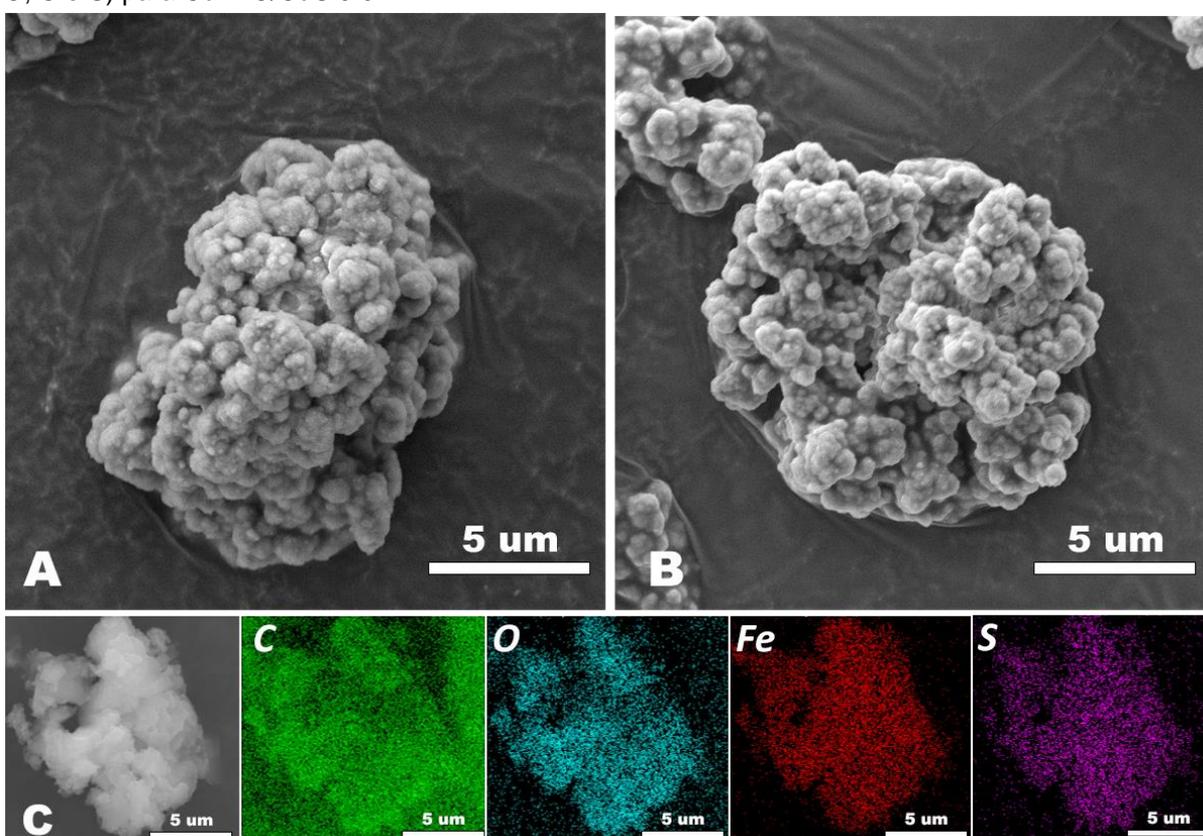
Fonte: O autor (2024).

5.2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura.

A análise morfológica da MOF de FeBTC revelou uma estrutura de baixa cristalinidade, apresentando uma forma levemente esférica (Figura 42A). Estudos prévios sugerem uma associação direta entre essa morfologia e a temperatura

durante o processo de síntese. Conforme evidenciado por (LE *et al.*, 2020), a baixa cristalinidade está intimamente relacionada à temperatura de síntese. No contexto deste estudo, o material foi sintetizado via eletroquímica em temperatura ambiente, o que reforça a observação de uma estrutura com baixa cristalinidade. Além disso, a baixa ordem cristalina provocou a suspeita de que sua formação pode estar associada à presença de defeitos consideráveis na estrutura. Pela adição de íons S^{2-} , o composto FeBTC/FeS-1 não apresentou mudanças na superfície do material, como mostra a Figura 42B.

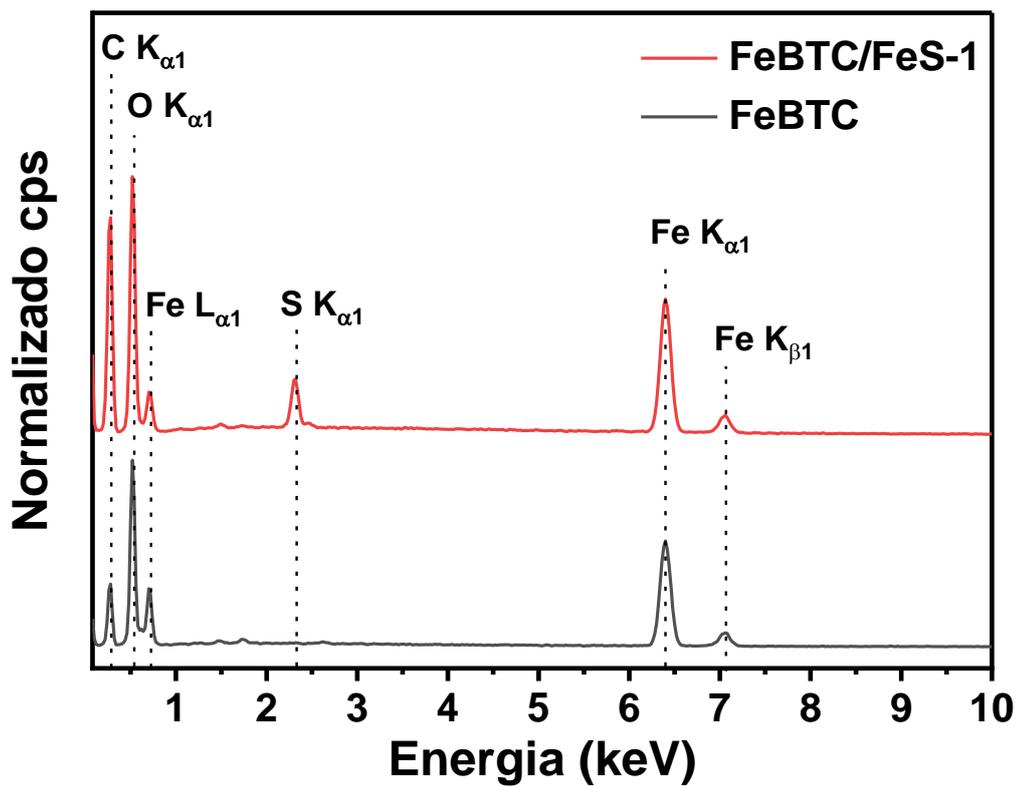
Figura 42: Imagens de MEV de (A) FeBTC e (B) FeBTC/FeS-1. (C) Mapeamento de imagem EDX (Cu, O, C e S) para CuBTC/CuS 5.0.



Fonte: O autor (2024)

Os principais sinais espectroscópicos para o MOF FeBTC (Figura 43) são observados em 0,28 keV (C $K\alpha$), 0,56 keV (O $K\alpha$), 0,70 keV (Fe $L\alpha$), 6,40 (Fe $K\alpha$) e 7,06 (Fe $K\beta$). Adicionalmente, para o FeBTC/FeS o sinal referente a S $K\alpha$, é observado em 2,31 keV (Figura 43). A distribuição dos elementos químicos no FeBTC/FeS-1 foi analisada usando mapeamento elementar via EDS (Figura 42C), revelando a presença homogênea de C, O, Fe e S por toda a superfície da MOF.

Figura 43: Espectros EDX para MOF de FeBTC e do compósito FeBTC/FeS-1.

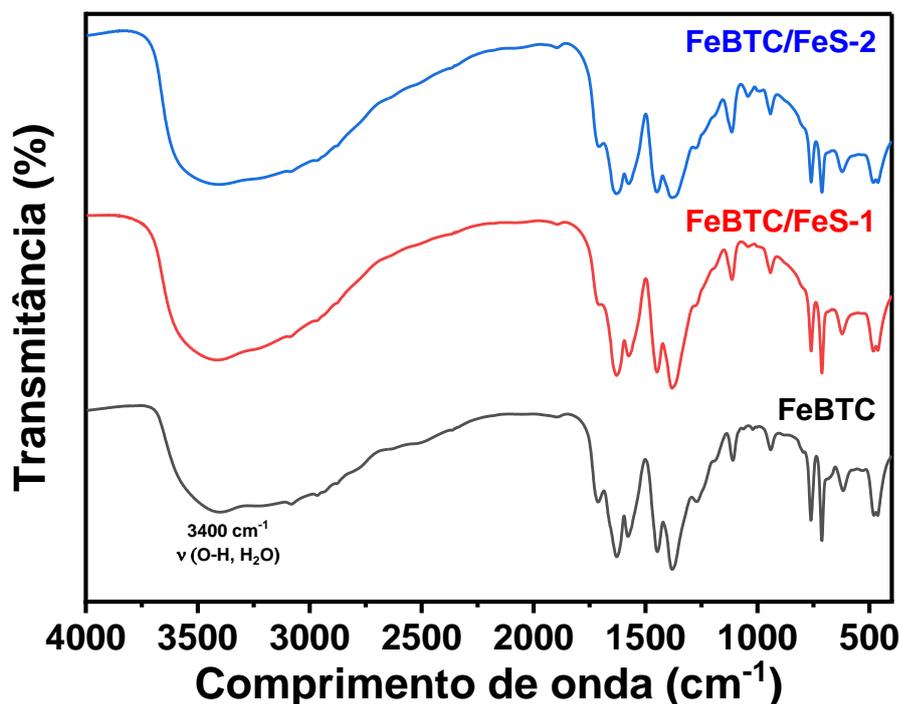


Fonte: O autor (2024)

5.2.2.4 Espectroscopia no infravermelho.

FeBTC e FeBTC/FeS foram caracterizados por espectroscopia FTIR (Figura 44). Bandas características de estiramento simétrico e assimétrico da molécula de água podem ser observadas na região entre 2500 e 3700 cm⁻¹ (Figura 44).

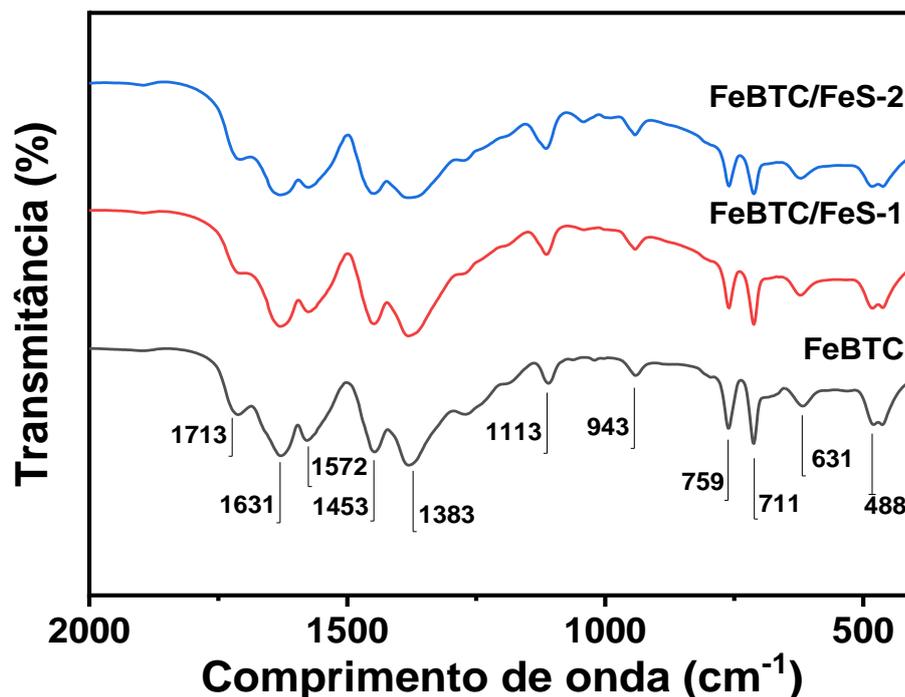
Figura 44: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC (—), FeBTC/FeS-1 (—) e FeBTC/FeS-2 (—).



Fonte: O autor (2024)

A Figura 45 é uma ampliação da região de 400 até 2000 cm⁻¹. A banda em 1572 cm⁻¹ é atribuída ao modo de estiramento assimétrico dos grupos carboxilato BTC, enquanto o estiramento simétrico aparece em 1383 cm⁻¹ (SONG, WANG, *et al.*, 2014). O sinal espectroscópico em 711 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação C-H presente no anel aromático do ligante BTC. Bandas em 1631, 1453 e 759 cm⁻¹ de ligações C=C e estiramento do anel aromático BTC foram observadas, respectivamente (SONG, WANG, *et al.*, 2014). O pico de baixa intensidade observado em 1713 cm⁻¹ corresponde à vibração de estiramento C=O do BTC residual na amostra, enquanto o pico em 1113 cm⁻¹ é atribuído a vibrações de flexão C-H de grupos carboxilato no anel de benzeno. Os sinais em 488, 631 e 943 cm⁻¹ pertencem aos modos de estiramento Fe-O, Fe-O-Fe, e ao modo de vibração de alongamento e flexão da geometria tetragonal e octogonal do Fe-O (CHATURVEDI, KAUR, *et al.*, 2020).

Figura 45: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC (—), FeBTC/FeS-1 (—) e FeBTC/FeS-2 (—) com enfoque na região de 400 até 2000 cm^{-1} .



