



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

EMANUELY JOSÉ DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MOFS COM
NANOTUBOS DE TiO_2 PARA USO NA FOTODEGRADAÇÃO DE
POLUENTES EMERGENTES**

Recife

2020

EMANUELY JOSÉ DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MOFS COM
NANOTUBOS DE TiO₂ PARA USO NA FOTODEGRADAÇÃO DE
POLUENTES EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestra em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientadora: Prof^a. Dr^a Giovanna Machado

Co-orientador: Prof^o. Dr. Bráulio Silva Barros

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S729s Souza, Emanuely José de
Síntese e caracterização de nanocompósitos de MOFs com nanotubos de TiO_2 para uso na fotodegradação de poluentes emergentes / Emanuely José de Souza. – 2020.
92 f.: il. fig., tab.

Orientadora: Giovanna Machado
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.

1. Azul de metileno. 2. Estruturas metalorgânicas. 3. Fotocatálise. 4. Nanotubos de dióxido de titânio. I. Machado, Giovanna (orientadora). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-100

EMANUELY JOSÉ DE SOUZA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE MOFs COM
NANOTUBOS DE TiO₂ PARA USO NA FOTODEGRADAÇÃO DE POLUENTES
EMERGENTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 02/03/2020

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dr^a. Giovanna Machado (Orientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof^a. Dr^a. Daniella Carla Napoleão (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho a Deus por me ajudar a transpor mais esta etapa aos meus familiares por sempre me motivarem.

AGRADECIMENTOS

A Deus por seu zelo e proteção, por ter sido meu guia e amigo nas horas mais difíceis.

Aos meus pais, Emanuel Cristovão e Maria Betânia, por todo apoio e cuidado. Por serem essenciais na minha caminhada, que se privaram de algumas coisas para me dar condições de estar mais perto da universidade e sempre dispostos a me falarem palavras de conforto quando eu reclamava da vida acadêmica.

À Ellen Cristovão, minha irmã companheira, sempre me fazendo lembrar os conceitos mais básicos da química e sendo meu porto seguro quando vez ou outra eu desesperava com o futuro.

Ao meu namorado e companheiro, Rodrigo César, por todo apoio e paciência, incentivador dos meus sonhos, motivador para que eu pudesse fazer o melhor neste trabalho e nas minhas atividades.

À minha orientadora, Giovanna Machado, por toda paciência e conhecimento. Mais que uma orientadora, sempre se mostrou uma grande amiga. Obrigada por me orientar e sempre conseguir extrair o melhor dos seus alunos. Imensa admiração pelo ser humano que você é e por seu cuidado com todos ao seu redor. Obrigada por me apresentar o projeto Futuras Cientistas, você não só renova as esperanças das meninas todos os anos, mas também dos colaboradores. A luta por esse projeto junto com você é por tudo que ele traz: inovação, conhecimento, empoderamento, cuidado e amor.

Ao professor, Bráulio Silva Barros, por me ajudar com as MOFs, ser um grande professor e me apresentar ao grupo de pesquisa SupramMat. Muito obrigada.

A todos os envolvidos no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), Rhauane, Germana, Paloma, Letícia, Jeice, Rayane, Thiago, Henrique, Danilo, Plínio, Acsa, Cecília, Emerson por todos os dias de luta na saga da pós-graduação e dias de glória nas confraternizações do grupo. Como também ao grupo de pesquisa SupramMat, Joanna Kulezsa, Fabiana, Mara, Daniel, Lia, Carol, Milena, Arthur, vocês foram parte essencial neste trabalho. Ganhei dois grupos de amigos espetaculares. Obrigada!

Ao CETENE, técnicos e funcionários por sempre estarem dispostos a auxiliar. Como também, a todos que, de alguma forma contribuíram na realização desta dissertação, todos fazem parte desta conquista.

Ao programa de pós-graduação em Ciência dos Materiais e órgãos de fomento.

RESUMO

O ramo da fotocatalise heterogênea revelou-se como uma tecnologia interessante devido a sua potencialidade na degradação de contaminantes utilizando materiais de caráter semicondutor e radiação solar. O uso de dióxido de titânio (TiO_2) como fotocatalisador para degradação de poluentes, em especial como os corantes, é utilizada a algumas décadas. Da mesma forma, o uso de estruturas metalorgânica (MOFs) de titânio na degradação de corantes. No entanto, a formação de um fotocatalisador utilizando os dois materiais tem sido pouco reportado na literatura. Este trabalho desenvolveu uma metodologia de síntese, caracterização e aplicação deste fotocatalisador na degradação do corante azul de metileno. Chapas de titânio foram anodizadas, tratadas termicamente e os nanotubos de TiO_2 foram obtidos, então as MOFs puderam ser sintetizadas *in situ*, na síntese delas foram testados dois ligantes orgânicos (1,4- H_2BDC e 2- NH_2 -1,4 H_2BDC) e dois precursores metálicos (Fe e Ti). As propriedades estruturais e morfológicas do material sintetizado foram espectroscopia óptica no UV-Vis por refletância difusa (DRS), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria, potencial zeta. A eficiência de fotocatalise do material foi avaliada por espectroscopia óptica no UV-Vis. Foram realizados testes preliminares do compósito com placas 2,0 x 2,0 cm, além de variação do tempo de adsorção e irradiação no material. Os resultados de morfologia e estrutura do material indicam que o compósito denominado NT TiO_2 /MIL-125- NH_2 (Ti) realmente foi sintetizado e seu *band gap* de 2,7 eV proporcionou os melhores resultados de fotodegradação. Este material apresentou melhor eficiência na descoloração e possível degradação do corante azul de metileno, com redução de 54 % da concentração inicial quando usado no formato de monólitos, cujas reações ocorreram no período de 9h, sendo 2h de adsorção (repouso) e as horas restantes expostas à radiação solar. Nota-se desta reação principal que o modelo cinético é de pseudoprimeira ordem com constante de velocidade de $0,0016 \text{ min}^{-1}$. A solução final da reação fotocatalítica não apresenta toxicidade para as sementes de *Lactuca sativa* ao levar em conta a diluição deste despejo em corpos receptores, mas ocorre leve inibição de crescimento.

Palavras-chave: Azul de metileno. Estruturas metalorgânicas. Fotocatálise. Nanotubos de dióxido de titânio.

ABSTRACT

The branch of heterogeneous photocatalysis proved to be an interesting technology due to its potential in the degradation contaminants using materials of a semiconductor character and solar radiation. The use of titanium dioxide (TiO_2) as a photocatalyst for the degradation of pollutants, especially as dyes, has been used for some decades. Likewise, the use of titanium metallorganic structures (MOFs) in the degradation of dyes. However, the formation of a photocatalyst using both materials has been little reported in the literature. This work developed a methodology for the synthesis, characterization and application of this photocatalyst in the degradation of the methylene blue dye. Titanium sheets were anodized, heat treated and TiO_2 nanotubes were obtained, only then could MOFs be synthesized in situ, in their synthesis two organic ligands (1,4- H_2BDC and 2- NH_2 -1,4 H_2BDC) were tested and two metallic precursors (Fe and Ti). The structural and morphological properties of the synthesized material were optical spectroscopy in UV-Vis by diffuse reflectance (DRS), X-ray diffraction (DRX), infrared spectroscopy with Furrier transform (FTIR), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry, zeta potential. The photocatalysis efficiency of the material was evaluated by optical spectroscopy in UV-Vis. Preliminary tests of the composite were carried out with 2.0 x 2.0 cm plates, in addition to varying the adsorption and irradiation time in the material. The results of the material's morphology and structure indicate that the composite called NT TiO_2 / MIL-125- NH_2 (Ti) was actually synthesized and its 2.7 eV *band gap* provided the best photodegradation results. This material showed better efficiency in discoloration and possible degradation of the methylene blue dye, with a reduction of 54% of the initial concentration when used in the form of monoliths, whose reactions occurred in the period of 9h, with 2h of adsorption (rest) and the remaining hours exposed to solar radiation. It is noted from this main reaction that the kinetic model is a pseudo-first order with a velocity constant of 0.0016 min^{-1} . The final solution of the photocatalytic reaction does not present toxicity to the seeds of *Lactuca sativa* when taking into account the dilution of this dumping in recipient bodies, but there is a slight inhibition of growth.

Keywords: Methylene blue. Metal Organic Frameworks. Photocatalysis. TiO_2 nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática dos efeitos dos efluentes têxteis lançadas no meio ambiente	19
Figura 2 – Estrutura do corante azul de metileno.....	22
Figura 3 - Esquema de fotocatalise heterogênea evidenciando o <i>band gap</i>	24
Figura 4 – Conjunto de aplicações associadas ao uso de TiO ₂ e luz.....	25
Figura 5 – Células unitárias das estruturas cristalinas da diferentes formas de TiO ₂ : a) rutilo, b) anatase e c) brookita. Esfera roxa: titânio, esferas cinzas: oxigênio.....	26
Figura 6 – Mecanismo ilustrativo da anodização do TiO ₂ . (a) transporte dos íons O ²⁻ e Ti ⁴⁺ entre as camadas de óxido por conta do campo elétrico. (b) geração de uma camada com acentuada concentração em [TiF ₆] ²⁻ e F ⁻ , na companhia de íons de fluoreto.....	28
Figura 7 – Aspectos gerais de metodologias de sínteses, faixas de temperaturas de reação e tipos de produtos resultante da reação de síntese de MOFs.	30
Figura 8 – Esquema estrutural da MIL-53 (Fe) e o modo de transferência de elétrons com a irradiação da luz.	31
Figura 9 – Deslocamento da estrutura da MIL-53 (Fe) por conta da presença de água.....	32
Figura 10 – Estrutura das MOFs: MIL-125-NH ₂ (Ti) a esquerda e MIL-125 (Ti) a direita ...	33
Figura 11 – Esquema simplificado da metodologia utilizada na síntese e aspecto visual dos monólitos nas diferentes etapas.....	36
Figura 12 - Representação gráfica de anodização da placa de titânio. (1) célula eletroquímica, (2) banho de ultrassom, (3) fonte de tensão, (4) multímetro (Minipa) e (5) computador com software apropriado	39
Figura 13 – Esquema de síntese somente da MIL-125-NH ₂ (Ti), como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO ₂	41
Figura 14 – Esquema de síntese somente da MIL-125 (Ti), como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO ₂	42
Figura 15 – Esquema de síntese somente das MOFs, como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO ₂	43
Figura 16 – Representação esquemática do sistema usado nos estudos preliminares. (1) fonte, (2) irradiação artificial por lâmpada de xenônio, reator de quartzo encamisado com agitação magnética, (3) <i>chiller</i>	44

Figura 17 – sistema fotoquímico com reator contínuo com recirculação. 1- reservatório para recirculação, 2- bomba peristáltica, 3- reator contínuo, 4- monólito, 5- local da lâmpada do simulador solar, 6- <i>chiller</i> , 7- fonte do simulador.....	46
Figura 18 – Difratoograma de raios-x para a estrutura metalorgânica MIL-125-NH ₂ (Ti).....	50
Figura 19 – Difratoograma de raios-x para a estrutura metalorgânica MIL-125 (Ti).....	50
Figura 20 – Difratoograma de raios-x para a estrutura metalorgânica MIL-53-NH ₂ (Fe)	51
Figura 21 – Difratoograma de raios -x para os compósitos em comparação com o titânio puro e titânio na fase anatase.....	52
Figura 22 – a) espectro F(R) em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) das estruturas metalorgânica sintetizadas. b,c,d) curvas de cálculo aproximado do <i>band gap</i> desses materiais	53
Figura 23 – Espectro F(R) em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) dos compósitos estudados e somente a matriz nanotubular anodizada e tratada termicamente	55
Figura 24 – a,b,c,d) curva de cálculo aproximado do <i>band gap</i> dos compósitos sintetizados	55
Figura 25 – Termogramas das estruturas metalorgânica MIL-125 (Ti) e MIL-125-NH ₂ (Ti)	56
Figura 26 – (a) Micrografia da chapa com os nanotubos de TiO ₂ após tratamento térmico; (b) histograma da distribuição dos diâmetros dos nanotubos contados na imagem (a).....	57
Figura 27 – Micrografias das estruturas metalorgânicas sob mesma escala. (a) MIL-125-NH ₂ (Ti); (b) MIL -125 (Ti); (c) MIL -53-NH ₂ (Fe).....	58
Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos formados por matrizes nanotubulares de TiO ₂ e estruturas metalorgânicas sob mesma escala. (a) compósito nanotubos de tio ₂ e MIL-125-NH ₂ (ti); (b) compósito nanotubos de TiO ₂ e MIL-125 (Ti)	59
Figura 29 –Espectros de infravermelho do compósito NT TiO ₂ e MIL-125-NH ₂ (Ti) em comparação com o solvente e ligante usados na síntese	61
Figura 30 – Espectros de infravermelho do compósito NT TiO ₂ e MIL-125 (Ti) em comparação com o ligante usado na síntese	62
Figura 31 – Espectros de infravermelho do compósito NT TiO ₂ e MIL-53-NH ₂ (Fe) em comparação com o ligante usado na síntese	62
Figura 32 – Espectro Raman MIL-125-NH ₂ (Ti)	63
Figura 33 – Espectro Raman do compósito NT TiO ₂ e MIL-125-NH ₂ (Ti)	64
Figura 34 – Espectro de absorção do corante AM.	65
Figura 35 – Gráfico da fotólise do corante am em termos de variação de concentração	66
Figura 36 – Gráfico de varredura proveniente da fotólise do AM 15 mg.L ⁻¹	67

Figura 37 – Gráfico comparativo da atividade fotocatalítica dos compósitos estudados, além da fotólise e somente a matriz nanotubular	68
Figura 38 – Gráfico comparativo da atividade fotocatalítica dos compósitos estudados e suas respectivas estruturas metalorgânicas	69
Figura 39 – Fotografia do monólito confeccionado	70
Figura 40 – Sistema montado em laboratório para fotodegradação do corante	70
Figura 41 – Gráfico de razão da concentração final e inicial para monólito de MIL-125-NH ₂ (Ti) exposto à 210 minutos de reação	72
Figura 42 – Gráfico da razão da concentração final e inicial, além do gráfico da varredura para monólito de NT TiO ₂ e MIL-125-NH ₂ (Ti) exposto à 540 min de reação.....	73
Figura 43 – Gráfico comparativo da degradação do monólito e fotólise em reator contínuo .	74
Figura 44 – Gráfico do comportamento do monólito de MIL-125-NH ₂ (Ti) exposto à dois ciclos de degradação.....	75
Figura 45 – Distribuição do potencial zeta da MIL-125-NH ₂ (Ti).....	78
Figura 46 – Esquema simplificado de cargas fotogeradas proposto para o compósito NT TiO ₂ e MIL-125-NH ₂ (Ti).....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Sentenças para calcular espaço livre e densidade das células.	35
Tabela 2 – Parâmetros de síntese da anodização	40
Tabela 3 -Características dos monólitos fabricados.....	72
Tabela 4 - Constantes de velocidades dos processos em reator contínuo.....	75
Tabela 5 - Valores médios de: sementes germinadas, crescimento das raízes, TCR e IG (%) para as sementes de <i>Lactuca sativa</i>	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
COD	<i>Crystallography Open Database</i>
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	Carbono orgânico total
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
DMF	Dimetilformamida
DRX	Difração de Raio-X
DRS	Espectroscopia de reflectância difusa (do inglês: <i>Diffuse Reflectance Spectroscopy</i>)
ETG	Etilenoglicol
et al.	e outros
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HOMO	<i>Highest occupied molecular orbital</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LUMO	<i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOF	<i>Metal organic frameworks</i>
NT	Nanotubos
ONU	Organização das Nações Unidas
pH	Potencial hidrogeniônico
POA	Processos oxidativos avançados
PPGMTr	Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>
TA	Temperatura ambiente
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UV-Vis	Ultravioleta-visível

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
e^{-}	Elétron
E_g	Bandgap
eV	Eletrón-volt
h^{+}	Buraco
g	Grama
min	Minuto
mL	Mililitro
mV	Milivolt
μmol	Micromol
nm	Nanômetro
V	Volts
θ	Teta
λ	Comprimento de onda
$\%$	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
2.1	INDÚSTRIA TÊXTIL	18
2.1.1	Consequências ambientais e de saúde relacionadas a efluentes têxteis	18
2.1.2	Corantes têxteis	21
2.1.3	Azul de metileno.....	21
2.2	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS	22
2.3	FOTOCATÁLISE.....	23
2.3.1	Fotocatálise heterogênea	24
2.4	DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO ₂)	25
2.4.1	Nanotubos de TiO ₂ sintetizados pelo processo de anodização	27
2.5	ESTRUTURAS METALORGÂNICAS	29
2.5.1	MIL-53 (Fe) e MIL-53-NH ₂ (Fe)	31
2.5.2	MIL-125 e MIL-125-NH ₂ (Ti).....	32
2.6	REATORES MICROCANAIS (MONÓLITOS)	34
2.7	CINÉTICA.....	36
3	METODOLOGIA.....	38
3.1	SÍNTESE DAS MATRIZES NANOTUBULARES DE TiO ₂	38
3.1.1	Limpeza dos eletrodos	38
3.1.2	Anodização para obtenção dos nanotubos de TiO ₂	39
3.2	SÍNTESE DAS ESTRUTURAS METALORGÂNICAS (MOFS).....	40
3.2.1	MOFs de titânio	40
3.2.2	MOFs de ferro.....	42
3.3	ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA	43
3.3.1	Fotólise	43
3.3.2	Estudos preliminares: reator em batelada	44
3.3.3	Reator contínuo.....	45
3.4	CONSTRUÇÃO DE REATORES MICROCANAIS	45
3.4.1	Fotodegradações empregando os monólitos	45
3.5	FITOTOXICIDADE.....	46
3.6	CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES.....	47