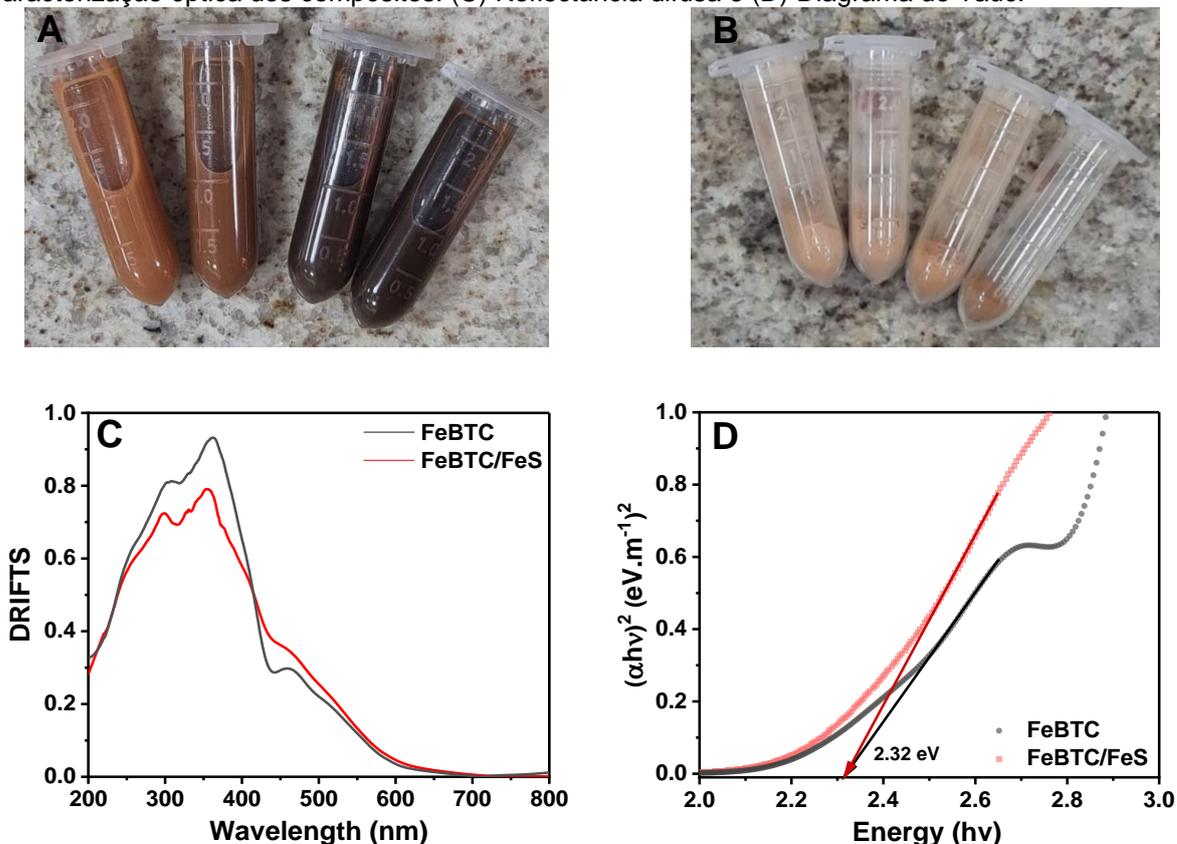
Fonte: O autor (2024)

5.2.2.5 Espectroscopia de reflectância difusa.

Na análise óptica da MOF de FeBTC e do composto FeBTC/FeS-1, foi empregada a técnica de reflectância difusa (DRS) para investigar os espectros de absorção característicos. A reflectância difusa (R%) foi convertida em fator de resposta (F(R)) por meio do software do espectrofotômetro. A Figura 46 apresenta os espectros F(R) em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) das estruturas metalorgânicas sintetizadas.

Com a adição de Na_2S , a coloração do sistema tende a escurecer (Figura 46A), o que é suprimido após a secagem das amostras (Figura 46B). Essa característica justifica a baixa alteração na reflectância difusa quando se comparam amostras em baixas concentrações de Na_2S (Figura 46C), com absorção em grande parte da região do visível. A banda proibida de FeBTC e FeBTC-1 foi obtida pela extrapolação do gráfico de Tauc (Figura 46D), com energia igual a 2,32 eV.

Figura 46: Imagens digitais das MOFs de FeBTC (A) após a adição de Na₂S e (B) após a secagem. Caracterização óptica dos compostos: (C) Reflectância difusa e (D) Diagrama de Tauc.



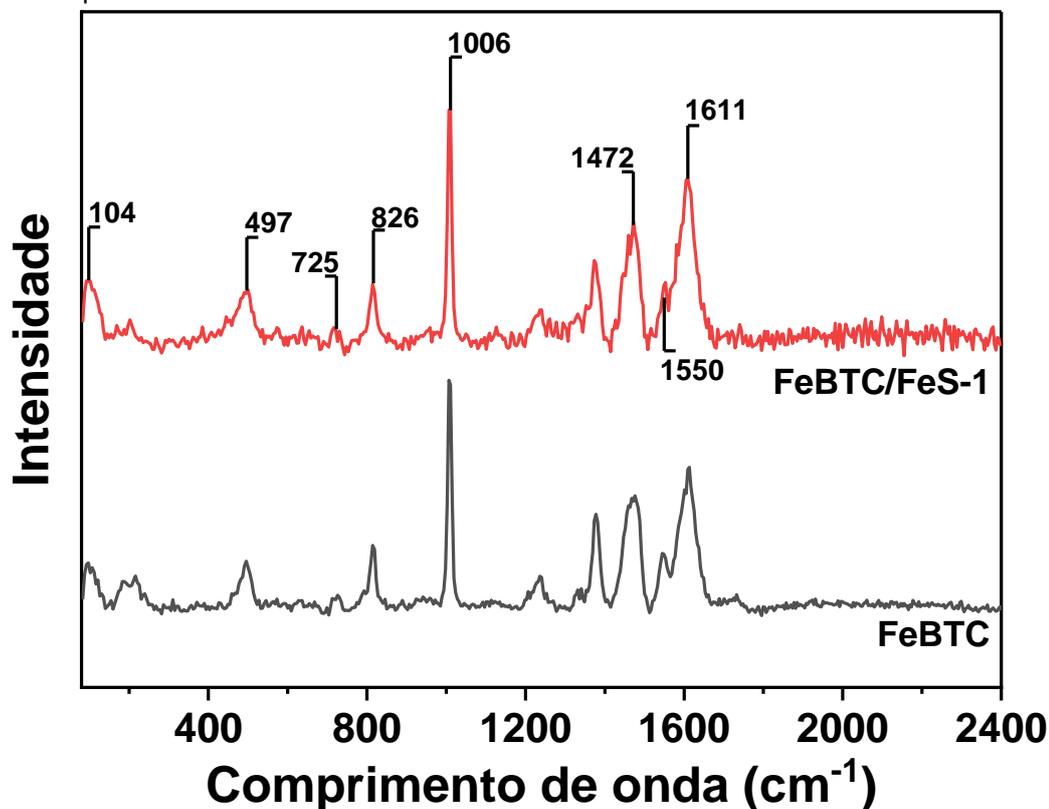
Fonte: O autor (2024)

5.2.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para avaliar as propriedades estruturais da MOF de FeBTC antes e após a adição dos íons HS⁻. O padrão observado para o FeBTC (Figura 47) é o mesmo quando comparado com o FeBTC/FeS-1. São observados picos na região de 1006 e 1611 cm⁻¹, como geralmente descrito para MOFs de FeBTC sintetizadas via solvotermal/hidrotermal (CASTAÑEDA-RAMÍREZ, ROJAS-GARCÍA, *et al.*, 2022). Os sinais em 104 e 497 cm⁻¹ são referentes à coordenação O-Fe e à interação Fe-Fe, do sítio metálico exposto ou "sítio metálico aberto", respectivamente, revelando detalhes sobre a estrutura do aglomerado metálico no Fe-BTC (CASTAÑEDA-RAMÍREZ, ROJAS-GARCÍA, *et al.*, 2022). Os sinais em 826 e 725 cm⁻¹ são atribuídas às vibrações de estiramento e flexão das ligações C-H, indicando a presença desses grupos na estrutura. As bandas localizadas em 1550 e 1472 cm⁻¹ estão associadas à presença de vibrações

assimétricas e simétricas dos grupos C-O₂, respectivamente, fornecendo informações sobre a estrutura química do material (SAYYAD, INGLE, *et al.*, 2021).

Figura 47: Espectro Raman da MOF de FeBTC e FeBTC/FeS-1.



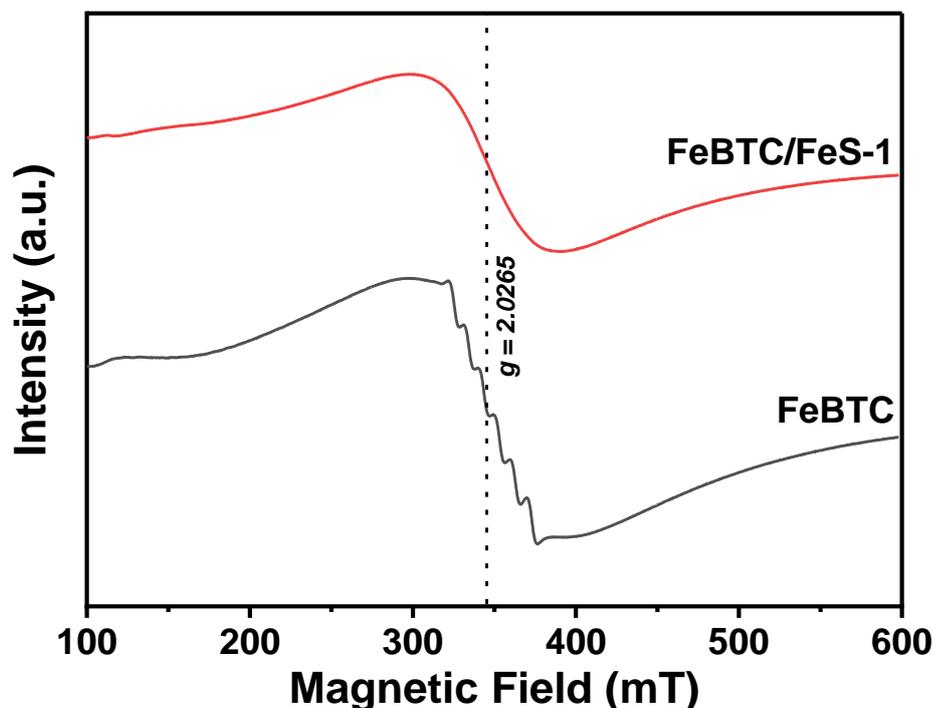
Fonte: O autor (2024)

5.2.2.7 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A análise EPR das amostras preparadas revelou a presença de um sinal de ressonância único posicionado na região central do campo magnético. Conforme mostrado na Figura 48, o fator de divisão espectroscópica (fator g) para a amostra FeBTC é centrado em $g_{\text{eff}} = 2,0265$. O sinal típico do Fe³⁺ ocorre em campo magnético baixo ($g_{\text{eff}} = 4,3$), o qual está relacionado aos sítios ortorrômnicos distorcidos. Porém, este sinal não é observado, o que sugere que o Fe³⁺ está ocorrendo apenas em sítios tetraédricos ou octaédricos perfeitos (campo cristalino cúbico) (RAJYALAKSHMI, BASHA, *et al.*, 2020, VENKATA REDDY, SHIM, *et al.*, 2015). De acordo com Goldfarb *et al.* que investigaram a incorporação de ferro em zeólitas acoplando espectroscopias de ressonância magnética nuclear e eletrônica, os espectros da banda X exibiu um sinal forte centrado em torno de $g = 2,0$, que ocorre quando pequenas concentrações de íons Fe³⁺ são incorporadas em sítios com pequeno desvio da simetria tetraédrica.

A existência de interações de troca spin-spin entre íons Fe^{3+} não pode ser excluída devido à largura deste sinal. A amostra modificada com pequena concentração de FeS mostra sinal de ressonância similar com valores de fator g praticamente iguais os medidos para a amostra não modificada. Conforme observado na Figura 48, a intensidade do sinal não foi significativamente afetada com pequenas concentrações de FeS, enquanto um ligeiro aumento na largura da linha é observado. A principal diferença entre ambos os conjuntos de amostras (não modificada e modificada) é a estrutura equidistante do sexteto de linhas de ressonância finas aparecendo sobrepostas ao sinal amplo observado apenas para a amostra não modificada. A distância entre essas linhas é de 95 G em média e o valor g da quarta linha ocorre em $g = 1,9817$. Possíveis explicações para a presença dessas múltiplas linhas podem ser abordadas da seguinte forma: (i) elétrons de ferro desemparelhados interagindo com spins nucleares de átomos de oxigênio mais próximos, o que dá origem à chamada interação superhiperfina (IKEYA, 1993); (ii) espécies de radicais de oxigênio paramagnéticos ocorrendo em diferentes locais da matriz hospedeira (GOLDFARB, BERNARDO, *et al.*, 1994). A incorporação de espécies FeS aniquila as transições fracas responsáveis pelas linhas sextadas.

Figura 48: Espectro de EPR da MOF de FeBTC e do composto FeBTC/FeS-1.



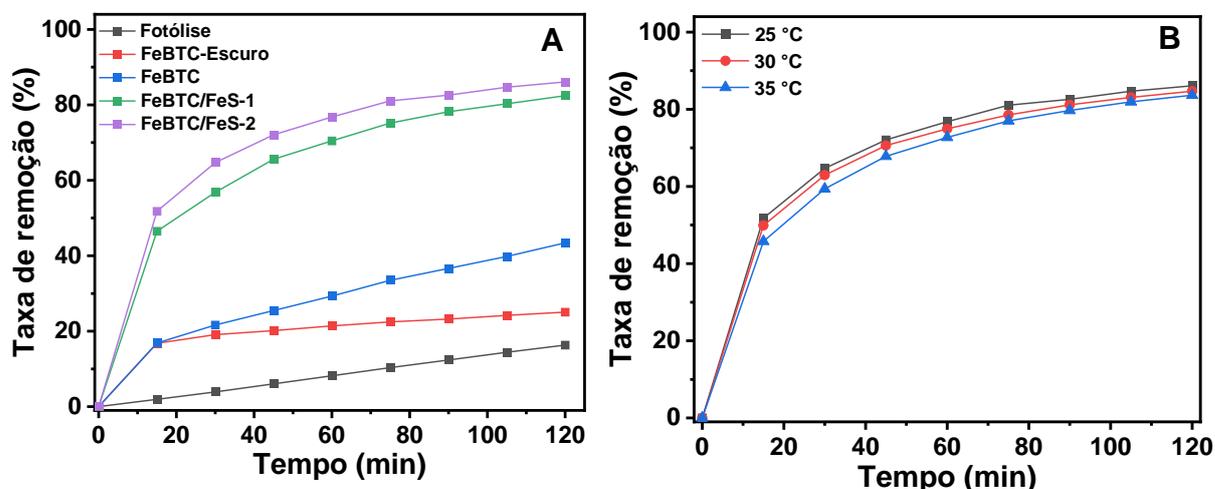
Fonte: O autor (2024)

5.2.3 Efeito fotocatalítico da FeBTC na descoloração da solução AM

A fotocatalise do AM foi realizada para investigar a eficiência dos fotocatalisadores de FeBTC e FeBTC/FeS. A escolha do AM está relacionada com seu tamanho molecular, o que facilita na adsorção (ASLAM, ZENG, *et al.*, 2017). Em cada experimento, a concentração da MOF foi constante (0.25 g.L^{-1}), pois concentrações maiores de catalisador resulta em adsorção total do catalisador e não seria possível avaliar o efeito do FeS na degradação do AM. As atividades fotocatalíticas foram monitoradas a partir da mudança de intensidade máxima de absorção em 664 nm. Além disso, concentrações menores do fotocatalisador não foram avaliadas devido ao arranjo experimental disponível para os ensaios fotocatalíticos. No processo de fotocatalise, a adsorção desempenha um papel crucial, facilitando a aproximação da molécula do corante ao sítio fotocatalítico, onde as reações redox são desencadeadas pela excitação luminosa (CHENAB, SOHRABI, *et al.*, 2020). Devido à extensa área superficial dos adsorventes, é comum a realização de uma etapa de adsorção nos estudos fotocatalíticos, alcançando o equilíbrio antes da fase de fotocatalise. No entanto, no caso das MOFs, a rápida cinética de adsorção pode dificultar a absorção da luz, inibindo o efeito fotocatalítico, como descrito por Du *et al.* (DU, Pham Dinh, THANH, *et al.*, 2019).