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES	49
4.1.1	Difração de raios-X (DRX)	49
4.1.2	Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)	53
4.1.3	Termogravimetria.....	56
4.1.4	Microscopia eletrônica de varredura.....	57
4.1.5	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	60
4.1.6	Espectroscopia Raman	63
4.2	FOTODEGRADAÇÕES PRELIMINARES (REATOR EM BATELADA)	65
4.2.1	Solução aquosa modelo	65
4.2.2	Fotólise	66
4.2.3	Atividade fotocatalítica comparativa	67
4.3	FOTODEGRADAÇÕES UTILIZANDO MONÓLITO (REATOR CONTÍNUO).....	70
4.3.1	Construção dos monólitos	70
4.3.2	Mudança no tempo de adsorção e irradiação	71
4.3.3	Análise cinética.....	73
4.3.4	Reutilização dos monólitos.....	74
4.3.5	Fitotoxicidade.....	75
4.4	MECANISMO FOTOCATALÍTICO	77
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	80
	REFERÊNCIAS.....	82
	APÊNDICE A - COMPARAÇÃO DE UMA SEMENTE AMOSTRA INICIAL DE 15 MG.L⁻¹ (AI15) E DO CONTROLE NEGATIVO (ÁGUA).....	92

1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes desafios da sociedade atual é a poluição ambiental, especialmente no que se refere a contaminação dos meios aquáticos ocasionado por efluentes tóxicos oriundos da indústria têxtil. Entretanto, nas últimas décadas, observa-se uma grande movimentação quanto a procura de soluções alternativas e eficientes para tratamento dos resíduos resultantes dos processos de produção desta mesma indústria, a fim de reduzir o impacto ambiental dos mesmos. Por conseguinte, a instauração de processos mais pertinentes e diferentes tecnologias de tratamentos se destacam na indústria, instituições de fiscalização e controle, além das comunidades de pesquisa (FRIEDMANN; MENDIVE; BAHNEMANN, 2010).

Dentre os mais variados tipos de contaminantes encontrados na água, os denominados poluentes orgânicos persistentes (POP) provocam preocupação em virtude da toxicidade e dificuldade no tratamento biológico direto. Tais compostos são exemplificados pelos corantes têxteis, fármacos e pesticidas e conseguem ser removidos ou degradados mediante processos adsorptivos e/ou fotocatalíticos. Um tratamento cuja sigla é POA (processo oxidativo avançado) é um ótimo aliado na degradação desses poluentes, mais precisamente a fotocatalise heterogênea, por meio do uso de irradiação solar (CHANG *et al.*, 2010; PI *et al.*, 2018).

As reações de fotocatalise acontecem nas áreas superficiais dos materiais são primordiais para a eficiência do sistema. Nesta perspectiva, materiais nanoestruturados têm notoriedade justamente por essa característica de altas áreas superficiais. Os semicondutores são amplamente estudados e possuem esta capacidade de sofrer modificações passando a ter morfologia em escala nanométrica, intensificando a eficiência fotocatalítica quando irradiados. O dióxido de titânio (TiO₂) é aplicado na degradação de poluentes, através da oxidação desses compostos até a mineralização ou formação de intermediários de reação (GONÇALVES, 2012; BACCARO *et al.*, 2019).

Um outro material que apresenta característica de alta área de superfície são as redes metalorgânicas (do inglês *Metal Organic Frameworks - MOFs*), tais materiais são aplicados em carreamento de fármacos, catálise, separação de gases, dentre outros. Dentro desta classe citada destacam-se as Ti-MOFs (precursor metálico de titânio), principalmente por conta das seguintes propriedades: elevada estabilidade, porosidade constante e desempenho considerável em fotocatalise (FREM *et al.*, 2018; GAO, *et al.*, 2014).

Yang e Fei (2017) produziram filmes de estruturas metalorgânica na superfície de TiO_2 e constataram que tal heteroestrutura aperfeiçoava o processo de catálise na foto-oxidação de tioanisol. Um outro estudo promissor da relação de TiO_2 e MOF trabalhando como compósito está associada à fabricação de matrizes nanotubulares de TiO_2 e Ti-MOF empregado como ânodo no processo de separação da água eletroquimicamente (SONG *et al.*, 2019).

Nesta conjuntura, tal trabalho objetivou, de forma geral, sintetizar e caracterizar nanocompósitos de MOFs com nanotubos de TiO_2 visando sua aplicação na fotodegradação de corante têxtil. Apresentando os seguintes objetivos específicos:

- Produção de estruturas nanotubulares de TiO_2 sintetizados por oxidação anódica a partir de chapas metálicas de titânio;
- Síntese de MOFs e avaliação do precursor metálico (Ti, Fe);
- Caracterização dos nanocompósitos através das técnicas: difração de raios-X, espectroscopia de reflectância difusa, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia Raman;
- Avaliação do processo de fotodegradação empregando os nanocompósitos usando reatores em batelada e contínuo;
- Avaliação da toxicidade das soluções antes e após degradação por meio de teste com sementes de *Lactuca sativa*.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 INDÚSTRIA TÊXTIL

A inevitabilidade de vestuários e as utilizações variadas dos tecidos tornaram a indústria têxtil um setor em crescente progresso desde sua criação. Este setor tem apresentando significativo destaque quanto a perspectiva de política, econômica, cultural e social, induzindo diferentes costumes e tendências ao longo das épocas. Desta maneira, os parques industriais têxteis foram progredindo em infraestrutura de um modo geral, assim como as seções de: fiação das fibras, beneficiamento, tecelagem, malharia e confecções (FUJITA; JORENTE, 2015).

No Brasil, o importante setor de confecções incorpora cerca de 32 mil empresas por todo território, e 80% delas são de confecções de porte pequeno e médio. A geração de empregos engloba um quantitativo de 1,7 milhões de brasileiros, deste valor 75% são referentes ao segmento de confecções (ABIT, 2013; BASTIAN; ROCCO, 2009).

No estado de Pernambuco, de acordo com o último estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do Agreste, realizado pelo Sebrae, existem cerca de 100 mil pessoas que trabalham na produção de itens de vestuário. Tal atividade engloba em torno de 10 municípios com trabalhadores formais, mas um quantitativo ainda maior foi registrado por meio de trabalho informal. Santa Cruz do Capibaribe, Caruaru e Toritama são os municípios considerados grandes produtores de confecções do Estado (SEBRAE, 2013).

As águas residuais destas indústrias apresentam resquícios de corantes, com características de resistência biológica e quimicamente estáveis, como também outros compostos que dificultam o tratamento e acarretam impactos para o meio ambiente (KAUR, KUSHWAHA, SANGAL, 2018).

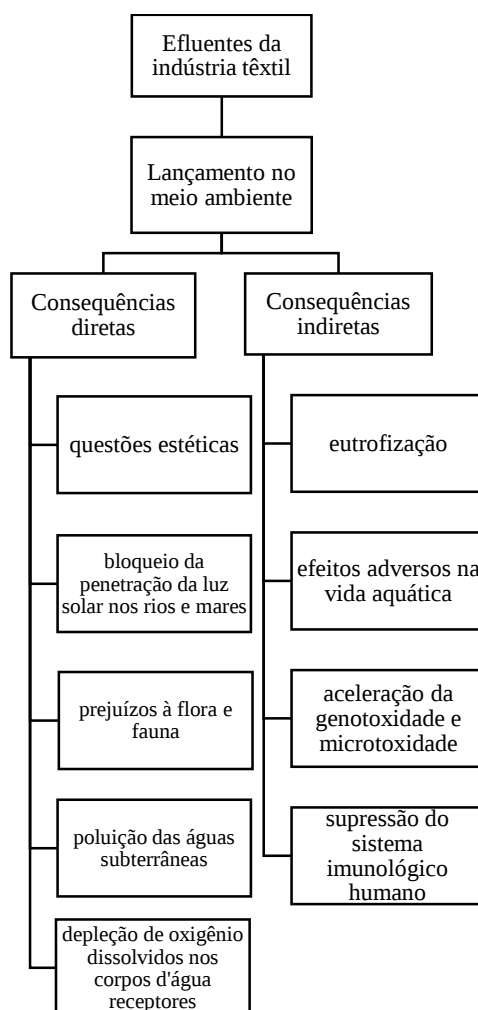
2.1.1 Consequências ambientais e de saúde relacionadas a efluentes têxteis

A escassez de recursos hídricos e a poluição ambiental tornaram-se problemas cada vez mais graves como resultado do abuso de água e da falta de tratamento, enquanto as necessidades industriais globais de água continuam crescendo a um ritmo alarmante. A contradição entre essas duas tendências obriga os fabricantes industriais a adotar uma produção mais limpa com tecnologias capazes de economizar o consumo de água e reduzir a poluição da água. A indústria têxtil é caracterizada pela alta utilização de água e também uma das que apresenta maior índice de poluição hídrica no mundo. A maioria

dos processos têxteis consomem grandes volumes de água doce e descarregam grandes volumes de águas residuais e efluentes, geralmente com cor intensa, com elevada concentração de matéria orgânica e grandes variações na composição, que vão desde agentes de acabamento inorgânicos, surfactantes, compostos de cloro, sais, fosfato total até polímeros e produtos orgânicos (TAKAHASHI; KUMAGAI, 2006).

A poluição severa ocasionada pelas águas residuais lançadas pelas indústrias têxteis despertou um grande interesse científico devido aos seus impactos potenciais no nicho ambiental ecológico. Os efluentes das indústrias têxteis são misturas complexas de produtos químicos. Estas indústrias podem gerar resíduos inorgânicos e orgânicos misturados com águas residuais dos processos de produção, ocasionando mudanças nos parâmetros biológicos e químicos dos corpos d'água receptores, como mostra a Figura 1 (WAGHMODE *et al.*, 2012; HAMEED; ISMAIL, 2018).

Figura 1 - Representação esquemática dos efeitos dos efluentes têxteis lançadas no meio ambiente



Há um grande número de processos mecânicos e químicos envolvidos na indústria têxtil e cada processo tem um impacto diferente ao meio ambiente, causando consequências diretas e indiretas conforme descrito na Figura 1. A presença de enxofre, naftol, tintas de cuba, nitratos, sabões, compostos de cromo, metais pesados como cobre, arsênio, chumbo, cádmio, mercúrio, níquel e cobalto, e certos produtos químicos auxiliares tornam todos os efluentes tóxicos (KANT, 2012). Ademais, a intensa coloração dificulta a penetração da luz solar, trazendo sérios prejuízos ao ecossistema da água receptora. Quando esse efluente permeia campos, obstrui os poros do solo, resultando em perda de produtividade do mesmo e empobrecimento da qualidade da textura do solo, endurecendo-o e impossibilitando a penetração das raízes das plantas (MALIK; GROHMANN; AKHTAR, 2014).

O descarte da água residual proveniente do processo têxtil que não é tratada corretamente possui elevado potencial de risco para a saúde humana devido a seus efeitos ecotoxicológicos negativos e bioacumulação na vida silvestre. A natureza recalcitrante dos corantes, ou seja, característica de ser um composto orgânico de biodegradação muito lenta, torna suas descargas em corpos receptores uma fonte significativa de poluição. Como consequência desta característica observa-se coloração indesejada ao corpo de água, o que reduz a penetração da luz solar e torna-o resistente a ataques fotoquímicos e biológicos à vida aquática (LI *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2016). Dependendo do tempo de exposição e da concentração do corante, estes podem ter efeitos agudos e/ou crônicos nos organismos expostos, após o tratamento eles podem dar origem a intermediários que pode ser produtos tóxicos e/ou carcinogênicos sob condições anaeróbicas. O esgotamento do oxigênio dissolvido na água é um efeito sério dos resíduos têxteis dificultando o processo de autodepuração da água, como também causando danos para a vida marinha (MALIK; GROHMANN; AKHTAR, 2014).

A resolução nº430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não menciona condições e padrões específicos para efluentes têxteis, mas indica algumas condições para o lançamento dos efluentes em geral como: potencial hidrogeniônico entre 5 e 9, temperatura do efluente a ser lançado abaixo de 40°C, quantidade de materiais sedimentáveis no limite de 1 mL.L⁻¹ feito em teste com cone *Inmhoff*, valor de demanda biológica de oxigênio no período de 5 dias de até 120 mg.L⁻¹, não apresentar materiais flutuantes e valor de óleos e graxas de até 100 mg.L⁻¹. No que diz respeito às orientações para gestão de efluentes esta mesma resolução, artigo 27, recomenda que as

matrizes poluidoras efetivas ou com capacidade poluidora devem investigar práticas de gestão dos seus efluentes objetivando o uso consciente da água, empregando técnicas para diminuição de geração e aprimoramento da qualidade dos efluentes (BRASIL, 2011).

2.1.2 Corantes têxteis

O tingimento têxtil utilizando tintura natural tem sido realizado desde os últimos 5000 anos. Somente no século XIX a descoberta de corantes sintéticos foi mencionada, o que subtraiu bastante o emprego de corantes naturais. Os corantes sintéticos podem ser produzidos em grande escala e podem ser usados em várias indústrias, como por exemplo: tecidos, papel, alimentos, couro, cosméticos, produtos farmacêuticos, pesquisa agrícola. Os corantes são organizados em diferentes classes que avaliam seu comportamento macroscópico, bem como as suas funcionalidades predominantes (NATARAJAN *et al.*, 2013).

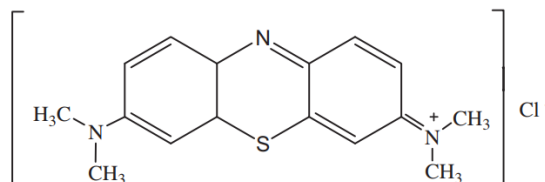
A classificação dos corantes comerciais é dada de várias maneiras, podendo ser em termos de estrutura, cor e métodos de aplicação. Porém, devido às complexidades da nomenclatura de cores do sistema de estrutura química, a classificação fundamentada na aplicação é frequentemente favorável. Além dessas classificações, os corantes também são geralmente divididos levando em consideração a sua carga de partículas após a dissolução em meio aquoso, como por exemplo: corantes aniônicos (diretos, ácidos e reativos), catiônicos (todos básicos) e não-iônico (corantes dispersos) (GUARATINI; ZANONI, 2000).

2.1.3 Azul de metileno

O corante azul de metileno (AM) é classificado como um corante catiônico, apresenta boa solubilidade em água e tem sido aplicado no tingimento de tinturas para cabelo, papel, alguns tecidos, entre outros. O AM apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$, nomenclatura pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) como 3,7-bis(dimetilamino) cloreto de fenazatiônio, massa molecular de 319,85 g.mol⁻¹ e o pico de absorção ótica mais intenso do seu espectro encontra-se em torno de 665 nm, a estrutura molecular deste corante é vista na Figura 2. O AM não é tóxico tanto quanto os metais pesados, porém a exposição aguda ocasiona efeitos adversos à saúde, como os seguintes sintomas: cefalalgia intensa, vômitos, palpitações,

gastrite, desarranjo intestinal e até necrose de tecido humano (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013; RAUF *et al.*, 2010; KOZLOVA *et al.*, 2016).

Figura 2 – Estrutura do corante azul de metileno



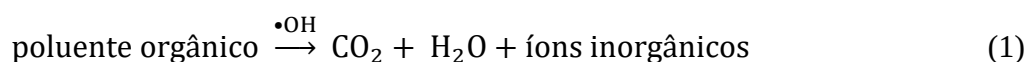
Fonte: KOZLOVA *et al.*, (2016)

Muitos grupos de pesquisa debruçaram-se na investigação de métodos de remoção de tal corante, como por exemplo: Shimizu e colaboradores utilizaram TiO_2 para degradação sonocatalítica do azul de metileno, já Rauf e coautores estudaram o emprego do óxido binário de Cr – Ti com 10% de conteúdo molar de Cr^{3+} fazendo uso de lâmpada UV em um comprimento de onda de 254 nm, enquanto Dariani e colaboradores empregaram partículas nano-dimensionadas de TiO_2 empregando luz UV-A nesta degradação deste corante (SHIMIZU *et al.*, 2007; RAUF *et al.*, 2010; DARIANI *et al.*, 2016).

2.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os tratamentos físico-químicos e biológicos comumente utilizados na remoção da poluição alcançaram certa maturidade e no final do século XX novas tecnologias foram cada vez mais estudadas a fim de suprir a ineficiência frente a contaminantes recalcitrantes. Os denominados processos oxidativos avançados (POA) surgiram como uma alternativa para degradação de compostos orgânicos – podendo ser recalcitrante – por meio da produção de radicais hidroxilas bastante reativos (DEWIL *et al.*, 2017; BETHI *et al.*, 2016).