A Figura 49A apresenta a análise da capacidade de remoção utilizando concentrações de 0.25 g.L^{-1} de amostras de FeBTC, FeBTC/FeS-1 e FeBTC/FeS-2 em uma solução contendo 10 mg.L^{-1} de AM ao longo de 120 minutos. Essa investigação teve como objetivo examinar o impacto do FeS na atividade de adsorção/fotocatalise da MOF. No escuro, o FeBTC demonstrou uma capacidade máxima de adsorção de 25,1%. Com a introdução da simulação solar, sua eficiência aumentou para 43,4% de forma consistente em ambos os casos. Em contraste, as amostras após a modificação com o HS^- (FeBTC/FeS-1 e FeBTC/FeS-2) apresentaram uma elevada taxa de remoção, atingindo 82,4% e 86,0%, respectivamente.

Figura 49: (A) Efeito do catalisador na eficiência de remoção do corante AM em diferentes sistemas. (B) Efeito da temperatura na eficiência de remoção do corante AM. Condições experimentais foram controladas como: [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, pH ~ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

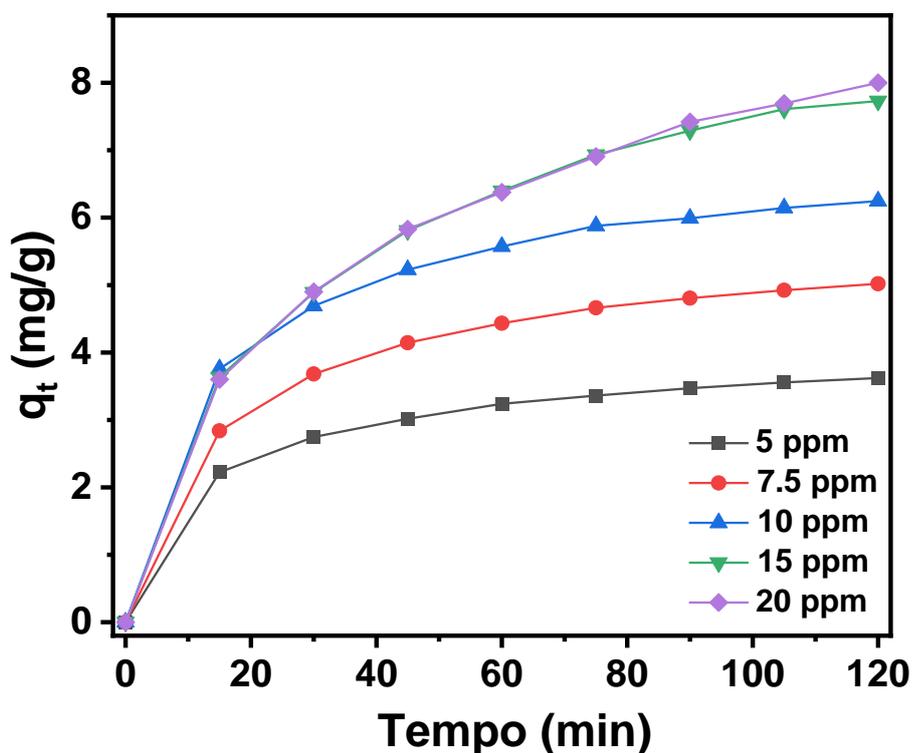
A influência da temperatura no processo de fotocatálise da molécula de AM foi avaliada, utilizando o composto hierárquico FeBTC/FeS-1 nas temperaturas de 25, 30 e 35 °C. Em contrapartida, os demais parâmetros ($C = 10$ mg/L, $m = 5$ mg FeBTC/FeS 0.01, $V = 20$ mL, sob irradiação de luz UV) foram mantidos constantes para a condução desse estudo. As taxas de remoção em diferentes temperaturas para o AM são apresentadas na Figura 49B. Os resultados indicam que a variação de temperatura não teve um efeito considerável na capacidade de adsorção do corante AM. Contudo, houve uma leve redução de 86,1% para 83,7% ao aumentar a temperatura de 25°C para 35°C. Este desfecho sugere que a captura do AM em FeBTC/FeS 0.01 é de natureza exotérmica (JAWAD, MUBARAK, *et al.*, 2020). Dessa forma, a temperatura de 25°C foi mantida para o estudo de adsorção do corante AM.

5.2.4 Cinética

O composto hierárquico FeBTC/FeS-1 foi escolhido para avaliação da cinética do processo de adsorção/fotodegradação. O critério para sua escolha foi a maior taxa de remoção, como observado na Figura 49A. Foram avaliados a concentração inicial do AM e o tempo de contato no equilíbrio. A capacidade de adsorção (q_t) em função do tempo para diferentes concentrações iniciais do AM (5, 7,5, 10, 15 e 20 mg.L⁻¹) foi analisada, conforme apresentado na Figura 50. Os resultados evidenciam que a remoção do AM por meio do FeBTC/FeS-1 foi notavelmente alta nos primeiros 45 minutos (Figura 50). Esse comportamento, repetido para todas as concentrações,

sugerem área superficial e/ou locais de adsorção ativos na MOF. Ao elevar a concentração do corante AM de 5 para 20 mg.L⁻¹, houve um aumento substancial na quantidade de moléculas do corante adsorvidas na MOF, passando de 3,62 para 8,00 mg.g⁻¹. Essa variação pode ser atribuída a um gradiente de concentração mais pronunciado, gerando uma força motriz para direcionar as moléculas do corante AM em direção aos locais de adsorção ativos. (NJOKU, ISLAM, *et al.*, 2014)

Figura 50: Efeito do tempo de contato na adsorção do corante AM em diferentes concentrações iniciais. Condições experimentais foram controladas como: [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, pH ~ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

Após extrapolação das curvas de capacidade adsorptiva/fotocatalítica versus tempo (Figura 50), foram analisados os dados cinéticos da adsorção do AM, em diferentes concentrações iniciais de MOF FeBTC/FeS-1, foram analisados utilizando modelos cinéticos não lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) (REVELLAME, FORTELA, *et al.*, 2020, SIMONIN, 2016). Os parâmetros dos modelos cinéticos estão registrados na Tabela 9. Em todos os casos, os valores de $q_{e,exp}$ estão mais próximos dos valores de q_e obtidos pelo modelo de pseudo-primeira ordem (PPO), do que o obtido pelo modelo de pseudo-segunda-ordem (PSO). Os valores de R^2 são maiores ($> 0,996$) para o modelo PSO em comparação ao PPO, enquanto os valores de χ^2 são menores para o modelo PSO. Assim, o

conjunto de maiores valores de R^2 e menores valores de χ^2 sugere uma melhor adaptação ao modelo matemático PSO de cinética de fotodegradação do AM pela MOF FeBTC e compósitos de FeBTC/FeS (EREN, ARSLANOĞLU, *et al.*, 2020, FU, SHI, *et al.*, 2022).

Tabela 9: Parâmetros cinéticos de PPO e PSO para adsorção do AM em FeBTC/FeS-1.

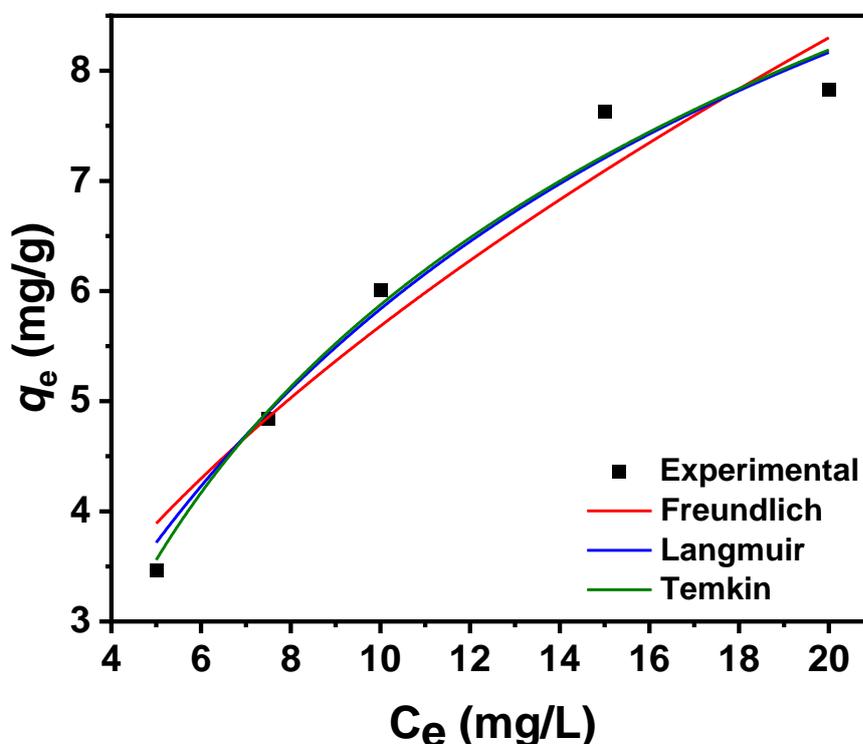
Entrada	Amostra (mg·L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg·g ⁻¹)	Modelo Pseudo-Primeira-Ordem				Modelo Pseudo-Segunda-Ordem			
			q_e (mg·g ⁻¹)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	χ^2	q_e (mg·g ⁻¹)	k_2 (mg ⁻¹ ·g·min ⁻¹)	R^2	χ^2
1	5	3.60	3.46	0.058	0.985	0.021	3.94	0.020	0.998	0.0022
2	7.5	4.99	4.84	0.050	0.990	0.029	5.62	0.011	0.999	0.0015
3	10	6.21	6.01	0.055	0.988	0.054	6.88	0.010	0.999	0.0047
4	15	7.72	7.63	0.034	0.990	0.074	9.38	0.004	0.998	0.0150
5	20	7.97	7.82	0.032	0.985	0.095	9.72	0.004	0.996	0.0244

Fonte: O autor (2024)

5.2.5 Isotermas de Adsorção

As curvas não lineares dos modelos de equilíbrio são mostradas na Figura 51.

Figura 51: Isotermas de adsorção do AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg·L⁻¹, [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.



Os parâmetros dos modelos de equilíbrio foram registrados na Tabela 10. A partir dos valores de R^2 (Tabela 10) obtidos nos modelos de isotermas, foi possível

determinar que o processo de adsorção do corante AM na superfície do compósito FeBTC/FeS-1 pode ser explicada pelos três modelos de isoterma, devido à alta correlação presente (Tabela 10). A capacidade máxima de adsorção (q_{\max}) do FeBTC/FeS-1 foi registrada em $13,59 \text{ mg.g}^{-1}$ a 25°C . O q_{\max} do FeBTC/FeS-1 para o AM deu relativamente baixo, quando comparado com outras MOFs, pois a presença do semicondutor FeS diminui a área superficial do material fazendo com que a capacidade de adsorção seja um pouco menor, afetando assim o q_{\max} . Porém, o sistema aqui estudado visa aliar a sinergia entre o processo adsorptivo e o poder de fotodegradação, sendo a quantidade suficiente para promover uma boa interação e fotodegradação do corante estudado.

Tabela 10: Parâmetros dos modelos isotérmicos para adsorção do AM em FeBTC/FeS-1 a 25°C .

Entrada	Isoterma	Parâmetros	Valores
1	Langmuir	$q_{\max} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	13.59
2		$K_a \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0.075
3		R^2	0.971
4	Freundlich	$K_f \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} \cdot \text{(L.mg}^{-1}\text{)}^{1/n}$	1.614
5		n	1.829
6	Temkin	R^2	0.941
7		$K_t \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$	0.581
8		$b_t \text{ (J.mol}^{-1}\text{)}$	742.2
9		R^2	0.976

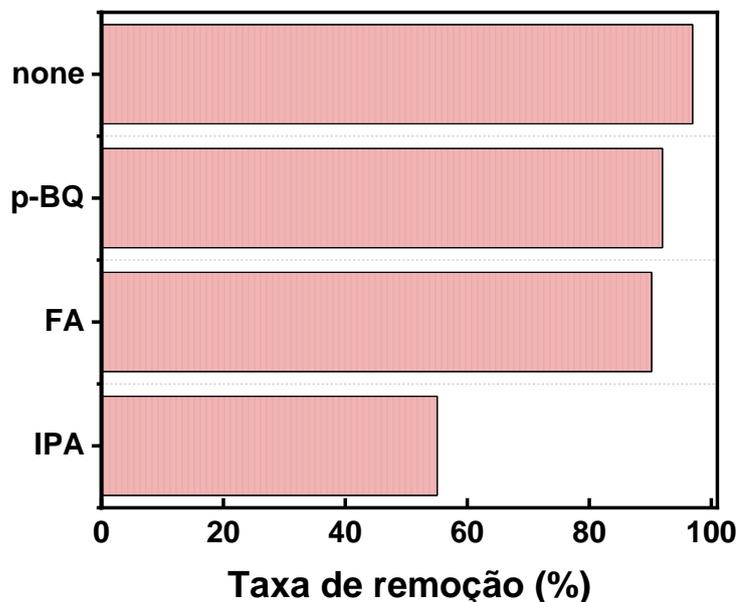
Fonte: O autor (2024)

5.2.6 Mecanismo de fotodegradação do AM pelo FeBTC/FeS-1

Para esclarecer o papel desempenhado pelas espécies reativas no mecanismo de fotocatalise do sistema FeBTC/FeS-1, incorporou-se p-benzoquinona (p-BQ, $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$), isopropanol (*Isopropyl alcohol*, IPA, $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) e ácido fórmico (*formic acid*, FA, $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$) à solução como agentes eliminadores do radical superóxido ($\cdot\text{O}_2^-$), radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) e buracos (h^+), respectivamente (LUO, ZHENG, *et al.*, 2022, ZHAO, CAO, *et al.*, 2023). Os resultados dos ensaios de fotodegradação na presença de sequestradores de espécies reativas (RSS) estão apresentados na Figura 52. Após 120 minutos de irradiação, observou-se uma leve redução na eficácia da remoção de AM na presença de p-BQ e FA. Isso indica um efeito mínimo dos radicais $\cdot\text{O}_2^-$ e h^+ . No entanto, na presença de IPA ocorreu uma redução significativa na remoção de AM, atingindo apenas 55%. Esse resultado sugere que a presença de

HO[•] tem um impacto mais expressivo no processo de fotodegradação do AM na solução. Sendo assim, a contribuição das espécies reativas pode ser descrita em ordem crescente como HO[•] >> [•]O²⁻ > h⁺.