O POA exibe a característica comum de gerar *in situ* o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$) como oxidante. Tal radical exibe um alto potencial de redução ($E^0 (\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,80\text{V}$ vs. eletrodo padrão de hidrogênio (SHE)) reagindo não seletivamente com grande parte dos compostos orgânicos fornecendo uma mineralização parcial ou total, neste último caso, resultando em dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Equação 1) (BRILLAS, 2014).



Entre o POA estão inclusos os processos como: catálise homogênea, catálise heterogênea, ozonização, Fenton, Fenton-like, oxidação úmida, eletroquímicos, além de uso de ultrassom, micro-ondas e irradiação gama. Um dos principais benefícios quando comparado aos processos tradicionais é a degradação completa dos compostos recalcitrantes sem produzir fluxo de resíduos secundários, como é o caso dos processos de membrana. Além de que, na maioria dos casos, a geração de compostos perigosos é limitada, o que não ocorre quando se realiza oxidação de compostos orgânicos por cloro rendendo várias espécies organocloradas. O desempenho do POA pode ser ainda melhor com o aprimoramento de tecnologias sinérgicas híbridas (PABLOS *et al.*, 2013; DEWIL *et al.*, 2017).

2.3 FOTOCATÁLISE

De acordo com o IUPAC Gold Book, a fotocatálise é dada como uma modificação na taxa de uma dada reação química ou como iniciada a partir da ação de radiação na região infravermelha, visível ou ultravioleta do espectro na companhia de um fotocatalisador. Este absorve a radiação e está comprometida na transformação química dos demais participantes da reação (IUPAC, 1997).

A fotocatálise pode ser elucidada de maneira simples da seguinte forma: um elétron pertencente a banda de valência (BV) sofre excitação causada pela fotoirradiação para a banda de condução (BC). Entre a BV e a BC existe uma banda proibida denominada de *bandgap* (Eg). Quando o elétron é excitado de uma banda para a outra observa-se a presença de elétron (e^-) na BC e um buraco positivo (h^+) na BV, estes e^- e h^+ propiciaram redução e oxidação, respectivamente, das espécies adsorvidas na superfície do catalisador (MARCÌ; PALMISANO, 2019).

De maneira geral, os processos catalíticos podem ser divididos em homogêneos ou heterogêneos. Na catálise homogênea, o catalisador está disposto na mesma fase dos reagentes, enquanto na heterogênea o catalisador encontra-se em uma fase diferente dos reagentes (SCHMAL, 2018).

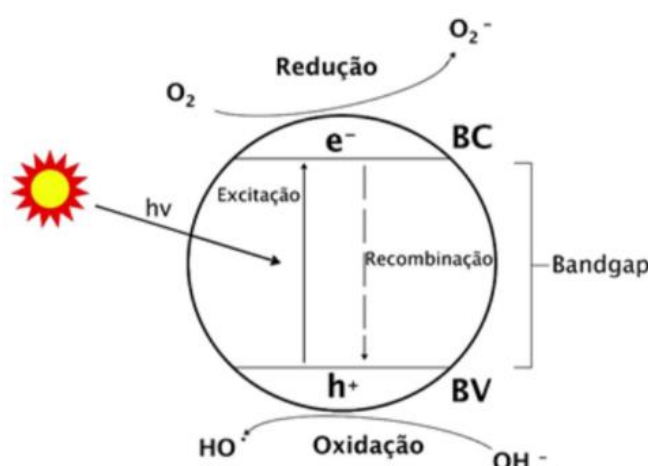
Diversos fatores exercem influência relevante no desempenho fotocatalítico, abrangendo desde o tamanho, estrutura cristalina, estrutura e volume dos poros, área superficial específica, como também as faces expostas da superfície. Dessa forma, o ponto central de avanços na melhoria de desempenho dos materiais são direcionados na pesquisa e ajustes dessas condições (NAKATA, FUJISHIMA, 2012).

2.3.1 Fotocatálise heterogênea

A pesquisa em catálise heterogênea é muito ampla, envolvendo desde pós nanocristalinos utilizados em indústrias até estudos das ciências de superfície, esta última é considerada a grande funcionalidade dos catalisadores heterogêneos. Na área de contato entre catalisador e reagentes ocorre adsorção, reação e, por fim, a saída dos produtos (ROSENTHAL, 2011).

O intervalo de banda do material tem um papel de extrema importância nas degradações fotocatalíticas de corantes e compostos orgânicos existentes na água e no ar. Em aplicações desta natureza, a literatura elenca fotocatalisadores com *band gap* que variam de 2,0 a 3,3 eV. A Figura 3 esquematiza o processo de fotocatalise heterogênea (NATARAJAN; BAJAJ; TAYADE, 2018).

Figura 3 - Esquema de fotocatalise heterogênea evidenciando o *band gap*



Fonte: PANDOLI *et al.*, (2015)

O processo de fotocatalise heterogênea, esquematizado na Figura 3, é potencializado pela expansão da área superficial do material quando o mesmo é produzido em dimensões nanométricas, e dessa forma, é possível aumentar a energia de *band gap* e o as reações de oxidação da banda de valência. O dióxido de titânio (TiO₂) é um semiconductor bem consolidado em aplicações desempenhando o papel de catalisador heterogêneo (PANDOLI *et al.*, 2015).

O *band gap* estimado dos materiais sintetizados pode ser mensurado partindo do espectro de absorção empregando a equação de *Tauc*:

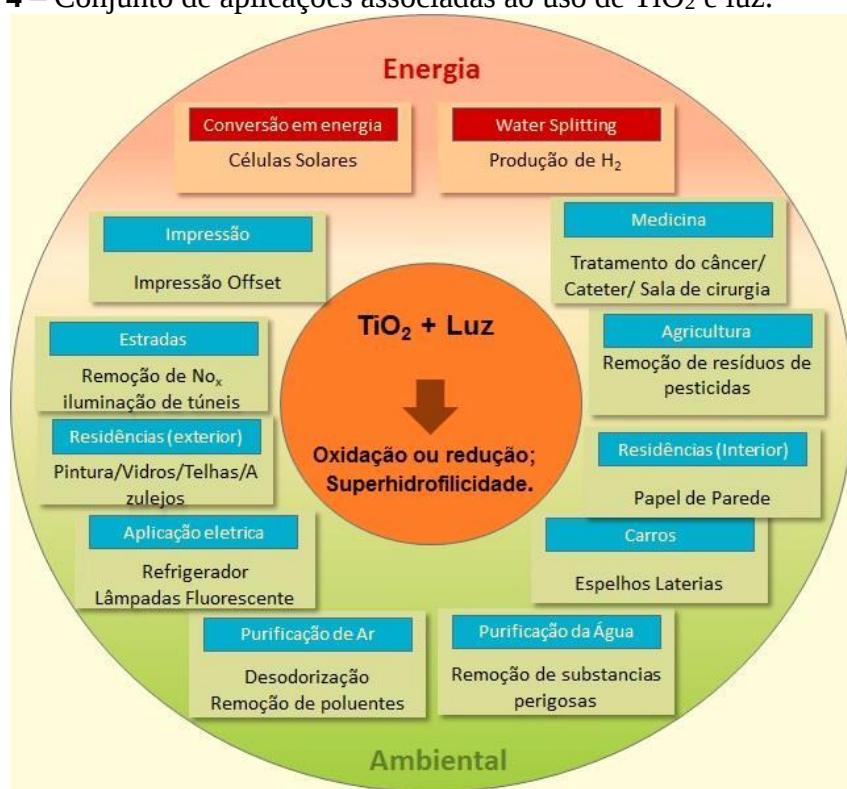
$$\alpha \cdot h \cdot \nu = (h \cdot \nu - E_g)^n \quad (2)$$

sabendo que α corresponde ao coeficiente de absorção análogo a $F(R)$; h corresponde a constante de Planck; ν corresponde a frequência de vibração; E_g corresponde à energia de *band gap* e, por fim, n corresponde a natureza de transição do matéria e é depende do tipo da transição. A conversão é realizada tendo em vista o tipo de transição eletrônica que ocorre, podendo ser direta ou indireta. Para o TiO_2 não existe uma concordância em relação a qual é o tipo de transição ele apresenta, mas há trabalhos que indicam que pode acontecer concomitantemente (LÓPEZ e GÓMEZ, 2012). O espectro de reflectância difusa alcançado é convertido por meio da função de Kubelka-Munk.

2.4 DIÓXIDO DE TITÂNIO (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais estudados no campo da fotocatalise. Em 1972, Fujishima e Honda apresentaram pela primeira vez a divisão da água usando um fotoeletrodo TiO_2 . Características importantes desse semicondutor são: insolubilidade em água, estrutura química estável, atóxico, custo reduzido, elevado poder oxidante, além de ser fotoativo. Uma série de aplicações associadas ao TiO_2 e luz é observada na Figura 4. (FUJISHIMA; HONDA, 1972; ZAINUDIN; ABDULLAH; MOHAMED, 2010).

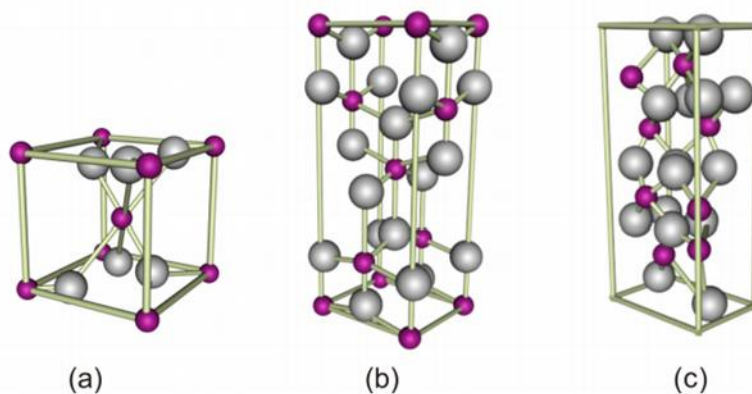
Figura 4 – Conjunto de aplicações associadas ao uso de TiO_2 e luz.



Fonte: SOARES, 2017.

As importantes particularidades do TiO_2 podem apresentar diferenças dependendo da sua estrutura cristalina, sendo encontrado nas formas: anatase, rutilo e brookita, conforme Figura 5. A fotocatalise fundamentada em TiO_2 anatase é alvo de investigação de muitos pesquisadores, relacionado ao seu vasto conjunto de aplicações - fotoabstração de contaminantes atmosféricos, tratamento de água e a inativação de microrganismos tanto em suspensão como em superfícies, entre outros (FOSTER *et al.*, 2011; KHATAEE, MANSOORI, 2012).

Figura 5 – Células unitárias das estruturas cristalinas das diferentes formas de TiO_2 : a) rutilo, b) anatase e c) brookita. Esfera roxa: titânio, esferas cinzas: oxigênio.



Fonte: KHATAEE, MANSOORI, 2012.

A fase anatase é aquela que demonstra melhor configuração na assimilação da radiação UV com bandgap (E_g) de 3,2 eV, correspondente a radiações até cerca de 385nm de comprimento de onda da radiação, ou seja, 3-5% do espectro solar. Várias são as pesquisas aplicadas no desenvolvimento da fotocatalise usando a luz solar para elevar as absorções na região do visível (AUSTIN; LIM, 2008; NOGUEIRA, JARDIM, 1998).

A elaboração de estruturas nano e micrométricas de TiO_2 se mostrou interessante nos últimos anos, pois foram observadas morfologias e propriedades úteis. Diversos materiais tendo TiO_2 em sua formulação já foram reportados, como esferas, fibras, folhas, tubos e outras estruturas interconectadas. Além do uso do TiO_2 nanoestruturado em fotocatalise, verifica-se em DSSCs (células solares sensibilizadas por corantes), mostradores eletrônicos, baterias íon-lítio (CHEN, MAO, 2007; NAKATA, FUJISHIMA, 2012).

2.4.1 Nanotubos de TiO₂ sintetizados pelo processo de anodização

As nanoestruturas de TiO₂ para fotocatalise merecem destaque especial por possuírem vantagens e qualidades únicas. Associada a alta relação superfície-volume, no caso de fibras e tubos de TiO₂, observa-se aumento na taxa de transferência de cargas interfacial e uma queda da taxa de recombinação de h⁺ e e⁻, ambos benéficos para reações de fotocatalise. Estas nanoestruturas podem ser sintetizadas principalmente por sistema sol-gel, metodologias hidrotérmicas e anodização. Este último merece destaque por promover um maior controle da morfologia dos nanotubos por meio das modificações dos parâmetros de síntese (NAKATA, FUJISHIMA, 2012).

A anodização gera uma camada de óxido mediante processo eletroquímico. Tal processo ocorre a partir da seguinte organização: um ânodo e um cátodo, ou seja, dois eletrodos metálicos são imersos numa solução eletrolítica com atuação de um potencial elétrico. Coexistem duas reações nesse sistema, enquanto o cátodo sofre redução, o ânodo é oxidado. Há um campo elétrico bastante forte entre os eletrodos por conta do potencial elétrico exercido, resultando na migração dos íons oxigênio do eletrólito para a área superficial metálica, como resultado existe o desenvolvimento do óxido (SOARES, 2017).

Para a formação de nanotubos de TiO₂ por anodização são comumente usados eletrólitos contendo flúor. Esta formação é regida por duas reações competitivas: I) produção de óxido na interface titânio/óxido provocada pelos ânions de oxigênio; II) reação de dissolução ocasionada pelo íons fluoreto (F⁻) no eletrólito. Para a formação de óxidos, O₂⁻ e OH⁻ interagem na interface eletrólito e óxido por meio da eletrólise da água, tais ânions propagam-se por intermédio da camada de óxido e entram em contato com o metal. Concomitantemente, o Ti⁴⁺ percorre a camada de óxido no sentido oposto, reage com ânions de oxigênio e forma-se TiO₂. A equação abaixo explanam o que ocorre:

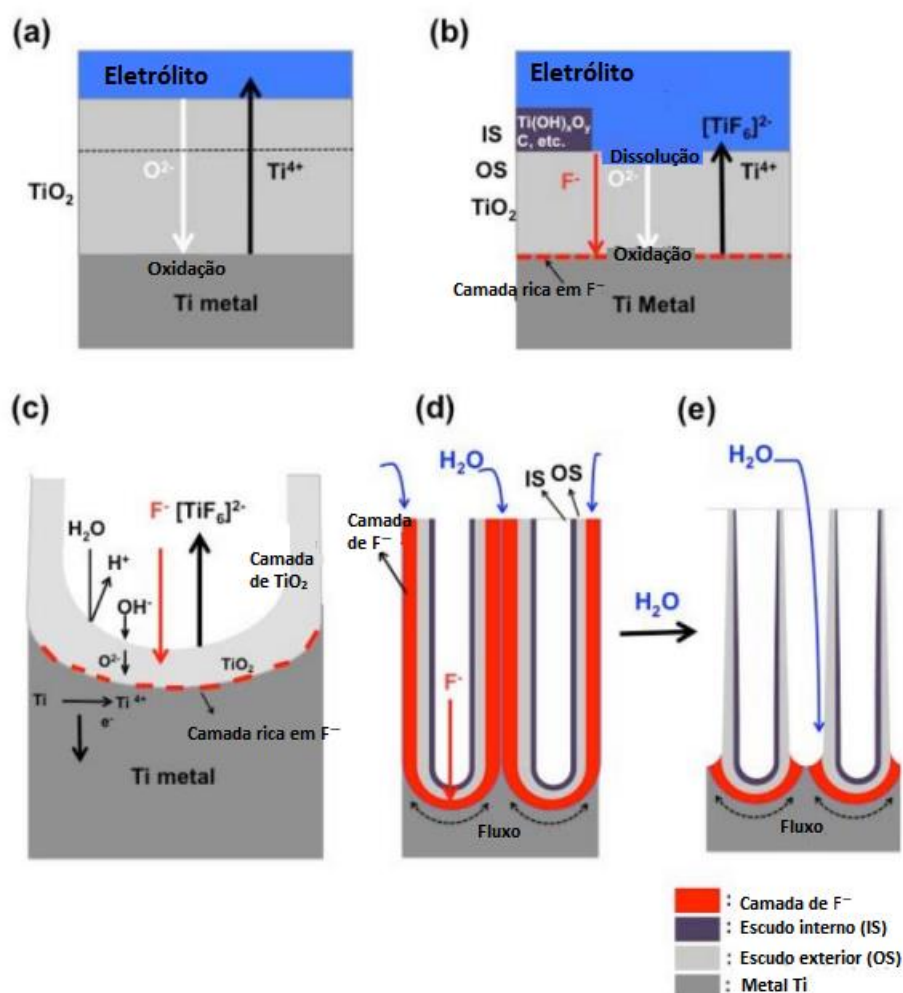


Durante a dissolução ocorre a reação dos íons com o TiO₂ justamente na interface entre o eletrólito/óxido produzindo [TiF₆]²⁻, o qual é dissolvido rapidamente no eletrólito por conta da elevada solubilidade em água. Os íons F⁻ e oxigênio entram em contato e reagem com o Ti⁴⁺ também na interface metal/óxido. As principais equações referentes a esta reação são:



Os íons F^- que formam pits na estrutura, e uma camada com alta concentração em flúor na interface do metal Ti e TiO_2 é observada. A Figura 6 esquematiza a reação de anodização de TiO_2 (YOO *et al.*, 2018).

Figura 6 – Mecanismo ilustrativo da anodização do TiO_2 . (a) Transporte dos íons O^{2-} e Ti^{4+} entre as camadas de óxido por conta do campo elétrico. (b) Geração de uma camada com acentuada concentração em $[\text{TiF}_6]^{2-}$ e F^- , na companhia de íons de fluoreto.



Fonte: Adaptado de LEE, 2013.

Roy e colaboradores (2010) discorrem sobre os benefícios da produção de nanotubos por anodização, observando os efeitos de diversos parâmetros ante a morfologia dos nanotubos. Normalmente, o comprimento dos tubos está sujeito à múltiplos fatores, como: temperatura, solução eletrolítica usada, além do tempo do processo e o potencial exercido. Entretanto, o tempo desempenha um efeito ligado a outros fatores, visto que só irá influenciar até que a reação entre em equilíbrio; já a temperatura contribui na formação do óxido de barreira gerando um grande aumento de massa na produção dos nanotubos. Um outro fator importante é o diâmetro dos nanotubos e este depende somente do potencial aplicado durante a anodização.

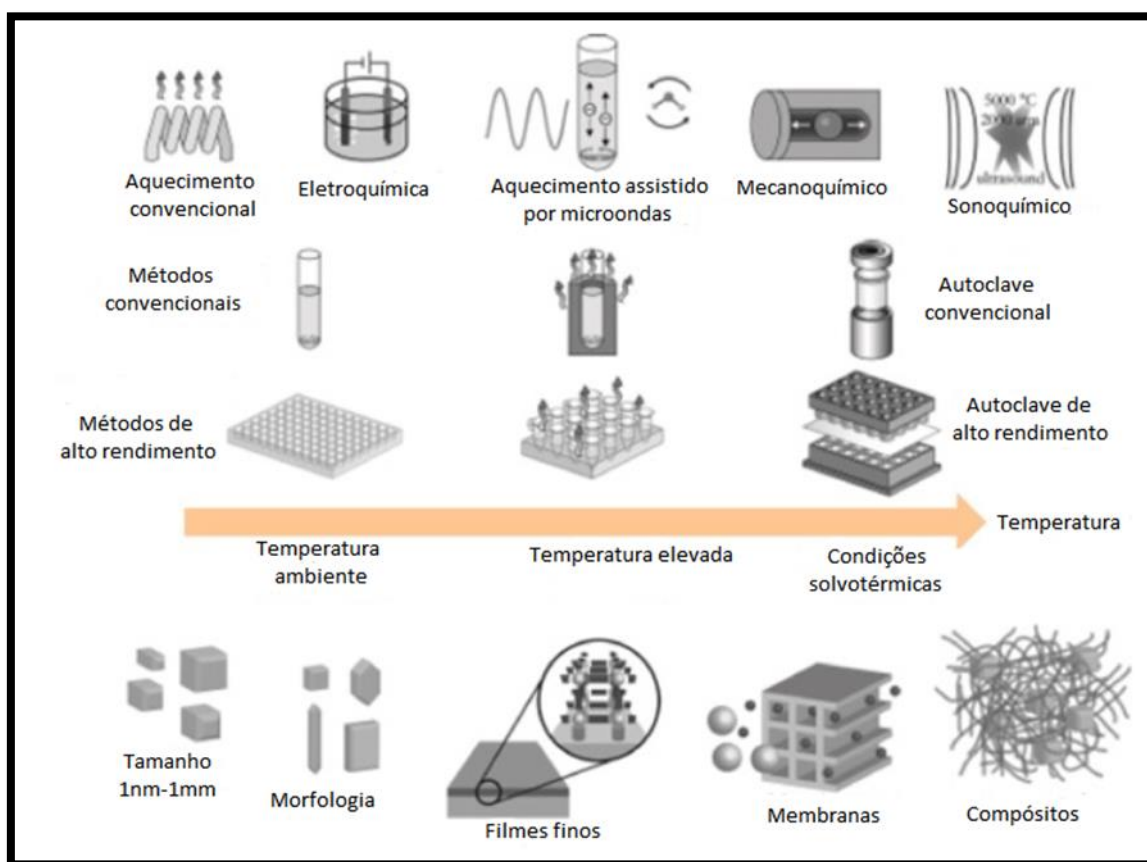
Outro fator bastante importante para a morfologia dos tubos é a solução eletrolítica utilizada para anodização. Soluções ácidas como H_2SO_4 e HF reagem violentamente, formando tubos desorganizados, mas alguns metais necessitam desta solução para anodização. Notam-se tubos mais organizados quando se utilizam ácidos fracos e soluções contendo sais de flúor. Ainda utiliza-se soluções orgânicas, por exemplo: etileno glicol acompanhada de NH_4F , produzindo nanotubos intensamente organizados (MINAGAR *et al.*, 2012).

2.5 ESTRUTURAS METALORGÂNICAS

No ano de 2009, a IUPAC começou um projeto intitulado “*Coordination polymers and metal-organic frameworks: terminology and nomenclature guidelines*”. Tal projeto objetiva orientar a comunidade científica acerca da denominação dessas classes de compostos, onde os polímeros de coordenação tem sua definição mais abrangente, considerando redes de coordenação e estruturas metalorgânicas. O documento determina MOF como uma rede de coordenação com a presença de sítios inocupados de ligação (também chamado de vazio em potencial). As estruturas metalorgânicas (*metal organic frameworks* – MOFs) são subclasses de polímeros de coordenação, os quais associam as características de seletividade de poros e funcionalidades eletrônicas dos organometálicos. As MOFs destacam-se por associar três propriedades: elevada porosidade, cristalinidade e intensa interação ligante orgânico-metal. Nos últimos 20 anos, inúmeras MOFs foram estudadas para as mais diversas aplicações incluindo: separação e armazenamento de gases, catálise, sensores, purificação, carreador de fármacos e outros (RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014; FLORES, 2015; JOSEPH *et al.*, 2019).

As MOFs são formadas por subunidades inorgânicas (geralmente usa-se metais de transição e lantanídeos) unidas uma a outra por ligantes orgânicos (como por exemplo: imidiazolatos, carboxilatos, dentre outros). A seleção do ligante e íons metálico empregados na síntese tem influência na rede obtida, é possível realizar alterações que repercutirão na estrutura porosa, como também no sítio ativo no que se refere as propriedades eletrônica, depende dessa escolha ou ainda se forem feitas mudanças pós-síntese (FUJITA *et al.*, 2010; RAMOS, TANASE, ROTHENBERG, 2014). Assim, o método de síntese a ser aplicado deve considerar vias mais econômicas, simples e ágeis, como também comercialmente executável; sempre levando em conta a condição ótima de cinética de cristalização, permitindo nucleação e crescimento almejados. Os métodos de síntese mais praticados, prováveis temperaturas de reação e possíveis produtos estão dispostos na Figura 7 (FÁVARO, 2016; JOSEPH *et al.*, 2019).

Figura 7 – Aspectos gerais de metodologias de sínteses, faixas de temperaturas de reação e tipos de produtos resultante da reação de síntese de MOFs.



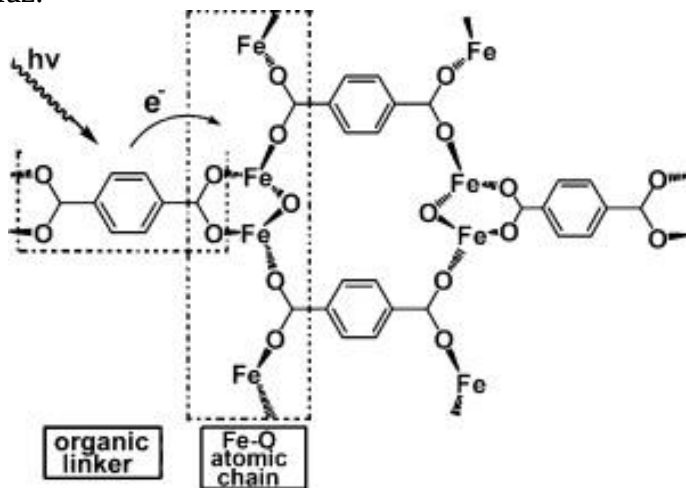
Fonte: Adaptado de STOCK, BISWAS, 2011.

2.5.1 MIL-53 (Fe) e MIL-53-NH₂ (Fe)

A estrutura metalorgânica MIL-53 (Fe), da família MIL-n (Materiais do Instituto Lavoisier), se destaca em aplicações de adsorção, como também na armazenagem e separação de gases a partir da sua criação em 2008 por Gérard Férey e colaboradores. A partir de novas pesquisas o MIL-53 (Fe) e suas modificações tiveram suas utilidades expandidas para carreamento de fármacos e catalisador de reações químicas (MILLANGE *et al.*, 2008, NGUYENA *et al.*, 2018).

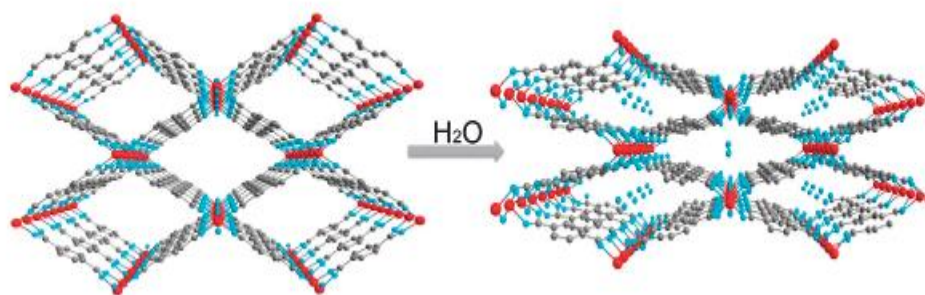
A MIL-53 (Fe) possui estrutura formada por unidades octaédricas centrada no metal, que é compartilhado nos vértices, o denominado átomo ponte é o oxigênio ligado ao íon hidróxido. Ainda conta com a presença do 1,4-benzenodicarboxilato para a formação da rede, conforme a Figura 8. Tal estrutura é bastante flexível e exibe formas diferentes, a depender da interação hospedeiro-hóspede. O deslocamento verificado pode ser de alguns Ångströms e mesmo assim a conexão e cristalinidade são conservadas, conforme demonstrado na Figura 9 (MUNN *et al.*, 2013).

Figura 8 – Esquema estrutural da MIL-53 (Fe) e o modo de transferência de elétrons com a irradiação da luz.



Fonte: DU *et al.*, (2011)

Figura 9 – Deslocamento da estrutura da MIL-53 (Fe) por conta da presença de água.



Nota: Esferas vermelhas simbolizam átomos de Fe, as cinzas relacionam-se com átomos de C, enquanto as azuis são átomos de O. Átomos de H foram ocultados.

Fonte: JIA *et al.*, (2013)

As estruturas metalorgânicas possibilitam sua funcionalização com facilidade e isto pode ser observado com a inclusão de grupos funcionais por meio dos ligantes orgânicos, como no caso da MIL-53-NH₂ (Fe). Pesquisadores utilizaram um compósito desta MOF e nanotubos de carbono para a remoção de antibióticos de soluções aquosas, eles confirmaram que à presença de grupos amino no composto, contribuiu positivamente no mecanismo de adsorção (XIONG *et al.*, 2018).

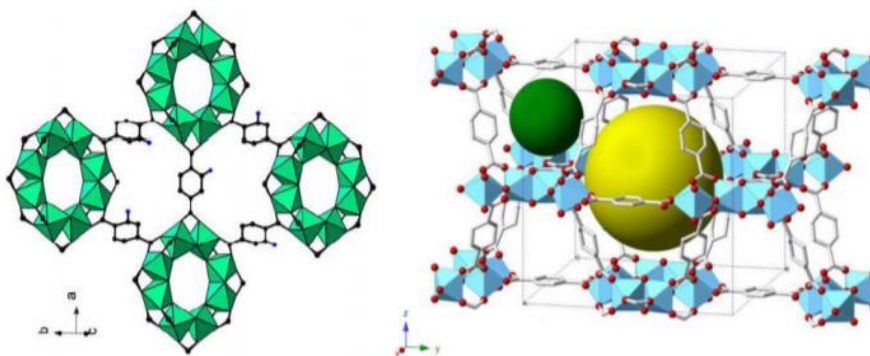
As aplicações da MIL-53 (Fe) na degradação de poluentes é bastante estudada. Liang e colaboradores (2015) investigaram a degradação de corantes por oxidação e simultânea redução de Cr⁴⁺, levantando a possibilidade de um fotocatalisador bifuncional. Du e colaboradores (2011) estudaram a descoloração de solução de azul de metileno sob irradiação de luz visível e UV, os experimentos alcançaram cerca de 30% de remoção de cor neste estudo.

2.5.2 MIL-125 e MIL-125-NH₂ (Ti)

As estruturas metalorgânica cujo precursor metálico é o titânio merecem destaque por conta da sua alta estabilidade e atividade fotocatalítica. A literatura retrata o uso das estruturas metalorgânica denominadas MIL-125 e MIL-125-NH₂ (Ti), MOFs à base de titânio que contam com ligações metal-carboxilato, utilizadas em processos adsortivos para remoção de poluentes orgânicos persistentes, como na remoção de: corantes (OVEISI, ASLI, MAHMOODI, 2018; FAN *et al.*, 2018; GEORGE, DHABARDE, CHOWDHURY, 2017), pesticidas e herbicidas (SMEDT *et al.*, 2015), drogas antibióticas (WANG *et al.*, 2016). Também são aplicadas na produção e armazenamento de hidrogênio (ZLOTEA *et al.*, 2011).

A MIL-125 é formada por cluster de Ti_8O_8 (subunidade inorgânica) e o 1,4-benzenodicarboxilato (ligante orgânico). A MIL-125-NH₂ é a versão amino funcionalizada, nela estão presentes clusters metálicos de titânio e 2-amino-1,4-benzenodicarboxilato como ligante orgânico. Ambas apresentam boa estabilidade, porosidade constante e performance fotocatalítica relacionada a presença de titânio. Estas MOFs são constituídas por unidades octaméricas $[Ti_8O_8(OH)_4(H_2NC_6H_3-1,4-(CO_2H)_2)_6]$, tais octâmeros são formados por unidades octaédricas de titânio conectadas pelo compartilhamento de umas das arestas ou pelo vértice. A Figura 10 elucida estruturas 3D, percebe-se que os octâmeros são conectados de maneira covalente a 12 octâmeros cíclicos por meio do respectivo ligante, resultando em duas cavidades de tamanhos diferentes ilustradas pelas esferas verde e amarela (KIM *et al.*, 2013; KASTEL, 2016).

Figura 10 – Estrutura das MOFs: MIL-125-NH₂ (Ti) a esquerda e MIL-125 (Ti) a direita.



Fonte: FU *et al.*, (2012); KIM *et al.*, (2013).

Um obstáculo na síntese dessas MOFs está ligado a elevada reatividade do precursor alcóxido usados normalmente. O alcóxido de titânio utilizado facilmente se hidrolisa na presença de água formando o hidróxido de titânio, o qual não é reativo. Tal fenômeno é esclarecido pela diminuta eletronegatividade do titânio e elevada polarizabilidade de íon Ti^{4+} , rapidamente e espontaneamente hidrolisa-se e posteriormente forma-se TiO_2 . Além dessa dificuldade existem outras relacionadas com a síntese de MOFs de titânio, o impedimento de formação de produtos cristalinos é uma delas. O elevado valor de carga relacionado ao raio do Ti^{4+} originam fortes ligações entre os nós deste metal e os ligantes, por conseguinte, há pouca reversibilidade do processo associativo/dissociativo

da ligação metal-ligante inibindo a formação de produtos cristalinos (ZLOTEA *et al.*, 2011; ZOU *et al.*, 2016).

Conforme Fávaro (2016), é crucial o uso de solventes secos na síntese sob condições solvotérmicas, de forma contrária o precursor formaria hidróxido. Frequentemente para a síntese da MIL-125 e de sua forma funcionalizada aminada usa-se isopropóxido de titânio, alcóxido bastante reativo com a água. Um outro alcóxido empregado nas sínteses é o butóxido de titânio, que exibe menor tendência de hidrólise devido ao fator de tamanho do grupo alcoxi, ocasionando um impedimento estérico no decorrer da reação de substituição nucleofílica (SIMONSEN, SØGAARD, 2009).

O butóxido de titânio é um precursor metálico bastante usado para as MOFs de titânio e sofre hidrólise severa na presença de umidade, então utiliza-se peneira molecular, como por exemplo, do tipo 4A inserida diretamente nos solventes empregados na síntese. Esta peneira age como um adsorvente para as pequenas moléculas de água, aprisionando-as em seu interior e promovendo a secagem dos solventes. A peneira molecular é inicialmente aquecida em estufa à 150°C pretendendo evacuar os poros, em seguida foi inserida nos solventes usados na síntese de MOFs de titânio. Moreira somente pôde efetuar suas sínteses após seis dias em contato com a peneira molecular (MOREIRA, 2017).