Figura 52: Efeito de diferentes sequestradores de espécies reativas na degradação fotocatalítica do AM.



Fonte: O autor (2024)

Portanto, pode-se propor um mecanismo fotocatalítico potencial para o FeBTC/FeS-1. A interação do composto FeBTC/FeS-1 com a luz induz à separação dos portadores de carga (e^- e h^+), os quais são responsáveis pela geração de espécies radicais (HO[•] e [•]O²⁻) na solução. Dado que o experimento sugere que o HO[•] predomina no processo de remoção, é plausível sugerir que a interação entre AM e FeBTC/FeS-1 ocorre na superfície. Nesse contexto, o processo de fotocatalise manifesta uma dependência do corante na superfície do catalisador, onde os radicais HO[•] exibem uma elevada capacidade de oxidação e podem reagir prontamente com moléculas orgânicas adsorvidas na superfície (DU, Jing Jing, YUAN, *et al.*, 2011).

5.2.7 Foto-Fenton

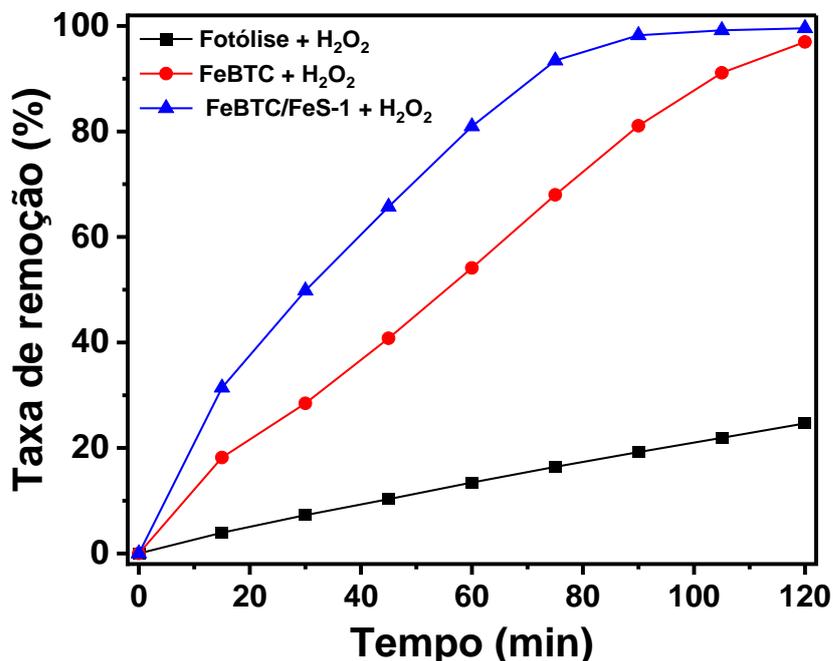
Como visto acima, a presença de HO[•] tem maior impacto no processo de fotodegradação do AM. De modo a potencializar o processo de fotocatalise, foi aplicado o mecanismo de foto-Fenton, o qual é eficiente para a degradação de contaminantes em água, por combinar os princípios do processo de Fenton com a irradiação de luz. O processo foi conduzido pelos íons de ferro (Fe³⁺) presentes na

MOF de FeBTC com o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) adicionado na solução, Equação 35. Durante a irradiação de luz, o processo de clivagem de H₂O₂ ocorre gerando radicais HO₂[•] altamente reativos e íons Fe²⁺. O Fe³⁺ é regenerado pela redução de íons Fe²⁺, gerando radicais HO[•] em solução, Equação 36, que podem ser aplicados na degradação do corante AM (AHMAD, CHEN, *et al.*, 2019).



A Figura 53 mostra os resultados experimentais do efeito foto-Fenton na eficiência de fotodegradação do corante AM, na ausência e presença de FeBTC MOF e do composto FeBTC/FeS-1. Na presença de H₂O₂ + irradiação de luz, o efeito foto-Fenton mostrou uma fotodegradação do AM de 24,7%, que foi superior à observada na fotólise na ausência de H₂O₂ (16,3%), Figura 49A. A fotodegradação do corante AM foi melhorada quando a foto-Fenton e a fotocatalise ocorreram simultaneamente na presença de H₂O₂ + FeBTC ou composto FeBTC/FeS-1 (Figura 53), onde a fotodegradação do corante AM apresentou valores iguais a 96,9% e 99,6%, respectivamente. Assim, na presença de H₂O₂, observou-se uma melhora significativa na fotodegradação do AM em ambos os casos, porém, a eficiência de fotodegradação foi mais significativa na presença do composto FeBTC/FeS-1 + H₂O₂, atingindo 98,2% de eficiência após 90 min de fotocatalise.

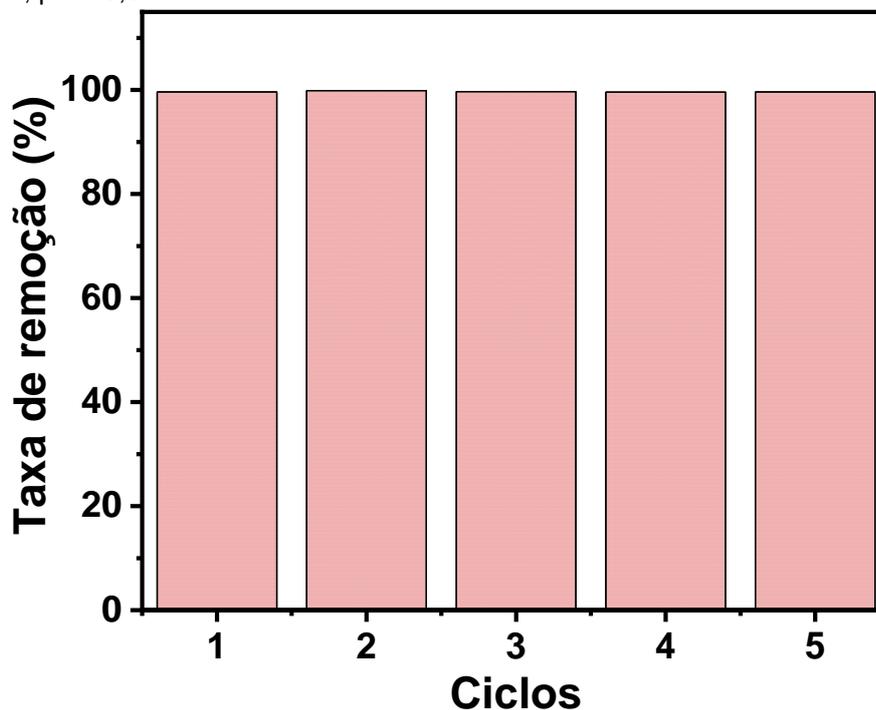
Figura 53: Efeito do foto-Fenton na eficiência de remoção do corante AM em diferentes sistemas. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

Para efeitos de aplicações práticas, é essencial avaliar a estabilidade do fotocatalisador a longo prazo. Após a realização de cinco ciclos de fotodegradação e subsequente análise do sobrenadante por meio de UV-Vis, observou-se uma notável consistência na eficiência de degradação do AM. Os resultados revelaram uma eficiência média de fotodegradação de 99.7 ± 0.1 % ao longo dos ciclos avaliados (Figura 54), com ausência de cor nas soluções de sobrenadante e no fotocatalisador aplicado, indicando uma excelente estabilidade do FeBTC/FeS-1. Apesar das condições de fotodegradação e da interrupção para centrifugação entre os ciclos, não foram identificadas alterações perceptíveis na eficiência de degradação do AM.

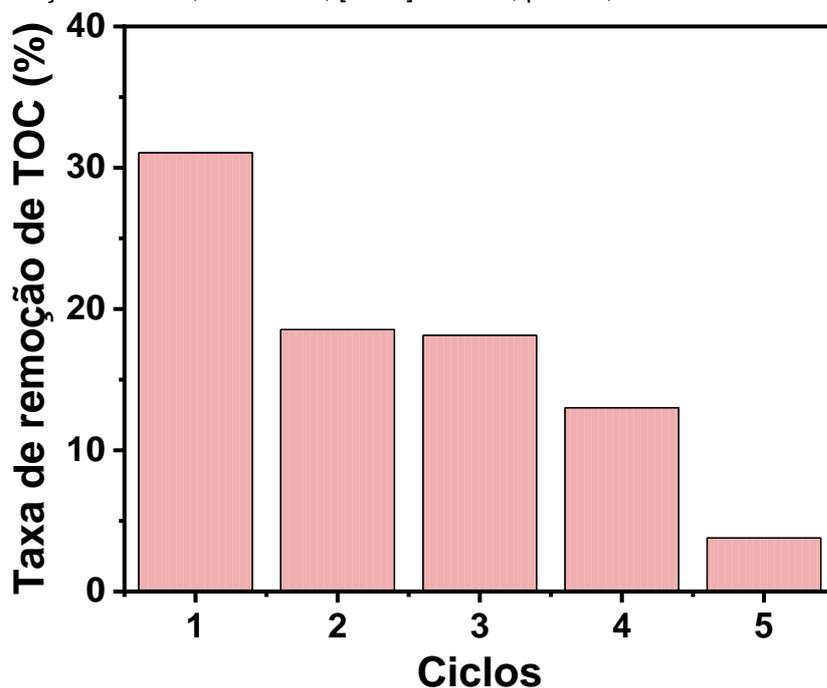
Figura 54: Reutilização do FeBTC/FeS-1 em 5 ciclos de fotocatalise de AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

A análise de TOC foi realizada para os sobrenadantes obtidos após o processo de fotocatalise durante os ciclos. O teor de carbono orgânico para o AM previamente ao processo de fotocatalise foi de 5.5 mg.L⁻¹, sendo a partir dele calculados os percentuais de mineralização a cada ciclo estudado. Foram observadas mineralizações de 31.1 %, 18.5 %, 18.1 %, 13.0 % e 3.8 % para os ciclos 1, 2, 3, 4 e 5 (Figura 55), respectivamente. Portanto, no primeiro ciclo de uma fotodegradação de 120 min foi possível não somente de fotodegradar os sistemas, mas também converter 31.1% de toda a matéria orgânica em CO₂ e H₂O.

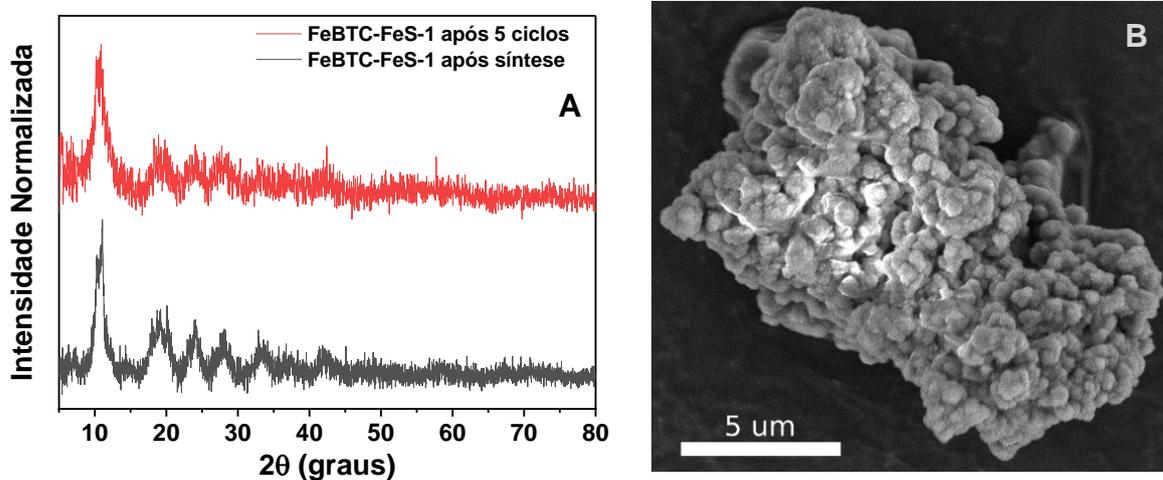
Figura 55: Taxa de remoção de carbono orgânico total com FeBTC/FeS-1 durante cinco ciclos de fotodegradação. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 5 mg, volume de solução = 20 mL, T = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ~ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

Não foram observadas mudanças na fase cristalina por meio dos difratogramas de raio-X (Figura 56A), sendo o perfil pós-ciclos apresentado idêntico ao apresentado previamente pelo sistema. Similarmente, o sistema também não apresentou alterações morfológicas por meio da microscopia eletrônica de varredura (Figura 56B), sendo eficiente e estável em um sistema aquoso.

Figura 56: (A) Comparação dos padrões de difração de raios X do FeBTC/FeS-1 antes e depois da exposição ao AM. (B) MEV do FeBTC/FeS-1 após exposição ao AM.



Fonte: O autor (2024)

5.2.8 Comparação com a literatura

A Tabela 11 destaca aspectos relacionados ao processo de remoção de efluentes (eficiência de remoção de corantes, tempo de reação, concentração inicial do corante, temperatura reacional e concentração dos adsorventes) utilizando sistemas baseados em MOFs de ferro em comparação com a performance do FeBTC/FeS-1 e AM como corante.

Aslam *et al.* (Tabela 11, entrada 1) (ASLAM, ZENG, *et al.*, 2017), usando o compósito Fe₃O₄@MIL-100 (Fe), conseguiram 94,0% de eficiência de degradação após 180 minutos ([AM] = 20 mg.L⁻¹), mas usando uma concentração de catalisador quatro vezes maior. Zhou *et al.* (Tabela 11, entrada 2) (ZHOU, WANG, *et al.*, 2023), mostraram eficiência de degradação de 88,9% usando Fe₃O₄@PDA/HKUST-1 ([AM] = 15 mg.L⁻¹) com uma concentração de adsorvente duas vezes maior, aplicando 180 min de tempo de reação. Usando MIL-100 (FeSO₄), Tan *et al.* descreveram a remoção de AM com 100% de eficiência, após um tempo de reação de 330 minutos ([AM] = 100 mg.L⁻¹), usando 0,50 g.L⁻¹ de catalisador. Este resultado sugere uma eficiência de remoção similar à descrita neste trabalho, porém foram necessários mais tempo e maior concentração do catalisador (Tabela 11, entrada 3) (TAN, FOO, 2021a). Tan *et al.* demonstraram eficiência de 95,0% com MIL-100 (Fe) ([AM] = 500 mg.L⁻¹), porém com tempo de reação de 480 minutos e concentração de catalisador maior que a aplicada neste trabalho (Tabela 11, entrada 4) (TAN, FOO, 2021b). Shao *et al.* utilizaram Fe₃O₄@MIL-100 (Fe) para remoção de AM atingindo eficiência de 93,4% em 420 minutos ([AM] = 40 mg.L⁻¹), porém com concentração de catalisador quatro vezes maior que a utilizada neste trabalho (Tabela 11, entrada 5) (SHAO, ZHOU, *et al.*, 2016). Assim, os resultados do processo de fotodegradação do AM descritos neste trabalho validam uma alta eficiência (99,7%), utilizando a menor concentração de catalisador aplicada (0,25 g.L⁻¹). Esses resultados destacam a relevância deste estudo e sua contribuição significativa para o avanço da pesquisa sobre remediação de corantes.