As reações do tipo solvotérmicas são bem convencionais nas sínteses de MOFs. Essas reações são precipitações sequenciadas por uma recristalização ou evaporação do solvente. Para haver o crescimento dos cristais, deve ocorrer um ajuste da concentração dos reagentes de forma que a concentração crítica de nucleação seja ultrapassada, isto é alcançado pela alteração da temperatura ou evaporação do solvente. Assim, a formação da MOF é beneficiada (FÁVARO, 2016).

2.6 REATORES MICROCANALIS (MONÓLITOS)

Os monólitos são consideradas estruturas de três dimensões onde pelo menos uma delas é medida em até centenas de microns, estas estruturas são nomeadas como microrreatores (monólitos). As características que mais se destacam são a elevada relação área/volume com valores que atingem 5000 a 50000 m²/m³ e finos canais com paredes estreitas transformando o microrreator eficaz no uso em processos com restrição por transferências de calor e massa. Assim, tal sistema dificulta a criação de pontos quentes, tornando as condições de operação mais seguras; como também, do

olhar industrial, é facilitada a expansão deste modelo de sistema feito por replicação. Da ótica tecnológica, é interessante que microrreatores sejam produzidos de materiais nanoestruturados eficaz para reações específicas com as moléculas participantes (ELETA *et al.*, 2009). Os reatores microcanais são formados principalmente de materiais metálicos ou cerâmicos com diversas camadas paralelas entre si. Denominam-se então de catalisadores monolíticos por consequência da fase ativa existente nas paredes dos canais. São utilizados especialmente no monitoramento da poluição proveniente de gases de automóveis. Vários benefícios são observados nestes sistemas, como: diminuição a perda de carga; melhoria da transferência de massa, de escoamento e de calor, além do aumento da relação área/volume (como consequência da diminuição da espessura da lâmina de fluido) (WANG *et al.*, 2014).

Os monólitos podem ser divididos em catalisadores incorporados ou recobertos, quando relacionado a fase ativa dos mesmos. No primeiro tipo, o catalisador, como o próprio nome indica, é incorporado durante a síntese dos reagentes do suporte, ou seja, a fase ativa é adicionada previamente ao processo de extrusão. Já o segundo tipo, o catalisador fica suportado na superfície do monólito, onde a camada suportada apresenta espessura por volta de 10% da espessura da parede (HERNÁNDEZ; CORREA, 1999).

Os canais do monólito são normalmente retangulares, mas várias formas podem ser empregadas, hexagonal, triangular e outras geometrias mais complexas. Um fator importante para caracterizar um monólito é o número de células por cm^2 , este fator é denominado de densidade celular. Em geral, apresenta valores que variam de 1-100 células/ cm^2 e cerca de 0,2 a 1,4 mm de espessura de parede (ROY *et al.*, 2004; HERNÁNDEZ; CORREA, 1999).

Hernández e Correa (1999) apresentam em seu trabalho expressões que calculam o espaço livre dos monólitos (ϵ) e densidade da célula (η). Tais valores são dependentes da espessura da parede ($\delta\omega$) e do comprimento do lado de dentro do monólito (d), variando com cada geometria. Tais expressões são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Sentenças para calcular espaço livre e densidade das células.

Geometria da célula	Densidade das células (η)	Espaço livre (ϵ)
Quadrado	$1/(d+\delta\omega)^2$	$d^2/(d+\delta\omega)^2$
Triângulo equilátero	$2,3/(d+\delta\omega)^2$	$(d-0,73\delta\omega)^2/(d+\delta\omega)^2$
Diamante	$1,15/(d+\delta\omega)^2$	$(d-0,15\delta\omega)^2/(d+\delta\omega)^2$
Hexágono	$0,38/(d+\delta\omega)^2$	$(d-0,42\delta\omega)^2/(d+\delta\omega)^2$

Fonte: HERNÁNDEZ; CORREA, 1999

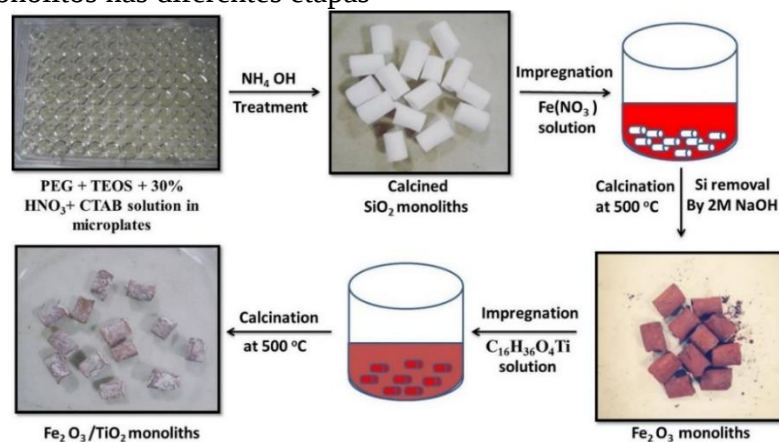
O valor de diâmetro hidráulico (D_h) e da área de superfície geométrica pela unidade de volume (σ) correlacionam-se com $\delta\omega$ e ε pelas equações abaixo (HERNÁNDEZ; CORREA, 1999).

$$D_h = \frac{(dw.e)^{1/2}}{(1-e)^{1/2}} \quad (6)$$

$$s = \frac{4(e^{1/2}-e)}{dw} \quad (7)$$

Singh e seus colaboradores (2019) desenvolveram um novo catalisador monolítico magnético de $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ por metodologia de nanocastagem, tal material exibiu um bom desempenho foto-Fenton em pH ácido, indicando que os monólitos revestidos com fotocatalisadores podem ser empregados em processos oxidativos avançados. Ao utilizar radiação com luz UV foi possível degradar o corante remazol vermelho brilhante-X3BS e pesticida Fiproni, que seguiram cinética de primeira ordem. A Figura 11 mostra a metodologia e aspecto visual dos monólitos (SINGH *et al.*, 2019).

Figura 11 – Esquema simplificado da metodologia utilizada na síntese e aspecto visual dos monólitos nas diferentes etapas



Fonte: SINGH *et al.*, (2019)

2.7 CINÉTICA

A cinética de degradação de inúmeros compostos orgânicos pode ser representada pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. A Equação 8 revela um mecanismo de reação no qual se observa um pré-equilíbrio adsorptivo e uma reação superficial morosamente (TEIXEIRA; JARDIM, 2004).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1+K.C} \quad (8)$$

Sabendo que: C corresponde a concentração do corante, k e K estão associados às constantes cinéticas, dC corresponde a variação da concentração do corante e dt é a variação do tempo.

Simplificando este modelo pode ser encontrada uma equação cinética de pseudoprimeira ordem. As reações de primeira ordem são caracterizadas por apresentar velocidade da reação proporcional em termos de concentração de um reagente (LEVENSPIEL, 1999).

A reação geral pode ser descrita pela Equação 9.



A descrição da lei da velocidade de primeira ordem é dada pelas Equações 10 e 11.

$$\frac{-d[R]}{dt} = k [R] \quad (10)$$

$$\frac{d[R]}{[R]} = -k. dt \quad (11)$$

Realizando a integração de ambos os lados da igualdade é obtida a Equação 12:

$$\ln \left[\frac{[R]}{[R]_0} \right] = -k. t \quad (12)$$

Onde, $[R]_0$ representa a concentração inicial no tempo $t=0$.

Os eventos de fotodegradação se relacionam com o modelo cinético determinados em termos de Langmuir-Hinshelwood para reações de pseudo primeira ordem (WANG *et al.*, 2014).

$$\ln \left[\frac{[R]}{[R]_0} \right] = -k. K. t = -k_{ap}. t \quad (13)$$

Indicando que R representa a concentração do corante AM (mg.L^{-1}), R_0 representa a concentração inicial do AM (mg.L^{-1}), t indica o tempo de exposição dos microrreatores à luz irradiada pelo simulador, k representa a constante da taxa de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}$), K indica o coeficiente de adsorção ($\text{mg}^{-1}.\text{L}$) e $k_{ap} = (k')$ representa a constante de taxa aparente (min^{-1}). Enquanto a inclinação da reta será representada pela k_{ap} (min^{-1}).

3 METODOLOGIA

Nessa seção estão descritos equipamentos e materiais necessários para execução desta pesquisa, como também as metodologias aplicadas na: síntese e caracterização de nanotubos de TiO_2 , síntese das estruturas metalorgânicas, deposição das MOFs na matriz nanotubular, construção de microrreatores e, por fim, testes fotocatalíticos.

Os procedimentos citados foram desenvolvidos nos laboratórios de Nanotecnologia do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), como também no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM): Laboratório de Materiais para Energia e Meio Ambiente (LAMEM) e no Laboratório de Desenvolvimento de Nanoestruturas (LADEN).

3.1 SÍNTESE DAS MATRIZES NANOTUBULARES DE TiO_2

O processo de formação de nanotubos de TiO_2 foi obtido a partir do processo anodização das lâminas de Ti por meio da oxidação anódica, usando uma célula eletroquímica constituída de uma placa de cobre como cátodo e uma lâmina de titânio como ânodo. O procedimento de higienização dos eletrodos e anodização estão descritos a seguir.

3.1.1 Limpeza dos eletrodos

Uma folha de titânio ASTM grau #2 (0,1mm de espessura e 99,98% de pureza) foi cortada nas dimensões de trabalho dependendo da etapa da pesquisa, certificando-se as dimensões antes da construção do monólito e ao construir o mesmo. Lavaram-se as placas com acetona a fim de retirar qualquer resíduo de gordura e, em seguida, com água destilada. Posteriormente, as mesmas foram colocadas num béquer com Extran MA alcalino 10% em um volume até cobri-las e levadas para o banho ultrassônico por 10 min. Finalmente as placas foram lavadas com água destilada para retirada do Extran residual, tornando por mais 10 min para o banho somente com água destilada (OMIDVAR *et al.*, 2011). Então, depois destes processos as placas foram secas naturalmente ou com ajuda de secador, até que estivessem aptas para anodização.

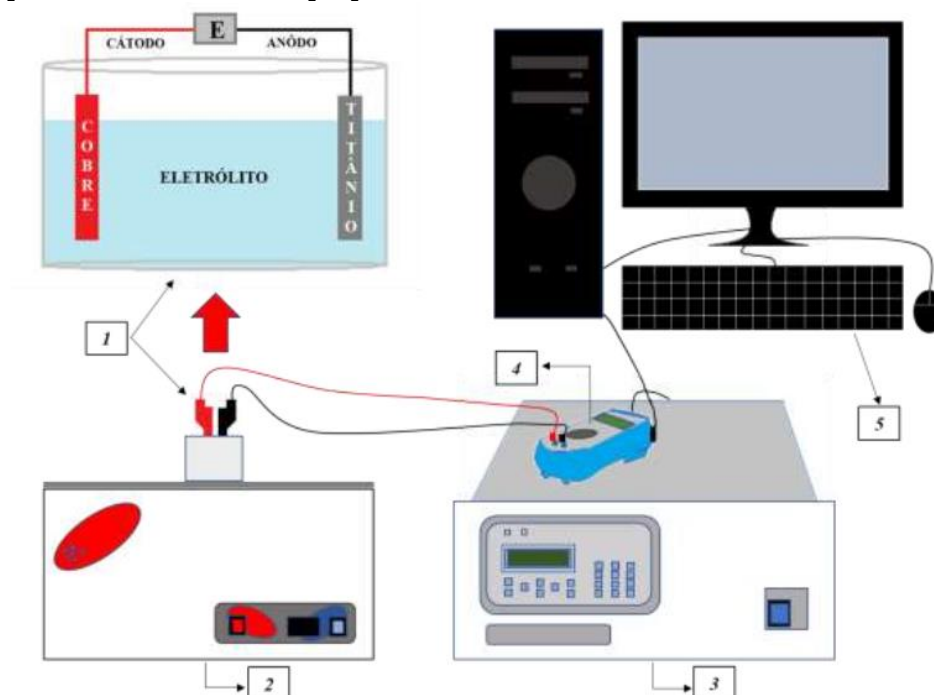
A limpeza do eletrodo de cobre foi realizada primeiramente com o polimento da placa com auxílio de lã de aço para remoção de camadas de óxidos depositadas e lavagem com água destilada; por fim, o eletrodo foi seco e pôde ser usado. Vale

ressaltar que, entre uma anodização e outra, a placa de cobre foi lixada e lavada com água destilada.

3.1.2 Anodização para obtenção dos nanotubos de TiO_2

Na Figura 12 pode ser verificada a representação gráfica do aparato usado na anodização.

Figura 12 - Representação gráfica de anodização da placa de titânio. (1) célula eletroquímica, (2) banho de ultrassom, (3) fonte de tensão, (4) multímetro (Minipa) e (5) computador com software apropriado



Fonte: SANTOS (2018)

As anodizações foram realizadas utilizando: folha de titânio ASTM grau #2 (0,1mm de espessura e 99,98% de pureza), fluoreto de amônio (NH_4F) (Vetec, 98%); etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (Neon, 99,9%) e água destilada com pH 6. Água destilada foi utilizada no preparo de todas as soluções e na lavagem de todas as vidrarias.

A solução descrita a seguir foi usada em, no máximo, duas anodizações. O eletrólito foi preparado partindo de 0,7g de fluoreto de amônio solubilizados em 10 mL de água destilada, acrescentando-se aos poucos 80 mL de etilenoglicol. Esta solução permaneceu sob agitação magnética durante 20 min.

Os parâmetros de corrente e tensão empregados nas anodizações foram adaptações do trabalho de Moya (2016). Os valores estão dispostos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros de síntese da anodização

Tensão	30V
Corrente	2,0 A
Rampa de subida	5 s
Rampa de descida	2 s
Tempo de anodização	30 min

Fonte: Autoria própria

Sabendo que após a anodização os nanotubos formados estavam amorfos foi indispensável que as amostras passassem por um tratamento térmico. Usou-se para tal um forno mufla em uma temperatura de 400°C por 3h, com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, objetivando cristalizar os nanotubos na fase anatase.

3.2 SÍNTESE DAS ESTRUTURAS METALORGÂNICAS (MOFS)

A rota de síntese usada para sintetizar ambas as MOFs foi por método solvotérmico. Essas reações foram realizadas em reatores, na maioria das vezes feitos de teflon e aço inoxidável, que foram inseridos em uma autoclave com controle de temperatura (FÁVARO, 2016).

Nas sínteses observadas nesta pesquisa foram usados: metanol e N,N-dimetilformamida (DMF) (99,8 %, Êxodo Científica); álcool etílico (99,5%, Êxodo Científica); ácido tereftálico (1,4-H₂BDC) e ácido 2-aminotereftálico (2-NH₂-1,4-H₂BDC) (98% e 99%, respectivamente, ambos Sigma-Aldrich); butóxido de titânio (97%, Sigma-Aldrich); cloreto férrico hexa-hidratado (FeCl₃.6H₂O) (97%, Dinâmica).

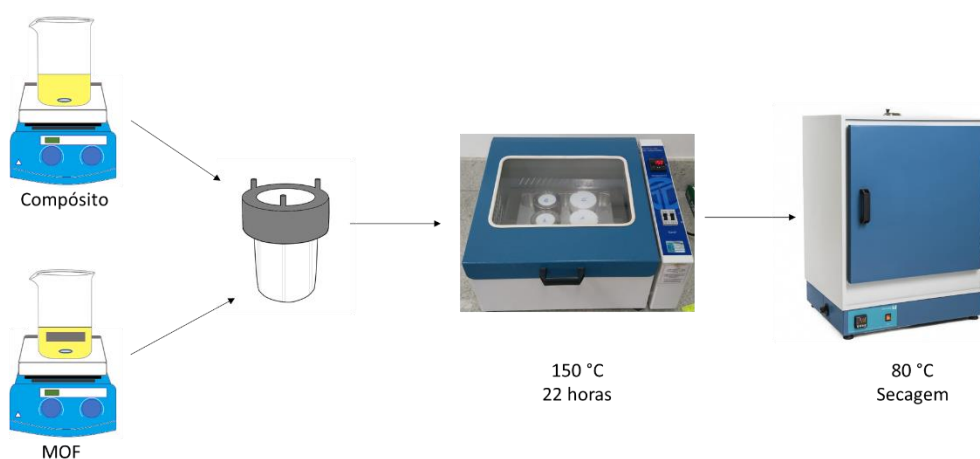
3.2.1 MOFs de titânio

As sínteses foram realizadas seguindo alguns parâmetros de síntese de um trabalho anterior do grupo de pesquisa SupraMmat (MOREIRA, 2017).

A Figura 13 exhibe o procedimento usado na síntese de MIL-125-NH₂ (Ti), denominação dada a esta MOF que usa ácido aminotereftálico como ligante. Onde 3 mmol de ácido aminotereftálico foram adicionados em uma solução contendo a mistura de solventes (10 mL de DMF e 10 mL de metanol). Tal mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos e transferida para um reator de teflon, neste momento foi

adicionado 0,5 mL de butóxido de titânio ($\text{Ti}(\text{BuO})_4$) com rápido fechamento da tampa após este momento. O $\text{Ti}(\text{BuO})_4$ foi manipulado com uma seringa para evitar o seu contato com a umidade. Logo após o fechamento do reator, a autoclave (Tecnal Equipamentos Laboratórios, modelo TE-016-100) operou por volta de 150 °C por 22 horas. Após o período de reação, o reator foi retirado e resfriado a temperatura ambiente. O produto da reação foi centrifugado e lavado alternadamente com DMF e metanol, duas vezes cada solvente; por fim, o sólido resultante foi seco à 80 °C em estufa. A síntese do compósito aconteceu similarmente, a chapa previamente anodizada e tratada termicamente era introduzida na síntese durante a agitação da mistura do solvente com o ligante. O decorrer da síntese foi o mesmo.

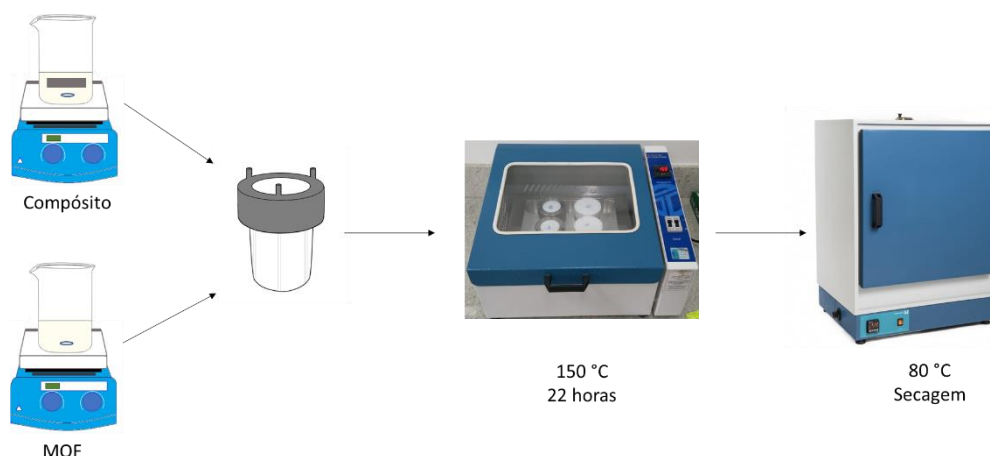
Figura 13 – Esquema de síntese somente da MIL-125-NH₂ (Ti), como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

Um procedimento bastante similar foi realizado na síntese de MIL-125 (Ti), nome dado a esta MOF que usa ácido aminotereftálico como ligante. No entanto, 3 mmol de ácido tereftálico foram adicionados em uma solução contendo a mistura de solventes. O mesmo procedimento, tempo e equipamentos usados na MIL-125-NH₂ (Ti), como também volumes de solvente e precursor metálico de titânio foram do mesmo modo usados nesta síntese. A síntese do compósito aconteceu similarmente, a chapa previamente anodizada e tratada termicamente era introduzida na síntese durante a agitação da mistura de solvente e ligante; o decorrer da síntese foi o mesmo. A Figura 14 esquematiza a síntese da MIL-125 (Ti).

Figura 14 – Esquema de síntese somente da MIL-125 (Ti), como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

3.2.2 MOFs de ferro

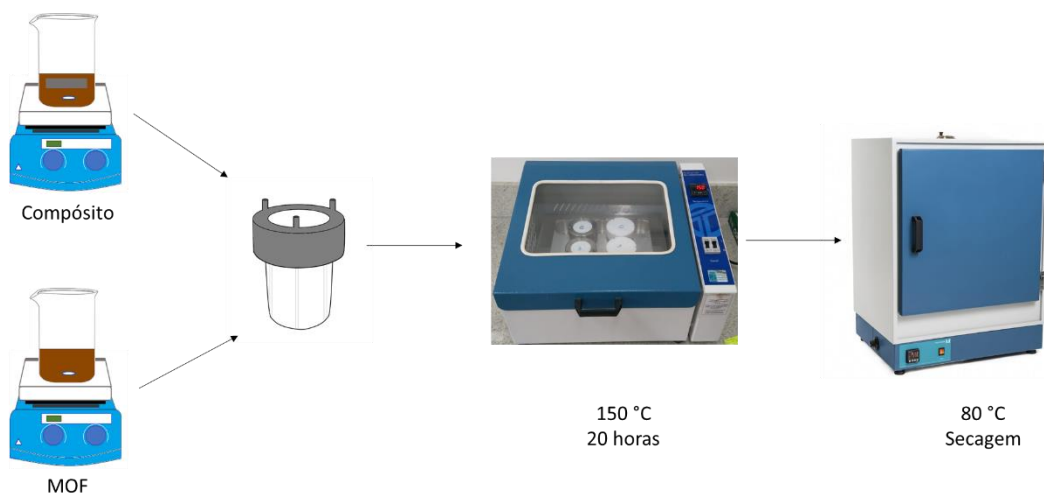
A síntese das MOFs de ferro foi adaptada de Mei e colaboradores (2018). A Figura 15 exibe o procedimento usado na síntese de MIL-53-NH₂ (Fe), denominação dada a esta MOF que usa ácido aminotereftálico como ligante. Onde 0,75 mmol de ácido aminotereftálico foram adicionados ao solvente (20 mL de DMF), mantendo-se sob agitação por 30 min, além de 0,5 mmol do cloreto férrico hexa-hidratado (precursor metálico) foi adicionado. Agitou-se por mais 30 min e só então a mistura foi transferida para um reator de teflon. O reator foi mantido a 150 °C por 20 h em autoclave. Após o tempo de reação, o reator foi retirado e resfriado a temperatura ambiente. O produto da reação foi centrifugado e lavado alternadamente com água destilada e etanol, duas vezes cada solvente; por fim, o sólido resultante foi seco à 80 °C em estufa.

Um procedimento bastante similar foi feito na síntese de MIL-53 (Fe). No entanto, 0,75 mmol de ácido tereftálico foram adicionados ao DMF. O mesmo procedimento, tempo e equipamentos usados na MIL-53-NH₂ (Fe), como também volumes de solvente e precursor metálico de ferro foram do mesmo modo usados nesta síntese.

A síntese dos compósitos de ferro aconteceu similarmente, a chapa previamente anodizada e tratada termicamente era introduzida durante a agitação do solvente e o ligante. O valor de precursor metálico foi 0,25 mmol, enquanto 0,375 mmol para os ligantes, tanto na MIL-53-NH₂ (Fe) quanto MIL-53 (Fe).

Os produtos das sínteses foram armazenados e caracterizados.

Figura 15 – Esquema de síntese somente das MOFs, como também do compósito da mesma MOF com a matriz nanotubular de TiO₂.



Fonte: Autoria própria.

3.3 ANÁLISE DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

Estudos para avaliar o desempenho fotocatalítico foram realizados nos compósitos sintetizados frente à fotodegradação do corante AM. A solução de corante utilizada nessas fotodegradações tinha concentração de 15 mg.L⁻¹, um volume útil de 100 mL da mesma foi empregado nas fotodegradações.

A irradiação empregada neste trabalho contou com o uso de simulador solar da marca Newport com lâmpada de xenônio de 300W. Nos ensaios empregou-se uma irradiância de 1 sol (100 mW.cm⁻²) devidamente calibrado por um luxímetro modelo MRU-201 (marca Instrutherm). Na saída da radiação do simulador foi acoplado um filtro AM 1.5 Global, a fim de refinar o espectro da luz irradiada para se assemelhar ao espectro da radiação solar.

Nos sistemas fotocatalíticos a seguir observam-se diferentes etapas para interpretação e avaliação da atividade do catalisador. Os estudos preliminares foram realizados em reator batelada e, após considerar o catalisador com melhor performance, um outro reator de fluxo contínuo.

3.3.1 Fotólise

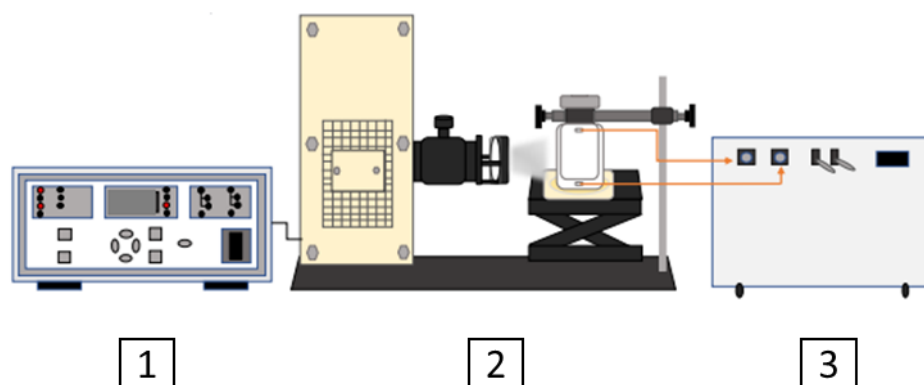
A fotólise foi realizada com a finalidade de avaliar a influência da luz solar simulada sem o emprego do catalisador, ou seja, observou-se quanto seria fotodegradado somente

com a ação da luz. Para isto, usou-se o reator contínuo de trabalho com a solução de AM na concentração de 15 mg.L^{-1} e todos os demais parâmetros da irradiação foram usados da mesma forma que na fotodegradação.

3.3.2 Estudos preliminares: reator em batelada

O sistema para reação utilizado nesta etapa do trabalho era 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 100 mL de volume útil para solução. Para resfriamento do sistema, um *chiller* foi acoplado ao reator. A Figura 16 esquematiza o sistema montado.

Figura 16 – Representação esquemática do sistema usado nos estudos preliminares. (1) fonte, (2) irradiação artificial por lâmpada de xenônio, reator de quartzo encamisado com agitação magnética, (3) *chiller*.



Fonte: Adaptado de SANTOS (2018)

Durante a reação, a solução foi agitada continuamente com uma barra magnética durante 30 min no escuro para alcançar o equilíbrio de adsorção. A degradação fotocatalítica do corante foi processada irradiando o sistema com uma lâmpada de xenônio já citada e uso do filtro 1.5 AM. Em diferentes intervalos de tempo, alíquotas foram retiradas e analisadas por espectrofotometria UV-Vis. A eficiência da degradação foi determinada observando os gráficos de varredura de cada alíquota pelo tempo decorrido, depois observar os valores de concentração final (C) e inicial (C_0) da solução de corantes nos picos característicos e dividi-las.

Para compreender qual seria o melhor compósito para a atividade de fotocatalise foram realizados testes preliminares utilizando as matrizes nanotubulares com MOFs,

tais amostras foram denominadas como: compósito MIL-53-NH₂ (Fe), ou seja, NT TiO₂ e MIL-53-NH₂ (Fe); compósito MIL-53 (Fe), ou seja, NT TiO₂ e MIL-53 (Fe); compósito MIL-125-NH₂ (Ti), ou seja, NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti); compósito MIL-125 (Ti), também entendido como NT TiO₂ e MIL-125 (Ti). Tais compósitos apresentaram dimensões 2,0 x 2,0 cm de placa e 0,005g aproximadamente de MOF aderida. Nesta etapa do trabalho foram feitos testes de degradação com os compósitos cujas chapas tem a dimensão indicada anteriormente, como também a degradação do corante empregando somente 0,005g das MOFs, denominadas: MIL-53-NH₂ (Fe), MIL-53 (Fe), MIL-125-NH₂ (Ti), MIL-125 (Ti)) (OVEISE *et al.*, 2018).

3.3.3 Reator contínuo

Objetivando o aumento da área de superfície em contato com a solução realizou-se a construção de reator de microcanais com as placas de TiO₂ e posterior síntese de MOF na superfície dos mesmos. A síntese da estrutura metalorgânica mais eficiente nas fotodegradações em reator em batelada foi efetuada diretamente no reator microcanais.

3.4 CONSTRUÇÃO DE REATORES MICROCANAIS

O monólito é formado por duas chapas (uma lisa e outra ondulada) enroladas. Para a construção do monólito, duas chapas de titânio foram cortadas nas dimensões: 2,0 x 10,0 cm (lisa) e 2,0 x 15,0 cm (ondulada). As chapas foram higienizadas como citado anteriormente e após a secagem a chapa de maior dimensão inicial foi deformadas a fim de obter os canais longitudinais. Os canais foram criados por uma calandra manual. Vale salientar que ao final da anodização e conformação da chapa, ambas apresentaram comprimento final de 8,0 cm.

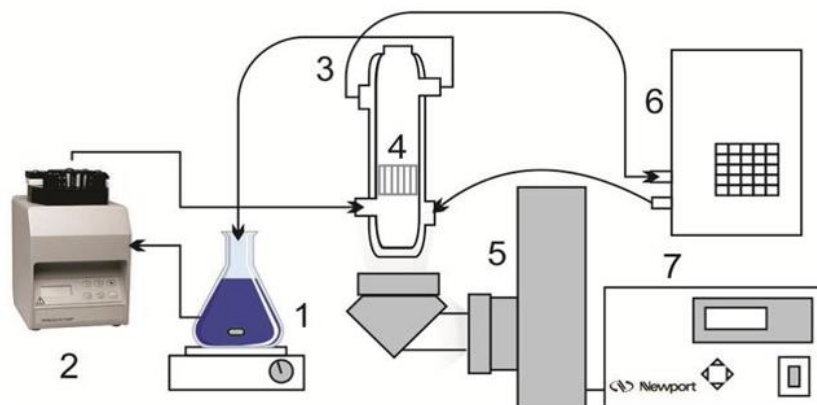
Após a conformação da chapa foi realizada a anodização e tratamento térmico de ambas (lisa e ondulada), aplicando os mesmos parâmetros citados anteriormente. Em seguida, a estrutura metalorgânica mais eficaz observada no uso de reator em batelada foi sintetizada diretamente no monólito. Estas chapas foram colocadas no reator de síntese e após o período de reação também já citado, foram lavadas e secas em estufa. Finalmente, as chapas foram enroladas e estavam aptas para realizar fotodegradações.

3.4.1 Fotodegradações empregando os monólitos

O sistema fotocatalítico foi composto de: bomba peristáltica modelo Minipuls (marca Gilson), reservatório de reciclo, simulador solar (marca Newport com lâmpada e fonte

de alimentação de Xe) e um reator contínuo encamisado de vidro, contendo janela de quartzo (local que a luz era incidida). O reator apresenta capacidade de 50 mL e foi usado com *chiller* para refrigeração do sistema. A Figura 17 esclarece o sistema em questão.

Figura 17 – Sistema fotoquímico com reator contínuo com recirculação. 1- reservatório para recirculação, 2- bomba peristáltica, 3- reator contínuo, 4- monólito, 5- local da lâmpada do simulador solar, 6- *chiller*, 7- fonte do simulador.



Fonte: PAIVA (2016)

Durante a reação, a solução foi agitada continuamente com uma barra magnética e o período de adsorção foi analisado. O estudo do tempo de adsorção para o monólito foi observado a partir da retirada de alíquotas a cada 30 min até 540 min e posterior avaliação da concentração por espectrofotometria de UV-Vis. A degradação fotocatalítica do corante foi processada irradiando o sistema com uma lâmpada de xenônio já citada e uso do filtro 1.5 AM. A eficiência da degradação foi determinada observando os gráficos de varredura de cada alíquota pelo tempo decorrido, depois foram determinados os valores da razão da concentração final (C) e inicial (C_0) da solução de corantes nos picos característicos.

3.5 FITOTOXICIDADE

A solução fotodegradada foi submetida ao teste de fitotoxicidade. Este teste auxilia na avaliação dos efeitos biológicos provocado pela presença de substâncias tóxicas e se mostra vantajoso no acompanhamento de estratégias de alerta antecipada da toxicidade (KENDALL *et al.*, 2001).

Nesta metodologia, o teste foi realizado com sementes de alface (*Lactuca Sativa*), tal planta se mostra sensível ao estresse do ambiente e facilmente manipulável. Este teste foi adaptado dos procedimentos relatados por Young e colaboradores (2012) e Santana e parceiros (2019). As sementes foram submetidas as soluções tratadas pelo mecanismo proposto neste trabalho e antes do tratamento. Sendo assim, 10 sementes foram acomodadas em placas de Petri revestidas com papel de filtro e adicionou-se 2 mL de solução. As soluções de azul de metileno degradadas foram diluídas e as concentrações variaram de 25%, 50%, 70% e 100% (v/v); o controle positivo utilizado foi solução de ácido bórico 3% e como controle negativo, água destilada. A solução não degradada não sofreu diluição.

Todos os ensaios de fitotoxicidade foram executados em triplicata e o período de incubação das sementes foi de 120h a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ sem exposição à luz. Ao final deste tempo foram verificadas quantas sementes germinaram, ou seja, cujas sementes apresentaram aparência visível da radícula, e nestas a avaliação do alongamento radicular. Dessa forma, índice de germinação (IG) e taxa de crescimento relativo (TCR) foram computados conforme as Equações 14 e 15.

$$\text{TCR} = \frac{\text{CTR}}{\text{CRC}} \quad (14)$$

$$\text{IG (\%)} = \frac{\text{CTR} \times \text{NSG} \times 100}{\text{CRC} \times \text{NSC}} \quad (15)$$

Onde CTR designa o comprimento total da raiz da amostra, CRC é o comprimento da radícula no controle negativo, NSG associa-se ao número de sementes germinadas na amostra e finalmente, NSC, número de sementes nascidas no controle negativo.