Tabela 11: Estudo comparativo de diferentes trabalhos descritos na literatura realizados para o desempenho de remoção do AM, com materiais à base de FeBTC, versus o composto hierárquico FeBTC/FeS-1 descrito neste trabalho.

Entrada	Materiais	Remoção (%)	Tempo (min)	Conc. Corante (mg/L)	Temperatura (°C)	Concentração (g/L)	Ref.
1	Fe ₃ O ₄ @MIL-100 (Fe)	94.0	180	20	25	1.50	[1]
2	Fe ₃ O ₄ @PDA/HKUST-1	88.9	180	15	45	0.40	[2]
3	MIL-100 (FeSO ₄)	100.0	330	100	30	0.50	[3]
4	MIL-100 (Fe)	95.0	480	500	30	0.50	[4]
5	Fe ₃ O ₄ @MIL-100 (Fe)	93.4	420	40	30	1.00	[5]
6	FeBTC/FeS-1	99.7	120	10	25	0.25	xx

[1] (ASLAM, ZENG, *et al.*, 2017); [2] (ZHOU, WANG, *et al.*, 2023); [3] (TAN, FOO, 2021a); [4] (TAN, FOO, 2021b); [5](SHAO, ZHOU, *et al.*, 2016).

5.3 Ácido polilático (*Polylactic acid* – PLA)

5.3.1 Preparação do filme de PLA

O procedimento experimental realizado para a deposição da MOF FeBTC/FeS-1 sobre uma matriz de PLA envolveu a técnica de aerografia. A qual mostrou-se bastante eficaz na fixação do material na superfície da matriz. A escolha do diclorometano (DCM) como solvente foi crucial, uma vez que ele possui a capacidade de solubilizar o PLA, permitindo a penetração do compósito MOF na superfície da matriz. Foi utilizada uma massa de 10 mg de FeBTC/FeS-1 para a deposição foi escolhida pois é a quantidade de MOF necessária para cobrir a superfície de PLA de maneira uniforme. O uso de diclorometano como solvente desempenhou um duplo papel no processo, pois além de solubilizar parcialmente o PLA, o DCM permitiu que a MOF fosse dispersa e depositada uniformemente na superfície do PLA durante a aerografia. Esse comportamento é atribuído à interação do DCM com o PLA, que promove uma leve solubilização da superfície, permitindo a penetração e fixação do material composto. A etapa final do processo envolveu o aquecimento da placa de PLA a 30°C durante 30 minutos, que foi essencial para garantir a completa evaporação do diclorometano. Esse aquecimento resultou na solidificação do PLA, aprisionando a MOF na superfície do material. A escolha dessa temperatura foi baseada na necessidade de evitar a degradação térmica do PLA, ao mesmo tempo em que se garante a remoção eficiente do solvente.

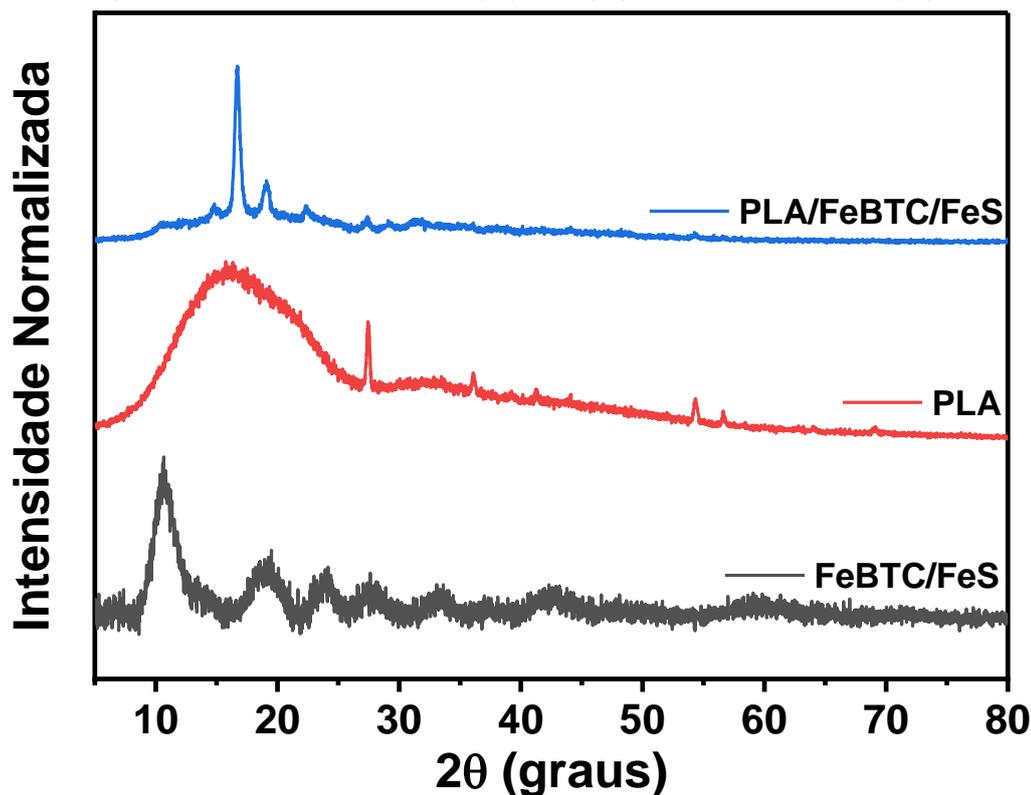
5.3.2 Difração de raios X

Como discutido anteriormente, a amostra de FeBTC/FeS-1 apresenta picos de DRX com uma FWHM ampla, indicando a ausência de uma estrutura cristalina de longo alcance. Essa característica sugere que a amostra possui uma rede desordenada, composta por unidades localmente ordenadas, mas sem a organização necessária para formar cristais de longo alcance (Figura 57).

A amostra de PLA, por sua vez, apresentou um padrão de DRX característico de um material amorfo. Essa amorficidade pode ser atribuída ao processo de fabricação por impressão 3D, onde a ausência de aquecimento na base da impressora resultou em um resfriamento rápido do material. Esse resfriamento acelerado impede a reorganização das cadeias poliméricas em uma estrutura cristalina, resultando em um material predominantemente amorfo (Figura 57). Esse comportamento é comum em polímeros processados sob condições de resfriamento rápido, onde a mobilidade molecular é reduzida antes que a cristalinidade possa se desenvolver (ZHANG, Min, THOMAS, 2011).

A amostra de PLA/FeBTC/FeS-1 revela uma mudança interessante no padrão de DRX em comparação com o PLA puro. Após a deposição de FeBTC/FeS-1 utilizando diclorometano como solvente, observa-se um aumento na cristalinidade do PLA (Figura 57). Essa mudança pode ser atribuída à ação do diclorometano, que ao solubilizar a superfície do PLA durante a pulverização, permite uma reorganização parcial das cadeias poliméricas. Durante o processo de secagem lenta, ocorre uma reestruturação da superfície solubilizada, permitindo a formação de domínios cristalinos, o que é refletido no padrão de DRX por picos mais definidos em comparação com o PLA amorfo (LUNA, SIQUEIRA, *et al.*, 2021). Entretanto, é importante notar que os picos característicos do FeBTC/FeS-1 não são evidentes no padrão de DRX desta amostra. Isso ocorre porque a concentração de FeBTC/FeS-1 é muito baixa, o que faz com que a estrutura do PLA prevaleça no sinal difratado. A baixa concentração do material composto limita sua contribuição ao padrão de DRX, tornando-o indetectável dentro da matriz de PLA.

Figura 57: DRX para as MOFs de FeBTC/FeS(—), PLA(—) e PLA/FeBTC/FeS-2 (—).



Fonte: O autor (2024)

5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens obtidas por MEV fornecem detalhes cruciais sobre as mudanças morfológicas na superfície do PLA antes e depois da deposição de FeBTC/FeS-1. A análise das Figuras 58A e 58B revela as transformações estruturais que ocorreram devido ao uso de diclorometano (DCM) no processo de pulverização. Na Figura 58A, a imagem de MEV mostra a superfície do PLA puro, que é caracterizada por uma morfologia lisa e homogênea, sem deformações visíveis. Essa aparência uniforme é típica de polímeros amorfos, como o PLA, que foi processado por impressão 3D sem aquecimento de base, resultando em um resfriamento rápido e uma superfície sem cristalinidade evidente (LUNA, SIQUEIRA, *et al.*, 2021).

A Figura 58B revela a superfície do PLA após a deposição de FeBTC/FeS-1 utilizando DCM como solvente. Há uma mudança drástica na morfologia superficial, com a superfície anteriormente lisa agora apresentando uma textura visivelmente irregular. Essa rugosidade está diretamente relacionada à ação do DCM durante a pulverização, que solubilizou parcialmente a superfície do PLA, permitindo a

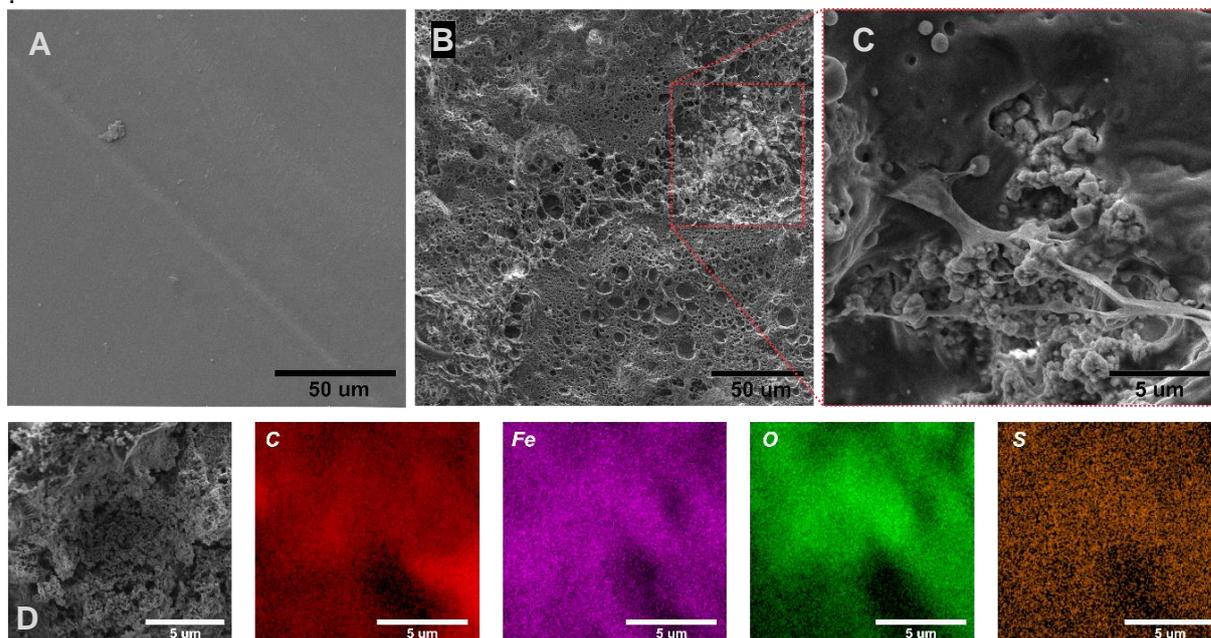
penetração do FeBTC/FeS-1 e resultando em uma reorganização da superfície durante o processo de secagem.

Essa modificação na topografia é um ponto crucial, pois está diretamente associada a uma mudança nas propriedades de molhabilidade do PLA. O PLA puro, naturalmente hidrofóbico, apresenta uma significativa alteração na hidrofobicidade após a deposição de FeBTC/FeS-1. As regiões onde o composto foi depositado tornam-se hidrofílicas, indicando que a interação entre o DCM, o PLA e a MOF alteram as propriedades de superfície, possivelmente devido à exposição de grupos funcionais ou mudanças na estrutura da superfície do PLA.

A Figura 58C é uma ampliação da Figura 58B, focando na região onde o FeBTC/FeS-1 está presente. Essa imagem detalhada mostra que o FeBTC/FeS-1 preservou sua estrutura após a deposição, o que é um indicativo de que o processo de pulverização e subsequente secagem não comprometeu a integridade da MOF. Além disso, é possível observar que o PLA cobriu parcialmente a MOF, criando uma camada superficial que encapsula o FeBTC/FeS-1. Essa cobertura parcial sugere uma forte interação entre o PLA e a MOF, facilitada pela solubilização superficial do PLA durante a aplicação do DCM.

A Figura 58D apresenta o mapeamento de EDS da superfície do PLA/FeBTC/FeS-1, mostrando a distribuição dos elementos Ferro (Fe), Carbono (C), Oxigênio (O) e Enxofre (S). Este mapeamento confirma a presença dos componentes principais da MOF FeBTC/FeS-1 na superfície do PLA. O mapeamento Fe indica a localização da MOF FeBTC/FeS-1 na superfície do PLA. O mapeamento C está distribuído uniformemente, refletindo tanto a presença da matriz de PLA quanto a contribuição da MOF e a e a fita de carbono. O mapeamento O está relacionado à estrutura do PLA e à MOF, confirmando a composição química esperada. No mapeamento S, embora presente em menor quantidade, o enxofre mapeado reflete a incorporação da MOF FeBTC/FeS-1 na superfície do PLA.

Figura 58: Imagens de MEV de (A) PLA e (B) PLA/FeBTC/FeS-1, (C) ampliação da região específica do PLA/FeBTC/FeS-1 e (D) Mapeamento de imagem EDX (Fe, O, C e S) para PLA/FeBTC/FeS-1.