3.6 CARACTERIZAÇÕES DOS FOTOCATALISADORES

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 $K\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) na faixa de $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ com passo de $0,02^\circ$ e com uma velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo para obtenção dos difratogramas. O programa Search Match contribuiu na identificação das fases e as fichas cristalográficas utilizadas foram provenientes dos bancos de dados CSD e COD.

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 1cm 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.

Uma outra caracterização usada foi o infravermelho com transformada de Furrier (FTIR), localizado no Laboratório de Caracterizações. Empregaram-se as técnicas de reflexão total atenuada (ATR) e pastilhas de KBr. Nas amostras com KBr a resolução foi de 4 cm^{-1} e foram obtidas 16 varreduras, na faixa de $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$. Para as amostras realizadas por ATR foi empregado cristal de diamante e demais parâmetros iguais aqueles vistos em KBr. Foi possível observar nos espectros as posições e intensidades relativas das amostras, com este auxílio confirmar se a síntese das estruturas metalorgânicas de interesse foi eficiente.

A espectroscopia Raman deu indícios da composição das amostras por meio da interação da luz com a matéria nos processos de difusão da luz, princípio que baseia a técnica. 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 microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para observar a morfologia e coletar informações dos elementos químicos presentes na amostra. As micrografias apresentaram aparência tridimensional, consequência da elevada profundidade de campo. A técnica foi realizada no CETENE, no microscópio da marca FEI modelo Quanta 200 FEG de 30 kV.

O potencial zeta foi mensurado por meio de dispersão aquosa da amostra usando o equipamento Litesizer 500 2019 Anton Paar disponível no CETENE. A análise no potencial zeta revelou detalhes sobre a carga elétrica na interface de determinada partícula e isto é de suma importância para materiais usados em reações de superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção estão presentes os resultados das caracterizações dos fotocatalisadores, como também as respostas obtidas nas avaliações de degradação da solução de corante.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FOTOCATALISADORES

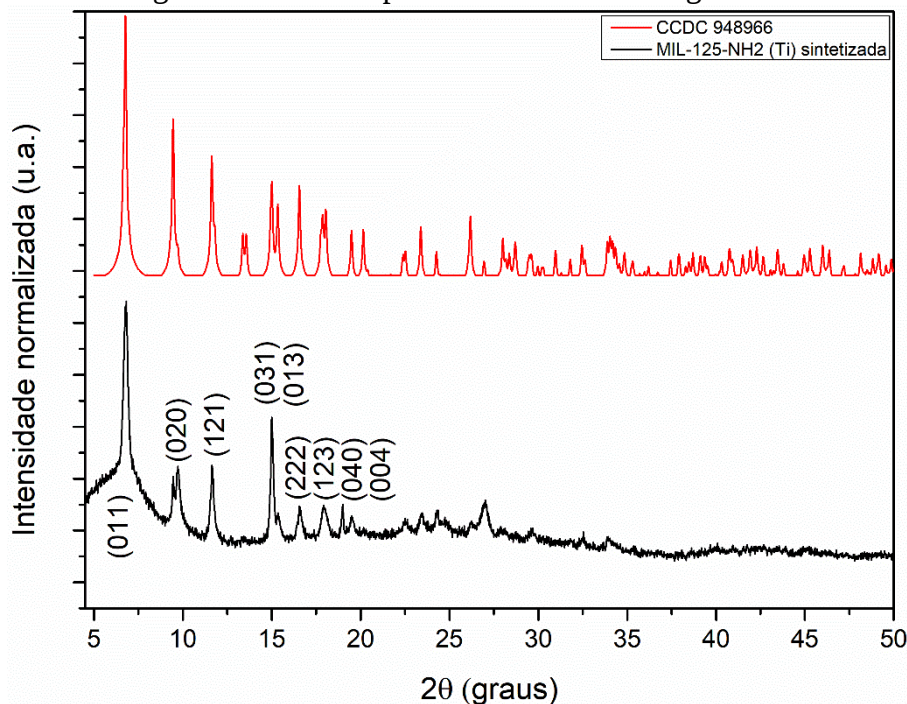
A amostra denominada MIL-125-NH₂ (Ti) foi obtida na forma de um pó fino de coloração amarela; o compósito denominado NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti) resultou numa chapa cuja superfície apresentou coloração levemente amarelada com pequenos aglomerados na superfície do material. Já a amostra denominada MIL-125 (Ti) foi obtida como um pó de coloração branca; o compósito denominado NT TiO₂ e MIL-125 (Ti) resultou numa chapa cuja superfície apresentou coloração levemente branca e pequenos acúmulos de pó fino em alguns pontos da mesma. E, finalmente, a amostra denominada MIL-53-NH₂ (Fe) foi obtida como um pó de coloração marrom terrosa; o compósito denominado NT TiO₂ e MIL-53-NH₂ (Fe) resultou numa chapa cuja superfície apresentou coloração levemente marrom e pequenos aglomerados na superfície da chapa.

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X objetivou identificar de forma qualitativa as fases cristalinas e composições das amostras que formaram o fotocatalisador incluindo também as fases das MOFs estudadas.

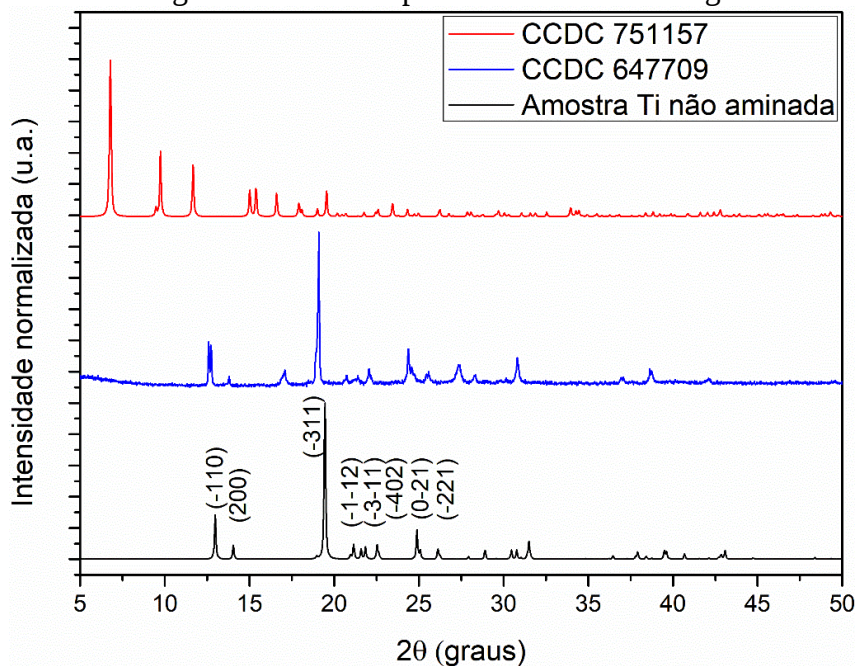
As amostras sintetizadas foram sempre comparadas com seus respectivos padrões simulados a partir de dados da *Crystallographic Information File* (CIF) presentes no *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC). Os parâmetros observados em tal técnica foram essenciais para esclarecer a atividade fotocatalítica do material.

O difratograma presente na Figura 18 refere-se somente a MIL-125-NH₂ (Ti) de interesse principal na aplicação apresentada neste trabalho.

Figura 18 – Difratoograma de raios-X para a estrutura metalorgânica MIL-125-NH₂ (Ti)

Fonte: Autoria própria.

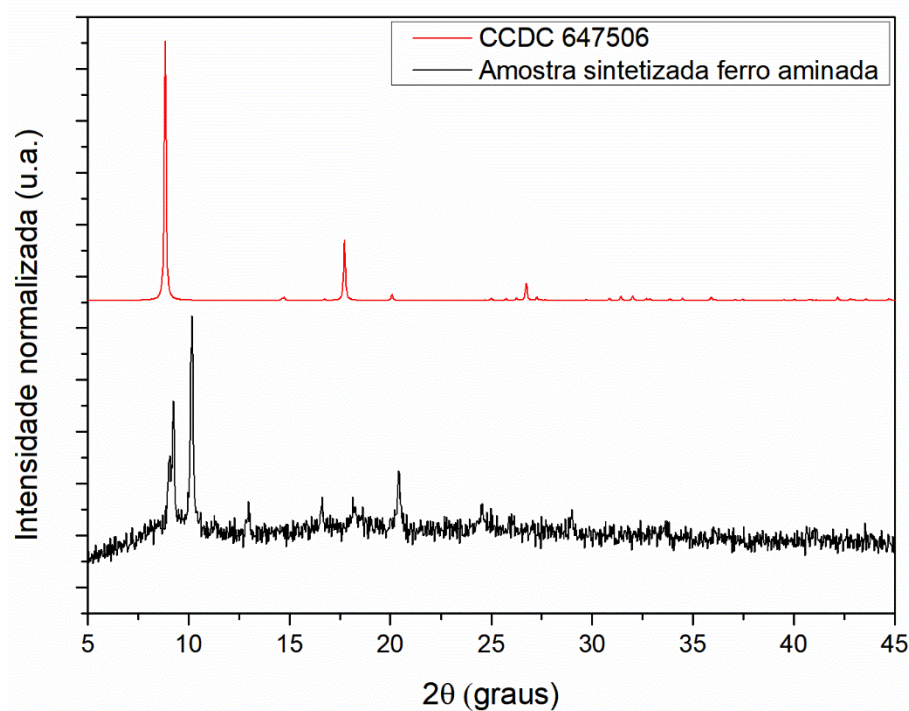
Os picos de difração observados na Figura 18 quando comparados com o padrão de difração (CCDC 948966) são bem similares, provando que houve uma formação bem sucedida da MOF desejada. Os picos em $2\theta = 6,80^\circ, 9,44^\circ, 11,59^\circ, 15,08^\circ, 15,34^\circ, 16,53^\circ, 17,98^\circ, 18,96^\circ, 19,57^\circ$ corroboram com os resultados observados nos trabalhos de Smalley *et al.*, (2013) e Oveisi, Asli, Mahmoodi (2018).

Figura 19 – Difratoograma de raios-X para a estrutura metalorgânica MIL-125 (Ti)

Fonte: Autoria própria.

Comparando os difratogramas presentes na Figura 19 percebe-se que não houve formação da MIL-125 (Ti) (CCDC751157). A fase identificada na amostra sintetizada refere-se ao sal orgânico $2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N})^+(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_2$ (conhecido como bis(dimetilamônio) tereftalato) de ficha CCDC 647709. Os picos em $2\theta = 12, 9^\circ, 14^\circ, 19,5^\circ, 21,1^\circ, 21,6^\circ, 21,9^\circ, 22,5^\circ, 22,9^\circ, 26,2^\circ$ e demais corroboram com essa afirmação. Nota-se que em comparação ao CCDC 647709 os picos estão levemente deslocados para direita associado ao deslocamento causado pelo goniômetro. A formação do sal ao invés da MOF pode ter sido causada pela solubilização incompleta do ligante nos solventes.

Figura 20 – Difratograma de raios-X para a estrutura metalorgânica MIL-53-NH₂ (Fe)



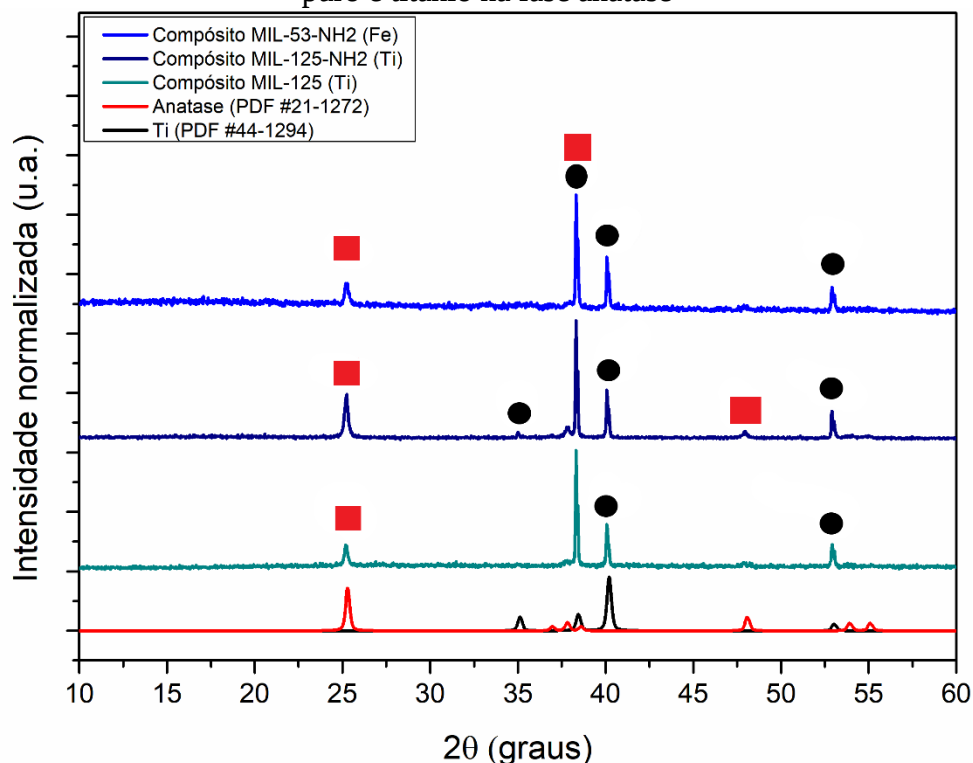
Fonte: Autoria própria.

Os difratogramas observados na Figura 20 confirmam que houve a obtenção do material de estrutura metalorgânica de ferro aminada denominada MIL-53-NH₂ (Fe) quando compara-se a amostra sintetizada com a ficha CCDC 647506 da MOF mencionada anteriormente, mas observa-se a presença de uma segunda fase. Quando visto em dados da literatura, trata-se da estrutura metalorgânica de ferro MIL-88 (2OH) de ficha CCDC 1485530. Os picos em $2\theta = 9,15^\circ, 10,18^\circ, 16,6^\circ, 18,1^\circ, 20,4^\circ$ são notados e são compatíveis com os presentes nas fichas. Verifica-se ainda picos da

amostra sintetizada deslocados levemente para direita associado ao deslocamento causado pelo goniômetro.

Na Figura 21, para os três difratogramas de compósitos: nanotubos de TiO_2 e MIL-125- NH_2 (Ti), nanotubos de TiO_2 e MIL-125 (Ti), como também nanotubos de TiO_2 e MIL-53- NH_2 (Fe), os picos de difração de titânio puro e dióxido de titânio na fase anatase são claramente demonstrados.

Figura 21 – Difratograma de raios -X para os compósitos em comparação com o titânio puro e titânio na fase anatase



Fonte: Autoria própria.

Formas geométricas foram usadas para identificação dessas fases; círculos pretos identificam o titânio metálico, já os quadrados em vermelho representam picos referentes a fase de TiO_2 anatase. As reflexões de Bragg nesses compósitos na região de 25° refere-se a um pico característico da fase anatase em $25,3^\circ$ (conforme PDF #21-1272), um outro pico característico com intensidade alta nos compósitos se concentrou na região de $38,3^\circ$ que provavelmente diz respeito a fase anatase em $38,6^\circ$. Já em $40,1^\circ$ nota-se um pico referente ao titânio puro confirmado pelo padrão PDF #44-1294 em $40,2^\circ$ e finalmente em $52,9^\circ$ observa-se mais um pico em todos os compósitos do titânio puro em 53° . Não foi possível notar picos característicos das MOFs. Os picos dessas MOFs provavelmente seriam menos intensos que estes observados (levando em consideração o grau de cristalinidade do titânio) e a baixa concentração das MOFs sobre

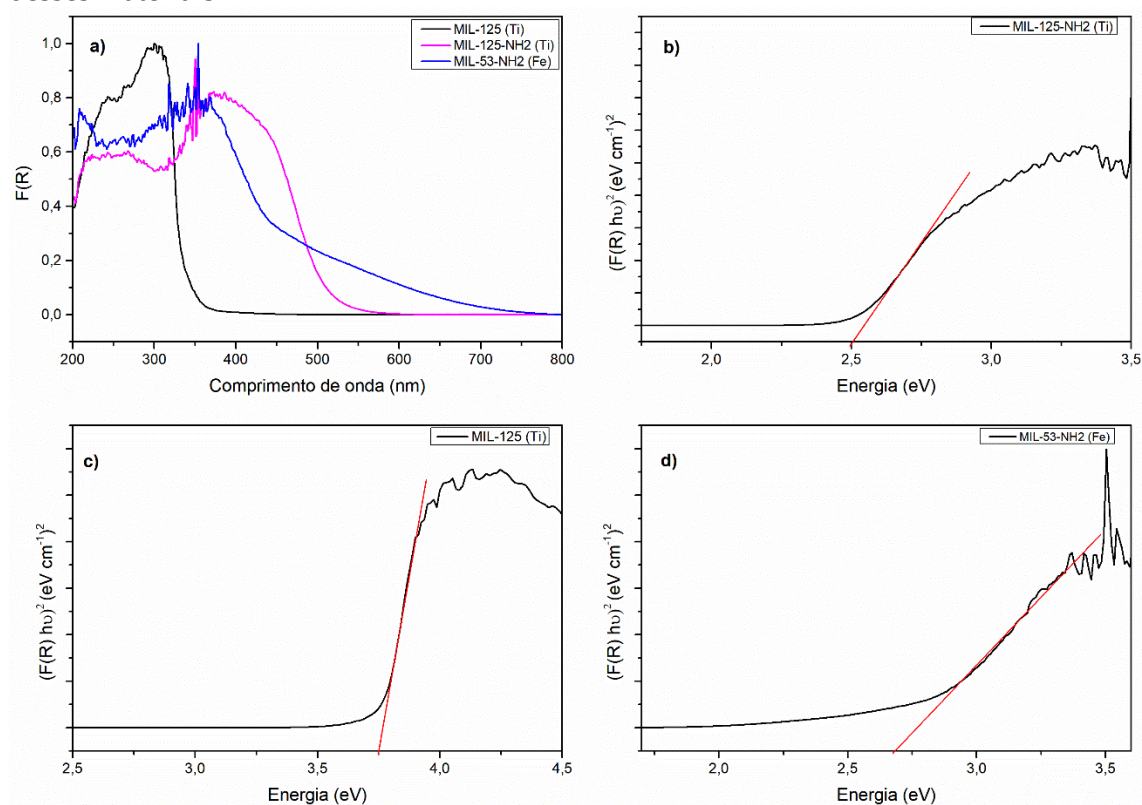
a matriz, mas por conta dos ruídos presentes nos difratogramas tais picos não puderam ser evidenciados.