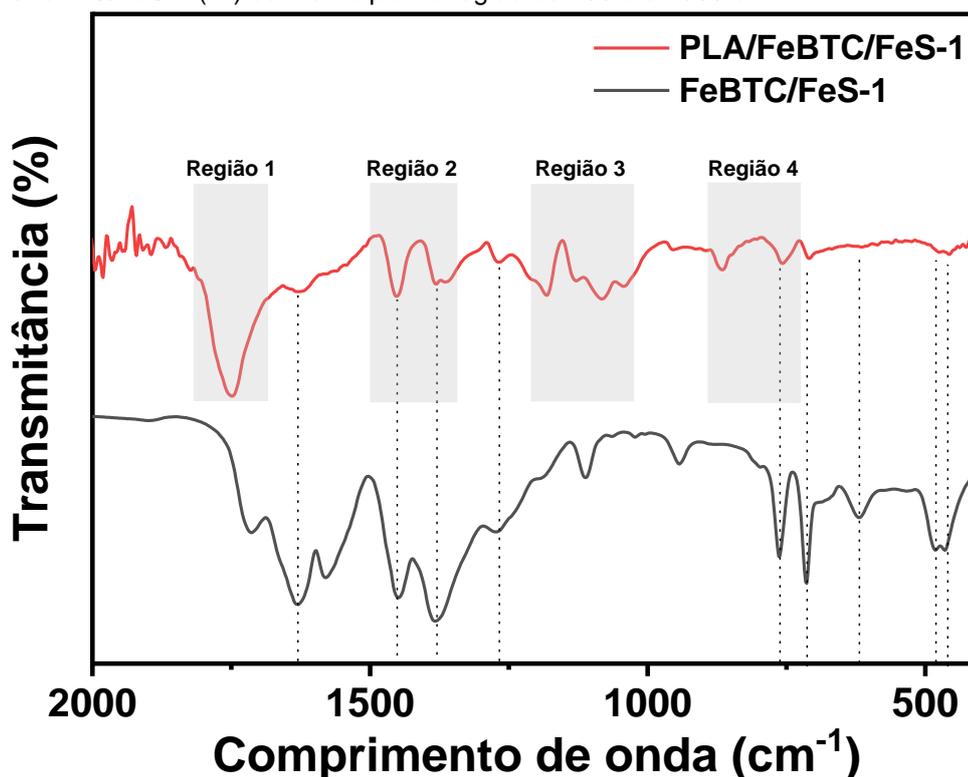
Fonte: O autor (2024)

5.3.4 Espectroscopia no infravermelho

Os gráficos de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras de FeBTC/FeS-1 e PLA/FeBTC/FeS-1 (Figura 59) revelam a presença de bandas características que fornecem informações sobre as ligações químicas e grupos funcionais presentes nos materiais. Os resultados referentes ao FeBTC/FeS-1, já foi discutido anteriormente. As bandas observadas correspondem às vibrações típicas dos grupos funcionais presentes na estrutura do FeBTC/FeS-1, confirmando a presença do material e sua estrutura química esperada. Este gráfico serve como referência para a comparação com a amostra de PLA/FeBTC/FeS-1.

O segundo gráfico, referente à amostra de PLA/FeBTC/FeS-1, mostra que as mesmas bandas observadas no FeBTC/FeS-1 estão presentes, confirmando a incorporação da MOF na matriz de PLA. No entanto, além dessas bandas, novas absorções características do PLA são identificadas, divididas em quatro regiões distintas descrita na Tabela 12.

Figura 59: Comparação dos padrões apresentados pelos espectros de FTIR das MOFs de FeBTC/FeS-1 (—), PLA/FeBTC/FeS-1 (—) com enfoque na região de 400 até 2000 cm^{-1} .



Fonte: O autor (2024)

Na Região 1, aparece uma banda associada ao estiramento da ligação carbonila C=O do grupo éster (-CO-O-) do PLA (1751 cm^{-1}) (CHOKSI, DESAI, 2017). As bandas na Região 2 correspondem às vibrações de flexão do grupo metil (CH_3), que são características do esqueleto polimérico do PLA (1453 cm^{-1} ; 1381 cm^{-1} ; 1360 cm^{-1}) (CUIFFO, SNYDER, *et al.*, 2017). A Região 3 é marcada por bandas atribuídas ao estiramento da ligação C-O-C (1181 cm^{-1} ; 1129 cm^{-1} ; 1081 cm^{-1} ; 1040 cm^{-1}), presente no esqueleto do PLA (CHIENG, IBRAHIM, *et al.*, 2014). Por fim, na Região 4, são observadas bandas adicionais, incluindo uma associada às vibrações do grupo C-COO em 865 cm^{-1} (KISTER, CASSANAS, *et al.*, 1998) e outra às vibrações do grupo metileno em 755 cm^{-1} (XU, Ruijie, XIE, *et al.*, 2017).

A análise dos gráficos de FTIR confirma a presença tanto da MOF FeBTC/FeS-1 quanto do PLA na amostra de PLA/FeBTC/FeS-1. A presença das bandas características do FeBTC/FeS-1 no gráfico de PLA/FeBTC/FeS-1 reforça que a MOF foi efetivamente incorporada à matriz polimérica. Além disso, as novas bandas observadas, específicas do PLA, permitem a caracterização detalhada do compósito, identificando as interações entre o PLA e a MOF.

Tabela 12: Identificação dos picos na região do infravermelho por regiões.

Comprimento de onda (cm⁻¹)				
	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4
PLA	1751	1453; 1381; 1360	1181; 1129; 1081; 1040	865; 755

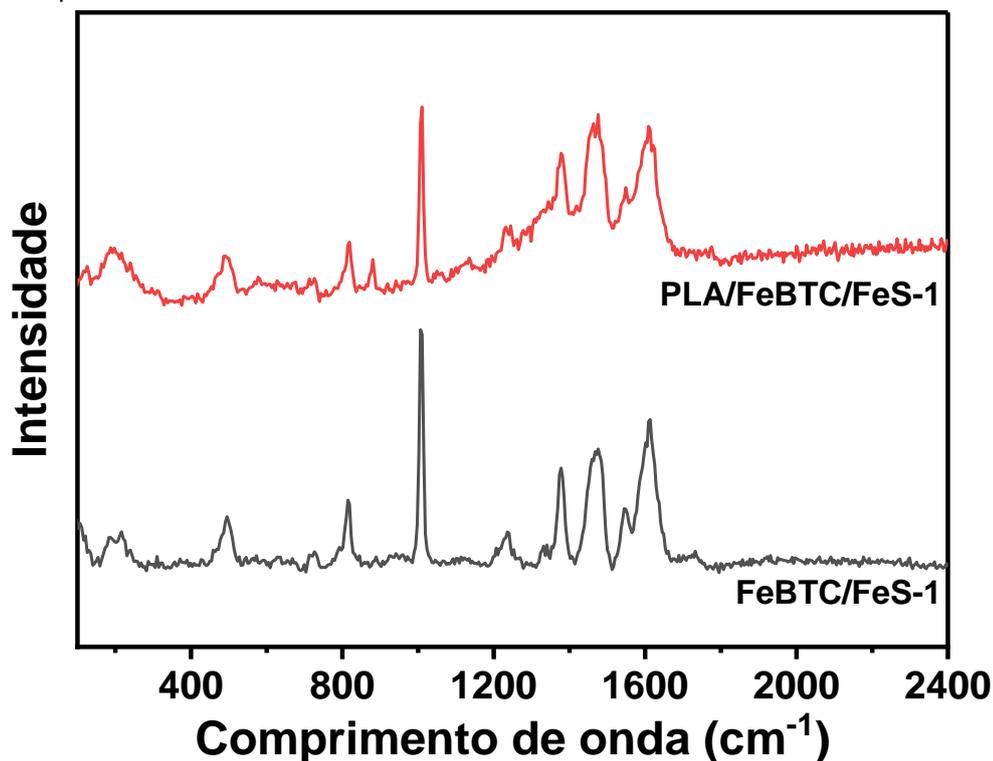
Fonte: O autor (2024)

5.3.5 Espectroscopia Raman

A Figura 60 apresenta os gráficos de espectroscopia Raman das amostras FeBTC/FeS-1 e PLA/FeBTC/FeS-1. O gráfico de Raman do FeBTC/FeS-1 já foi discutido anteriormente, mostrando as bandas características associadas às vibrações dos grupos funcionais e à estrutura dos materiais. Estas bandas servem como uma referência crucial para a comparação com a amostra de PLA/FeBTC/FeS-1.

Ao comparar o gráfico de Raman da amostra PLA/FeBTC/FeS-1 com o de FeBTC/FeS-1, observa-se que as bandas de Raman permanecem inalteradas. Isso sugere que a estrutura da MOF FeBTC/FeS-1 foi mantida mesmo após a incorporação na matriz de PLA, indicando que não houve interações químicas significativas que alterassem a estrutura vibracional do material. A única alteração detectada no gráfico de PLA/FeBTC/FeS-1 é um aumento na linha de base na região entre 1200 a 1800 cm⁻¹. Esse aumento pode estar relacionado com as bandas na região espectral entre 1250 e 1400 cm⁻¹, em particular a banda relativamente intensa em cerca de 1365 cm⁻¹ associada a $\delta_1\text{CH} + \delta_s\text{CH}_3$ está de acordo com os resultados anteriores da literatura (KISTER, CASSANAS, *et al.*, 1998).

Figura 60: Espectro Raman da MOF de PLA/FeBTC/FeS-1 e FeBTC/FeS-1.



Fonte: O autor (2024)

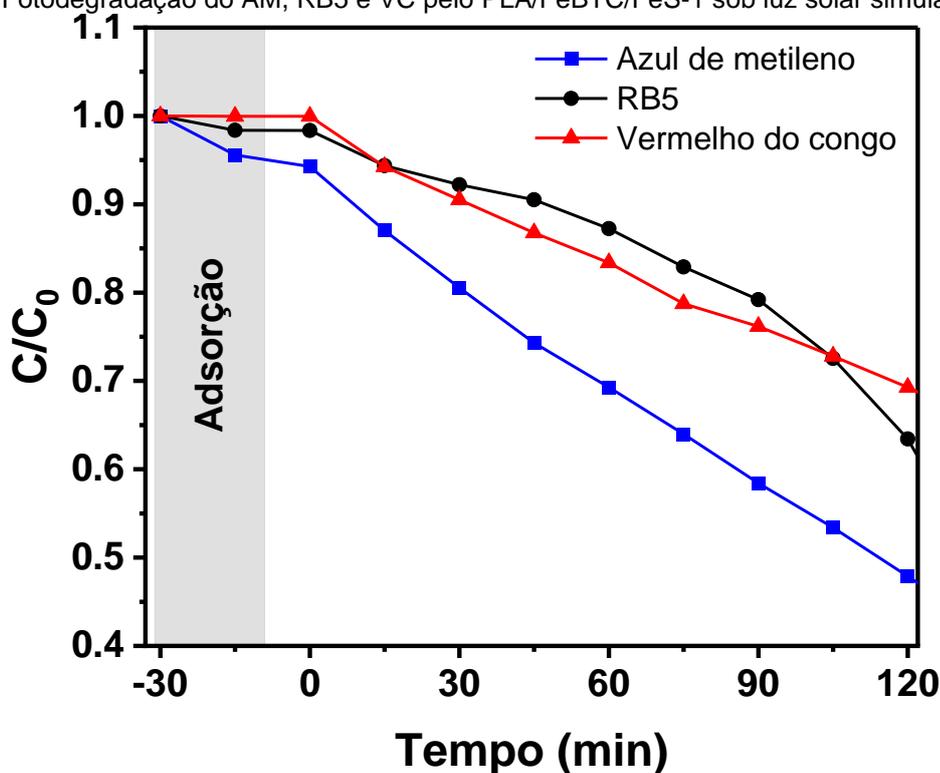
5.3.6 Foto-Fenton

O estudo de foto-Fenton utilizando a amostra de PLA/FeBTC/FeS-1 como catalisador demonstrou diferenças significativas na degradação de três corantes orgânicos: azul de metileno (AM), Remazol preto 5 (*Reactive Black 5*, RB5) e vermelho do congo (VC). Durante a fase inicial de adsorção, que durou 30 minutos, não foi observada uma adsorção significativa de nenhum dos corantes na superfície do material, sugerindo que a porcentagem de remoção se deve principalmente ao processo fotocatalítico e não à interação de adsorção dos corantes com a superfície do catalisador.

Ao longo dos 120 minutos de tratamento foto-Fenton, os resultados mostraram que o AM e o VC seguiram uma tendência de descoloração linear, enquanto o RB5 apresentou uma característica distinta. A curva de descoloração do RB5 começou de forma linear, mas por volta dos 105 minutos, foi observada uma queda exponencial, indicando uma aceleração na taxa de degradação neste período. Este comportamento sugere que o RB5 pode ter passado por uma etapa de fragmentação significativa após a quebra inicial dos seus grupos funcionais mais complexos.

As percentagens de remoção obtidas para os corantes foram de 47,9% para o AM, 36,5% para o RB5 e 30,7% para o VC. A menor eficiência observada para o RB5 e o VC pode ser atribuída à complexidade estrutural dessas moléculas, particularmente à presença de dois grupos azos. Esses grupos azos são conhecidos por conferir estabilidade química aos corantes, tornando-os mais resistentes à degradação oxidativa promovida pelo processo de foto-Fenton. Em contrapartida, o AM, uma molécula relativamente menor e com uma estrutura menos complexa, apresentou uma maior taxa de degradação, corroborando a hipótese de que moléculas menores e menos complexas são mais facilmente oxidadas nesse processo.

Figura 61: Fotodegradação do AM, RB5 e VC pelo PLA/FeBTC/FeS-1 sob luz solar simulada.



Fonte: O autor (2024)

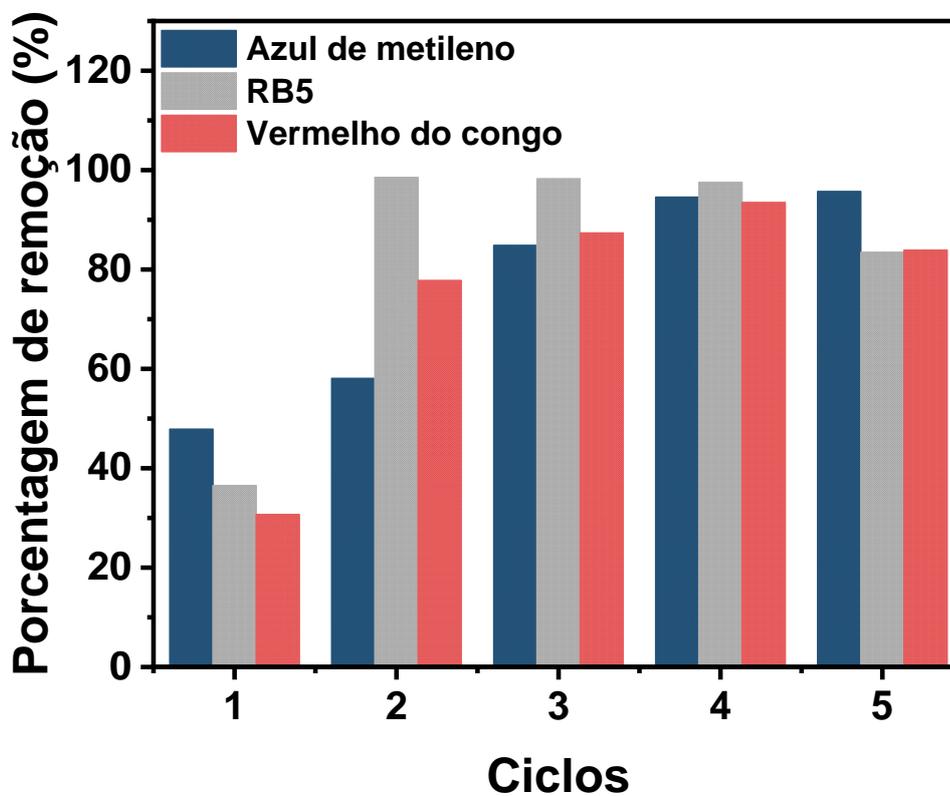
Além dos resultados discutidos anteriormente, o estudo de ciclos de 120 minutos realizado no sistema foto-Fenton utilizando PLA/FeBTC/FeS-1 no primeiro ciclo, onde as percentagens de remoção dos corantes refletiram a eficiência inicial do sistema, com 47,9% para o AM, 36,5% para o RB5 e 30,7% para o VC. No entanto, a análise dos ciclos subsequentes revelou um aumento significativo na taxa de remoção, especialmente para o RB5, que atingiu 100% de remoção nos ciclos seguintes (Figura 62).

Uma importante observação foi realizada durante o estudo de ciclos, na interação dinâmica entre o PLA e o FeBTC/FeS-1 com a superfície do material. No início do experimento, o PLA forma uma camada fina que cobre o FeBTC/FeS-1, limitando sua exposição e, conseqüentemente, sua eficiência catalítica. No entanto, conforme o experimento avança e a luz do simulador incide sobre o material, essa camada de PLA começa a degradar, expondo progressivamente a superfície ativa do FeBTC/FeS-1.

Esse fenômeno explica o aumento na eficiência observado ao longo dos ciclos subsequentes (Figura 62). Com a degradação do PLA, a área superficial disponível do FeBTC/FeS-1 aumenta, permitindo uma maior interação com os corantes e, portanto, uma melhora na remoção. Este efeito é particularmente evidente no comportamento do AM, que mostrou um aumento linear na eficiência, atingindo 100% de remoção no quinto ciclo, e manteve essa eficiência em ciclos adicionais (Figura 63).

O RB5, por exemplo, manteve uma eficiência próxima a 100% até o quarto ciclo, mas apresentou uma queda para aproximadamente 83% no ciclo seguinte. O VC seguiu uma tendência similar, com uma eficiência ligeiramente inferior, mas também mostrando uma queda para cerca de 83% no quinto ciclo. Esses resultados indicam que, apesar da alta eficiência nos primeiros ciclos, o sistema pode começar a perder sua eficácia após um determinado número de reutilizações, possivelmente devido ao desgaste ou à saturação do material.

Figura 62: Reutilização do PLA/FeBTC/FeS-1 em 5 ciclos de fotocatalise de AM, RB5 e VC. Condições experimentais foram controladas como: [AM; RB5; VC] = 10 mg/L, [catalisador] = 10 mg, [T] = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ≈ 6,0.



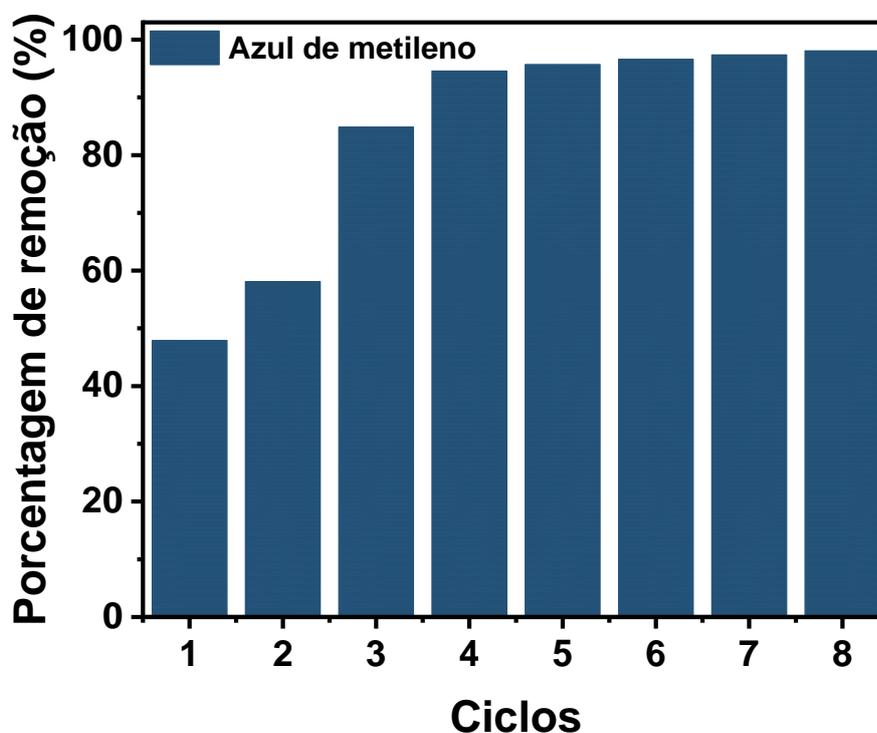
Fonte: O autor (2024)

Por outro lado, o comportamento do AM foi distinto, com um aumento linear na remoção ao longo dos ciclos, atingindo 100% de eficiência somente no quinto ciclo. Esse aumento gradual pode ser atribuído à natureza menos complexa da molécula de AM, que permite uma interação mais eficaz com o catalisador conforme o material se ajusta ao longo dos ciclos. Para investigar a durabilidade do sistema, foram realizados oito ciclos adicionais para o AM, e o material manteve sua eficiência, sugerindo uma robustez significativa do catalisador para esse tipo de corante.

Esses achados são particularmente relevantes para a aplicação prática de processos de foto-Fenton em ambientes industriais, onde a reutilização do catalisador é uma consideração crucial. A capacidade do PLA/FeBTC/FeS-1 de manter alta eficiência ao longo de múltiplos ciclos, especialmente para o AM, indica que o material tem um potencial promissor para ser utilizado em processos contínuos de tratamento de águas residuais. No entanto, a queda de eficiência observada para o RB5 e o VC após cinco ciclos destaca a necessidade de otimização adicional, seja na formulação

do catalisador ou na adaptação do processo, para garantir uma performance consistente ao longo do tempo.

Figura 63: Reutilização do PLA/FeBTC/FeS-1 em 8 ciclos de fotocatalise de AM. Condições experimentais foram controladas como: [AM] = 10 mg/L, [catalisador] = 10 mg, [T] = 298 K, [H₂O₂] = 15 uL, pH ≈ 6,0.



Fonte: O autor (2024)

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos, conclui-se que as MOFs de CuBTC e FeBTC sintetizadas via eletroquímica e os compósitos de CuBTC/CuS e FeBTC/FeS apresentaram alto grau de pureza e elevada cristalinidade, conforme comprovado pelas caracterizações estruturais. A modificação parcial das MOFs com Na₂S foi confirmada por MEV, EDS e DRX, além de resultar em um aumento expressivo na eficiência de descoloração dos corantes, com destaque para o aumento da eficiência de descoloração de 52% para 87% na MOF de CuBTC e de 43% para 86% na MOF de FeBTC. Além disso, o processo Foto-Fenton aplicado à MOF de FeBTC demonstrou um aprimoramento ainda maior, atingindo 99% de descoloração e 31% de mineralização. A fixação dos compósitos FeBTC/FeS em uma matriz de PLA mostrou-se eficaz na preservação da integridade estrutural, além de permitir a reusabilidade dos materiais, com rendimento de aproximadamente 100% após 8 ciclos

de fotocatalise. Esses resultados indicam o grande potencial dessas MOFs para aplicações em processos de fotocatalise. Dessa forma, este estudo contribui para o desenvolvimento de soluções mais eficientes e sustentáveis no tratamento de efluentes contendo corantes. Esses resultados indicam que o método utilizado é eficaz para a deposição de MOFs sobre superfícies de PLA, possibilitando a criação de compósitos com características controladas. Futuras análises poderão focar em caracterizações mais detalhadas da interação entre a MOF e a superfície de PLA, bem como na avaliação do desempenho do compósito em aplicações específicas.

REFERÊNCIAS

- A. S. SOUZA, B. *et al.* Pb-MOF electrosynthesis based on recycling of lead-acid battery electrodes for hydrogen sulfide colorimetric detection. **Inorganica Chimica Acta**, v. 526, p. 120540, out. 2021.
- ABIT. **Dados estatísticos da associação brasileira de indústria têxtil**. Disponível em: <<https://conheca.abit.iemi.io/>>.
- ABU BAKAR, N. *et al.* Physico-Chemical Water Quality Parameters Analysis on Textile. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 498, n. 1, p. 012077, 1 maio 2020.
- ADSUL, M. G.; VARMA, A. J.; GOKHALE, D. V. Lactic acid production from waste sugarcane bagasse derived cellulose. **Green Chem.**, v. 9, n. 1, p. 58–62, 2007.
- ALI, H. Biodegradation of Synthetic Dyes—A Review. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 213, n. 1–4, p. 251–273, 30 nov. 2010.
- AL-JANABI, N. *et al.* Mapping the Cu-BTC metal–organic framework (HKUST-1) stability envelope in the presence of water vapour for CO₂ adsorption from flue gases. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 669–677, dez. 2015.
- AL-SAKKAF, B. M.; NASREEN, S.; EJAZ, N. Degradation Pattern of Textile Effluent by Using Bio and Sono Chemical Reactor. **Journal of Chemistry**, v. 2020, p. 1–13, 30 mar. 2020.
- AMETA, R. *et al.* Fenton and Photo-Fenton Processes. Em: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 49–87.
- ANNUAR, M. S. M. *et al.* Kinetics and Energetics of Azo Dye Decolorization by *Pycnoporus sanguineus*. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 202, n. 1–4, p. 179–188, 16 set. 2009.
- ARMSTRONG, M. R. *et al.* Particle size studies to reveal crystallization mechanisms of the metal organic framework HKUST-1 during sonochemical synthesis. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 34, p. 365–370, jan. 2017.
- ASHTAPUTREY, S. D.; AGRAWAL, P. S. Fenton and photo-assisted advanced oxidative degradation of ionic liquids: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 47, p. 103576–103601, 16 set. 2023.
- ASLAM, S. *et al.* In situ one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 505, p. 186–195, nov. 2017.

- BAKHT SHOKOUHI, S. *et al.* Activated carbon catalyzed ozonation (ACCO) of Reactive Blue 194 azo dye in aqueous saline solution: Experimental parameters, kinetic and analysis of activated carbon properties. **Journal of Water Process Engineering**, v. 35, p. 101188, jun. 2020.
- BERRADI, M. *et al.* Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. **Heliyon**, v. 5, n. 11, p. e02711, nov. 2019.
- BIN HAMZAH, H. H. *et al.* The effects of printing orientation on the electrochemical behaviour of 3D printed acrylonitrile butadiene styrene (ABS)/carbon black electrodes. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 9135, 14 jun. 2018.
- BINH, N. T. *et al.* Study on preparation and properties of a novel photo-catalytic material based on copper-centred metal-organic frameworks (Cu-MOF) and titanium dioxide. **International Journal of Nanotechnology**, v. 12, n. 5–7, p. 447–455, 2015.
- BLANITA, G. *et al.* Microwave assisted non-solvothermal synthesis of metal–organic frameworks. **RSC Advances**, v. 6, n. 31, p. 25967–25974, 2016.
- BONNAIL, E. *et al.* Towards a Cleaner Textile Industry: Using ASEC to Decrease the Water Footprint to Zero Liquid Discharge. **Water**, v. 15, n. 21, p. 3781, 29 out. 2023.
- BRILLAS, E. A Review on the Degradation of Organic Pollutants in Waters by UV Photoelectro-Fenton and Solar Photoelectro-Fenton. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 3, p. 393–417, 2013.
- BRUDZYŃSKA, P.; SIONKOWSKA, A.; GRISEL, M. Plant-Derived Colorants for Food, Cosmetic and Textile Industries: A Review. **Materials**, v. 14, n. 13, p. 3484, 23 jun. 2021.
- CAMPAGNOL, N. *et al.* High pressure, high temperature electrochemical synthesis of metal–organic frameworks: films of MIL-100 (Fe) and HKUST-1 in different morphologies. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 19, p. 5827, 2013.
- CAMPAGNOL, N. *et al.* Luminescent terbium-containing metal–organic framework films: new approaches for the electrochemical synthesis and application as detectors for explosives. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 83, p. 12545–12547, 2014.
- CHAE, H. K. *et al.* A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. **Nature**, v. 427, n. 6974, p. 523–527, fev. 2004.
- CHAIRUNGSRI, W. *et al.* Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate. **Chemosphere**, v. 286, p. 131762, jan. 2022.

- CHATURVEDI, N. K.; KATOCH, S. S. Effect of various parameters during degradation of toxic p-anisidine by Fenton's oxidation. **Applied Water Science**, v. 10, n. 1, p. 18, 30 jan. 2020.
- CHEBLI, D. *et al.* Integration of photocatalysis and biological treatment for azo dye removal – application to AR183. **Environmental Technology**, v. 32, n. 5, p. 507–514, abr. 2011.
- CHEN, L. *et al.* In-situ synthesis of Z-Scheme MIL-100(Fe)/ α -Fe₂O₃ heterojunction for enhanced adsorption and Visible-light photocatalytic oxidation of O-xylene. **Chemical Engineering Journal**, v. 416, p. 129112, jul. 2021.
- CHEN, W. *et al.* Microstructure of boron doped diamond electrodes and studies on its basic electrochemical characteristics and applicability of dye degradation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104348, out. 2020.
- CHUI, S. S.-Y. *et al.* A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148–1150, 19 fev. 1999.
- CONAMA. **Res CONAMA 237/1997**. Dou, 1997.
- CRINI, G. *et al.* Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 195–213, 31 mar. 2019.
- DA̧BROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, out. 2001.
- DATTOLA, E. *et al.* Development of 3D PVA scaffolds for cardiac tissue engineering and cell screening applications. **RSC Advances**, v. 9, n. 8, p. 4246–4257, 2019.
- DEY, C. *et al.* Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering and Materials**, v. 70, n. 1, p. 3–10, 1 fev. 2014.
- DU, J. *et al.* Conversion of solid Cu₂(OH)₂CO₃ into HKUST-1 metal-organic frameworks: Toward an under-liquid superamphiphobic surface. **Surface and Coatings Technology**, v. 363, p. 282–290, abr. 2019.
- EDDAOUDI, M.; LI, H.; YAGHI, O. M. Highly Porous and Stable Metal–Organic Frameworks: Structure Design and Sorption Properties. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 7, p. 1391–1397, fev. 2000.
- FANG, Z. *et al.* Functionalized MOF-Based Photocatalysts for CO₂ Reduction. **Chemistry – A European Journal**, v. 29, n. 23, 21 abr. 2023.
- FEIJOO, S. *et al.* Generation of oxidative radicals by advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment: a mechanistic, environmental and economic review.

Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, v. 22, n. 1, p. 205–248, 22 mar. 2023.

FRONTANA-URIBE, B. A. *et al.* Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry. **Green Chemistry**, v. 12, n. 12, p. 2099, 2010.

GAUTAM, S. *et al.* Drug delivery of paracetamol by metal-organic frameworks (HKUST-1): improvised synthesis and investigations. **Materials Today Chemistry**, v. 23, p. 100647, mar. 2022.

GUAN, C. *et al.* Synthesis of glass fiber sphere using waste printed circuit board to support MIL-100(Fe) for dye adsorption in water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 34, p. 46281–46290, 8 set. 2021.

GUPTA, A. P.; KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4053–4074, out. 2007.

GVOZDEV, D. A. *et al.* Photophysical Properties of Upconverting Nanoparticle–Phthalocyanine Complexes. **Biochemistry (Moscow)**, v. 84, n. 8, p. 911–922, 15 ago. 2019.

HAI, F. I.; YAMAMOTO, K.; FUKUSHI, K. Hybrid Treatment Systems for Dye Wastewater. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 4, p. 315–377, 16 maio 2007.

HARTMANN, M. *et al.* Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on Cu₃(BTC)₂. **Langmuir**, v. 24, n. 16, p. 8634–8642, ago. 2008.

HERNÁNDEZ-ZAMORA, M. *et al.* Physiological and biochemical responses of *Chlorella vulgaris* to Congo red. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 108, p. 72–77, out. 2014.

HORCAJADA, P. *et al.* Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores. **Chem. Commun.**, n. 27, p. 2820–2822, 2007.

JABARIAN, S.; GHAFFARINEJAD, A. Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 29, n. 5, p. 1565–1574, 28 set. 2019.

JAWAD, A. H. *et al.* Zwitterion composite chitosan-epichlorohydrin/zeolite for adsorption of methylene blue and reactive red 120 dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 756–765, 15 nov. 2020.

- JAWAD, A. H.; ABDULHAMEED, A. S. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. **Surfaces and Interfaces**, v. 18, p. 100422, mar. 2020.
- JEREMIAS, F.; HENNINGER, S. K.; JANIAC, C. Ambient pressure synthesis of MIL-100(Fe) MOF from homogeneous solution using a redox pathway. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 20, p. 8637–8644, 2016.
- JIN, X.-C. *et al.* Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 74, n. 1, p. 239–243, 1 fev. 2007.
- JOSEPH, J. *et al.* Iron-based metal-organic framework: Synthesis, structure and current technologies for water reclamation with deep insight into framework integrity. **Chemosphere**, v. 284, p. 131171, dez. 2021.
- KIM, S.-M.; VOGELPOHL, A. Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton-Process. **Chemical Engineering & Technology**, v. 21, n. 2, p. 187–191, fev. 1998.
- KLIMAKOW, M. *et al.* Mechanochemical Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A Fast and Facile Approach toward Quantitative Yields and High Specific Surface Areas. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 18, p. 5216–5221, 28 set. 2010.
- LANGMUIR, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1 nov. 1916.
- LE, V. N. *et al.* Microwave-assisted continuous flow synthesis of mesoporous metal-organic framework MIL-100 (Fe) and its application to Cu(I)-loaded adsorbent for CO/CO₂ separation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 253, p. 123278, out. 2020.
- LEARY, R.; WESTWOOD, A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. **Carbon**, v. 49, n. 3, p. 741–772, mar. 2011.
- LIN, J. *et al.* Environmental impacts and remediation of dye-containing wastewater. **Nature Reviews Earth & Environment**, v. 4, n. 11, p. 785–803, 26 out. 2023.
- LIN, K.-S. *et al.* Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 18, p. 13865–13871, set. 2012.
- LIU, B.; WU, H.; PARKIN, I. P. New Insights into the Fundamental Principle of Semiconductor Photocatalysis. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14847–14856, 23 jun. 2020a.

- LIU, B.; WU, H.; PARKIN, I. P. New Insights into the Fundamental Principle of Semiconductor Photocatalysis. **ACS Omega**, v. 5, n. 24, p. 14847–14856, 23 jun. 2020b.
- LÓPEZ-RODRÍGUEZ, D. *et al.* Dyeing with Hydrotalcite Hybrid Nanoclays and Disperse, Basic and Direct Dyes. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 1, p. 808, 3 jan. 2023.
- MANANDHAR, A.; SHAH, A. Techno-Economic Analysis of Bio-Based Lactic Acid Production Utilizing Corn Grain as Feedstock. **Processes**, v. 8, n. 2, p. 199, 6 fev. 2020.
- MENG, X.; ZHANG, Z.; LI, X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 83–101, set. 2015a.
- MENG, X.; ZHANG, Z.; LI, X. Synergetic photoelectrocatalytic reactors for environmental remediation: A review. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 24, p. 83–101, set. 2015b.
- MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, ago. 2018a.
- MIKLOS, D. B. *et al.* Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, ago. 2018b.
- MOHAMED EDDAOUDI DAVID B. MOLER, H. L. I. B. C. T. M. R. M. O.; YAGHI, O. M. Modular Chemistry: Secondary Building Units as a Basis for Building Units as a Basis for Robust Metal-Organic Carboxylate Frameworks. **Acc. Chem. Res**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001.
- MOHAMED, O. A.; MASOOD, S. H.; BHOWMIK, J. L. Optimization of fused deposition modeling process parameters: a review of current research and future prospects. **Advances in Manufacturing**, v. 3, n. 1, p. 42–53, 25 mar. 2015.
- MUELLER, U. *et al.* Metal–organic frameworks—prospective industrial applications. **J. Mater. Chem.**, v. 16, n. 7, p. 626–636, 2006.
- MUKHERJEE, J. *et al.* Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. **Chemosphere**, v. 345, p. 140473, dez. 2023.

- NIDHEESH, P. V. Graphene-based materials supported advanced oxidation processes for water and wastewater treatment: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 35, p. 27047–27069, 28 dez. 2017.
- OSORIO, G. P. *et al.* Blue dye degradation in an aqueous medium by a combined photocatalytic and bacterial biodegradation process. **Turkish Journal Of Chemistry**, v. 44, n. 1, p. 180–193, 11 fev. 2020.
- OSORIO-AGUILAR, D.-M. *et al.* Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Carbon Nanotubes: A Review with Bibliometric Analysis. **Catalysts**, v. 13, n. 12, p. 1480, 29 nov. 2023a.
- OSORIO-AGUILAR, D.-M. *et al.* Adsorption and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Carbon Nanotubes: A Review with Bibliometric Analysis. **Catalysts**, v. 13, n. 12, p. 1480, 29 nov. 2023b.
- PEARCE, C. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. **Dyes and Pigments**, v. 58, n. 3, p. 179–196, set. 2003.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, set. 1968a.
- PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. **Journal of Chemical Education**, v. 45, n. 9, p. 581, 1 set. 1968b.
- PEI, L. Z. *et al.* Synthesis of CuS and Cu_{1.1}Fe_{1.1}S₂ crystals and their electrochemical properties. **Materials Characterization**, v. 62, n. 3, p. 354–359, mar. 2011.
- PHUONG, N. T. *et al.* Synthesis of Cu-BTC, from Cu and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC), by a green electrochemical method. **Green Processing and Synthesis**, v. 5, n. 6, p. 537–547, 9 nov. 2016.
- PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W. Kinetics of Adsorption at Solid/Solution Interfaces Controlled by Intraparticle Diffusion: A Theoretical Analysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12495–12501, 16 jul. 2009.
- PROCTOR, A.; TORO-VAZQUEZ, J. F. The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 12, p. 1627–1633, dez. 1996.
- QIN, L. *et al.* Highly Dispersed HKUST-1 on Milimeter-Sized Mesoporous γ -Al₂O₃ Beads for Highly Effective Adsorptive Desulfurization. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 27, p. 7249–7258, 13 jul. 2016.

- REVELLAME, E. D. *et al.* Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review. **Cleaner Engineering and Technology**, v. 1, p. 100032, dez. 2020.
- SAMANTA, K. K. *et al.* Water consumption in textile processing and sustainable approaches for its conservation. Em: **Water in Textiles and Fashion**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 41–59.
- SANGHI, R.; BHATTACHARYA, B. Review on decolorisation of aqueous dye solutions by low cost adsorbents. **Coloration Technology**, v. 118, n. 5, p. 256–269, 22 set. 2002.
- SANTORO, M. *et al.* Poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 206–212, dez. 2016.
- SCHLICHTER, K.; KRATZKE, T.; KASKEL, S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 81–88, ago. 2004.
- ŠEKULJICA, N. Ž. *et al.* Decolorization of Anthraquinonic Dyes from Textile Effluent Using Horseradish Peroxidase: Optimization and Kinetic Study. **The Scientific World Journal**, v. 2015, p. 1–12, 2015.
- SENTHIL KUMAR, P.; GRACE PAVITHRA, K. Water and Textiles. Em: **Water in Textiles and Fashion**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 21–40.
- SHAH, S. S. A. *et al.* Recent advances on oxygen reduction electrocatalysis: Correlating the characteristic properties of metal organic frameworks and the derived nanomaterials. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 268, p. 118570, jul. 2020.
- SHAO, C.; QIN, C.; YANG, Z. Rational design of visible light panchromatic absorption laser dye molecules: The first principle study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 228, p. 117550, mar. 2020.
- SHI, K.-X. *et al.* Sulfamethoxazole degradation via peroxydisulfate activation over WO₃/MIL-100(Fe) under low power LED visible light. **Separation and Purification Technology**, v. 309, p. 122991, mar. 2023.
- SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, set. 2016a.
- SIMONIN, J.-P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 15 set. 2016b.

- SINGH, M. P. *et al.* Influence of Water on the Chemistry and Structure of the Metal–Organic Framework Cu₃(btc)₂. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 31, p. 17323–17333, 11 ago. 2016.
- TAN, F. *et al.* Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 360–367, dez. 2015.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, dez. 2001.
- TEMKIN, M. I. The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions. Em: [s.l: s.n.]. p. 173–291.
- THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- TIAN, G. *et al.* Lignin-based electrospun nanofiber membrane decorated with photo-Fenton Ag@MIF-100(Fe) heterojunctions for complex wastewater remediation. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 17, n. 7, p. 930–941, 10 jul. 2023.
- TÜMER, E. H.; ERBİL, H. Y. Extrusion-Based 3D Printing Applications of PLA Composites: A Review. **Coatings**, v. 11, n. 4, p. 390, 29 mar. 2021.
- UNESCO. **The United Nations World Water Development Report 2018 NATURE-BASED SOLUTIONS for WATER World Water Assessment Programme United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization Sustainable Development Goals water and sanitation**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.unesco.org/water/wwap>.
- URAYAMA, H. *et al.* Controlled crystal nucleation in the melt-crystallization of poly(l-lactide) and poly(l-lactide)/poly(d-lactide) stereocomplex. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5635–5641, set. 2003.
- VAN THUAN, D. *et al.* Photodegradation of hazardous organic pollutants using titanium oxides -based photocatalytic: A review. **Environmental Research**, v. 229, p. 116000, jul. 2023.
- VASQUEZ-MEDRANO, R.; PRATO-GARCIA, D.; VEDRENNE, M. Ferrioxalate-Mediated Processes. Em: **Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 89–113.

- VU, C. M. *et al.* Hybrid material based on TiO₂, CuBTC, and magnetic particles as a novel photocatalyst for MB removal. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 95, n. 10, p. 2648–2655, 11 maio 2020.
- WAHYU LESTARI, W. *et al.* Electrosynthesis of coordination polymers containing magnesium(II) and benzene 1,3,5-tricarboxylate: the influence of solvents and electrolytes toward the dimensionality. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 509, p. 012149, 3 maio 2019.
- WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, nov. 2020.
- XAVIER, T. M. C. POLO DE CONFECÇÕES DO AGRESTE DE PERNAMBUCO: FORMAÇÃO DE AGLOMERADO PRODUTIVO E SUAS DINÂMICAS ESPACIAIS. **Caminhos de Geografia**, v. 21, n. 73, p. 429–444, 9 mar. 2020.
- YAGHI, O. M.; LI, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401–10402, out. 1995.
- YANG, H. M. *et al.* Electrochemical synthesis of flower shaped morphology MOFs in an ionic liquid system and their electrocatalytic application to the hydrogen evolution reaction. **RSC Adv.**, v. 4, n. 30, p. 15720–15726, 2014.
- YANG, W.; ZHOU, H.; CICEK, N. Treatment of Organic Micropollutants in Water and Wastewater by UV-Based Processes: A Literature Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 13, p. 1443–1476, 3 jul. 2014.
- ZHANG, J. *et al.* Enhanced visible light photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution activated by HKUST-1: performance and mechanism. **RSC Advances**, v. 10, n. 61, p. 37028–37034, 2020.
- ZHANG, Q. *et al.* Modeling the Layer-by-Layer Growth of HKUST-1 Metal-Organic Framework Thin Films. **Nanomaterials**, v. 11, n. 7, p. 1631, 22 jun. 2021.
- ZHANG, R.-L. *et al.* Asymmetric Synthesis of Triphenylmethanes via Organocatalytic Regio- and Enantioselective Friedel–Crafts Alkylation of Aniline Derivatives. **Organic Letters**, v. 25, n. 10, p. 1711–1716, 17 mar. 2023.
- ZHENG, X. *et al.* Enhanced degradation of ciprofloxacin by graphitized mesoporous carbon (GMC)-TiO₂ nanocomposite: Strong synergy of adsorption-photocatalysis and antibiotics degradation mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 527, p. 202–213, out. 2018.

ZOU, J. *et al.* Effect of Adsorbent Properties on Adsorption-Induced Deformation. **Langmuir**, v. 37, n. 51, p. 14813–14822, 28 dez. 2021.