4.1.2 Espectroscopia de reflectância difusa (DRS)

Em termos de caracterização óptica, os compósitos e cada componente isolado do mesmo foram investigados por meio do espectro de absorção característico, utilizando a técnica de reflectância difusa (DRS). As medidas de reflectância difusa (R%) podem ser expressas, por conversão do software do espectrofotômetro, em fator de resposta (F(R)).

Na Figura 22 observam-se os espectros F(R) em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) das estruturas metalorgânica sintetizadas, como também as curvas de cálculo aproximado do *band gap*.

Figura 22 – a) Espectro F(R) em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) das estruturas metalorgânica sintetizadas. b,c,d) Curvas de cálculo aproximado do *band gap* desses materiais



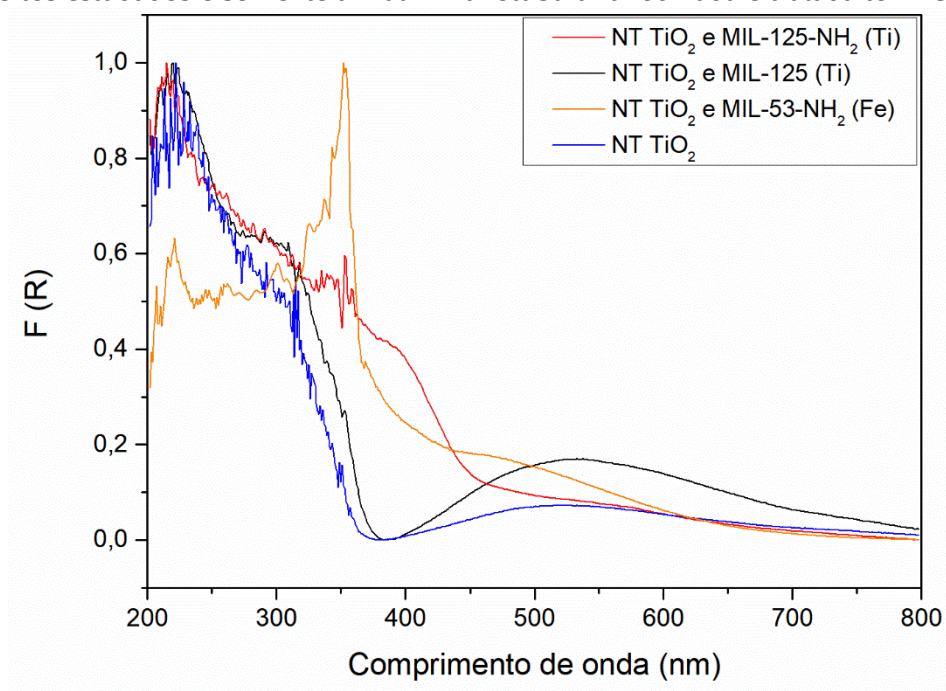
Fonte: Autoria própria.

Infere-se do gráfico a) da Figura 22 que as MOFs aminadas têm absorção na região do visível. Para a MIL-53-NH₂ (Fe), a absorção máxima foi em cerca de 353 nm que pode estar relacionada à transferência de carga metal-ligante do átomo de oxigênio do grupo carboxilato para Fe (III) (QU *et al.*, 2018). No que diz respeito as MOFs de titânio, MIL-125 e MIL125-NH₂, os picos de máxima absorção estão localizados em 300 e 385 nm, respectivamente.

O valor de *band gap* (E_g) teórico foi estimado baseado nos espectros de absorção de UV-Vis. Para as amostras MIL-125 (Ti) e MIL-125-NH₂ (Ti) (Figuras 22b) e 22c)), os valores de E_g teórico foram: 3,75 e 2,5 eV, respectivamente. O valor observado para MIL-125 (Ti) está de acordo com o que publicou Hendon e colaboradores (2013), como também Nguyen (2017), ambos obtiveram 3,6 eV para este mesmo material. Os pesquisadores Sohail *et al.*, (2018) e Song *et al.*, (2019) obtiveram 2,76 e 2,6 eV, respectivamente para a MIL-125-NH₂ (Ti); valores próximos ao que foi mensurado de 2,5 eV. Nota-se que o E_g teórico da MIL-53-NH₂ (Fe) (Figura 22d) foi de 2,67 eV, este valor está conforme observado nos estudos de Qu e colaboradores (2018). Estes pesquisadores destacam que a introdução do grupo amino (-NH₂) na estrutura metalorgânica de ferro amplia a sua absorção na faixa do visível e torna o E_g menor que o valor encontrado na MIL-53 (Fe).

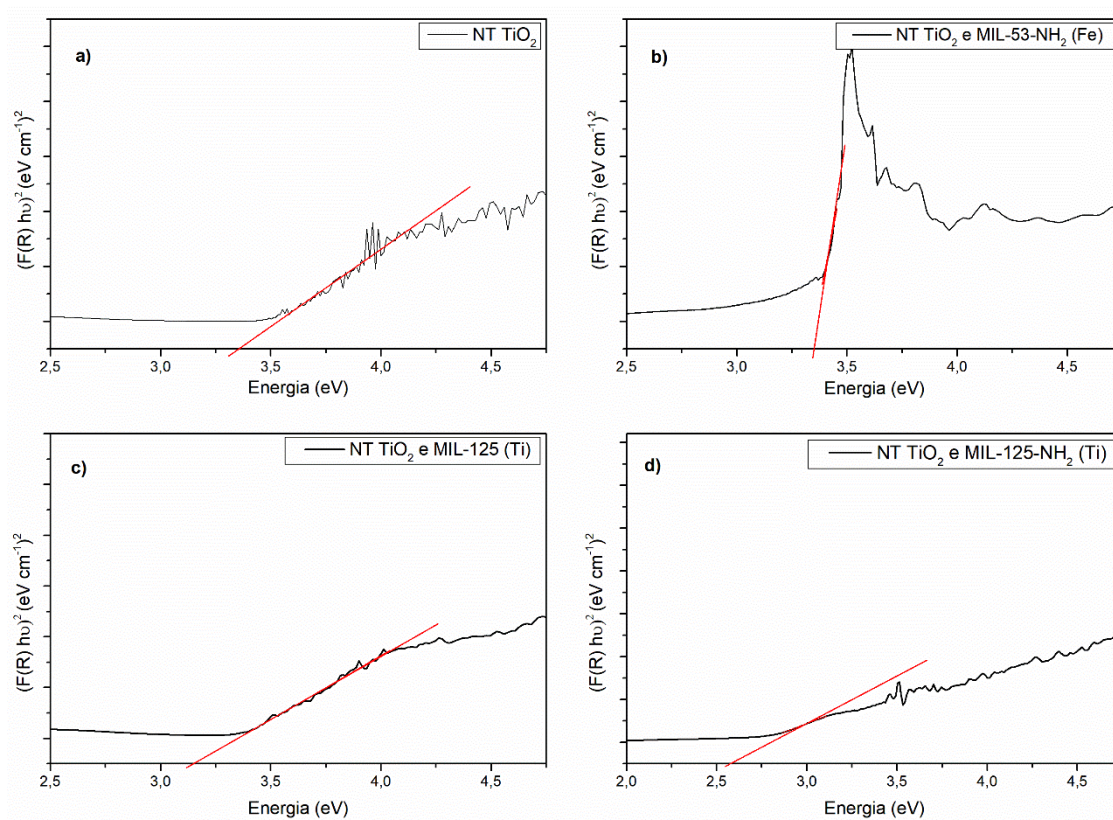
Analisando o gráfico da Figura 23 nota-se que os compósitos aminados têm absorção no início da região do visível. Para o compósito com a MIL-53-NH₂ (Fe), a absorção máxima foi em cerca de 353 nm. Já as MOFs de titânio, MIL-125 e MIL125-NH₂, os picos de máxima absorção estão localizados em 221 e 215 nm, respectivamente.

Figura 23 – Espectro $F(R)$ em relação ao comprimento de onda absorvido (λ) dos compósitos estudados e somente a matriz nanotubular anodizada e tratada termicamente



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – a,b,c,d) Curva de cálculo aproximado do *band gap* dos compósitos sintetizados



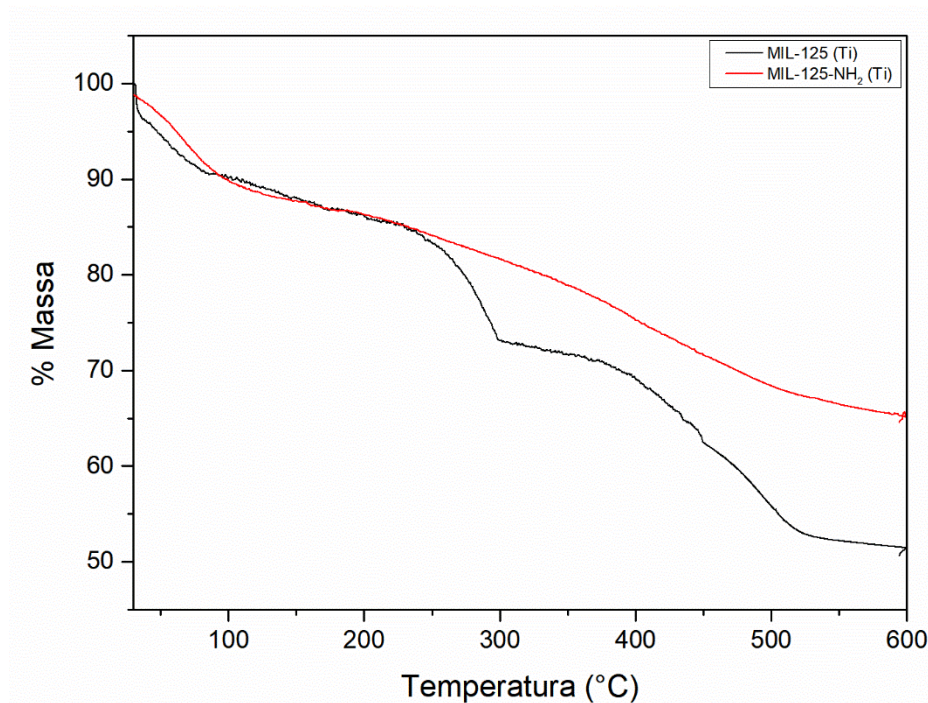
Fonte: Autoria própria.

O E_g teórico foi estimado baseado nos espectros de absorção de UV-Vis. Nota-se que o E_g teórico NT $\text{TiO}_2/\text{MIL-53-NH}_2$ (Fe) foi de 3,4 eV, não foram encontrados valores na literatura deste compósito para efeitos de comparação. Para as amostras NT $\text{TiO}_2/\text{MIL-125}$ (Ti) e NT $\text{TiO}_2/\text{MIL-125-NH}_2$ (Ti), os valores de E_g teórico foram: 3,3 e 2,7 eV, respectivamente. Os gráficos resultantes desta síntese de compósitos foi similar ao que foi evidenciado por Xue e colaboradores (2018) e neste trabalho, especificamente para a NT $\text{TiO}_2/\text{MIL-125-NH}_2$ (Ti), o valor de *band gap* de 2,6 eV foi calculado; valor muito próximo ao que foi calculado nesta dissertação.

4.1.3 Termogravimetria

Os termogramas das amostras MIL-125 (Ti) e MIL-125-NH₂ (Ti) estão dispostos na Figura 25 e o comportamento destes materiais produzidos foi analisado. A taxa de aquecimento empregada na análise foi de 5°C.min⁻¹ em atmosfera de oxigênio, tal valor de taxa foi usado para proporcionar a observação dos eventos que ocorrem no material com maior clareza.

Figura 25 – Termogramas das estruturas metalorgânica MIL-125 (Ti) e MIL-125-NH₂ (Ti)



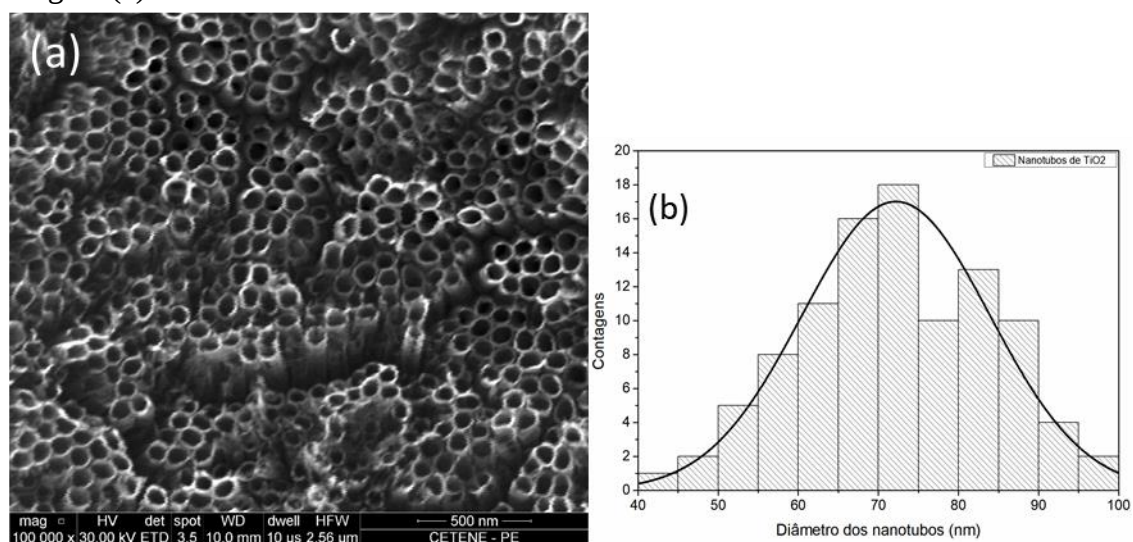
Fonte: Autoria própria.

Após examinar o termograma é possível verificar três eventos de perda de massa principais. O primeiro deles, em ambas as amostras, ocorre entre 30-100°C e provavelmente está ligado a perda de solvente dos poros, metanol e dimetilformamida (DMF). O segundo evento na amostra MIL-125 (Ti) na faixa de 100-280°C provavelmente se relaciona a perda de DMF coordenado na estrutura do sal formado, a temperatura mais alta correlaciona-se ao fato de que o solvente precisa de mais energia para a quebra da ligação. A amostra MIL-125-NH₂ (Ti) não exibe um segundo evento tão definido e aparenta ter DMF coordenada em sua estrutura. Desde o início há perda de massa grande, estas perdas são consecutivas e não há boa definição entre um processo e outro. Já o terceiro evento ocorre em uma temperatura alta entre 300-500°C e indica a deterioração do ligante orgânico e, assim, o colapso da estrutura. Os resultados estão de acordo com os trabalhos publicados anteriormente por Oveisi, Asli, Mahmoodi (2018).

4.1.4 Microscopia eletrônica de varredura

A disposição e morfologia dos nanotubos de TiO₂ podem ser observadas na Figura 26. Nesta micrografia observa-se, a vista superior dos nanotubos formados após tratamento térmico, boa formação com auto-organização e diâmetro com limites bem determinados.

Figura 26 – (a) Micrografia da chapa com os nanotubos de TiO₂ após tratamento térmico; (b) histograma da distribuição dos diâmetros dos nanotubos contados na imagem (a).

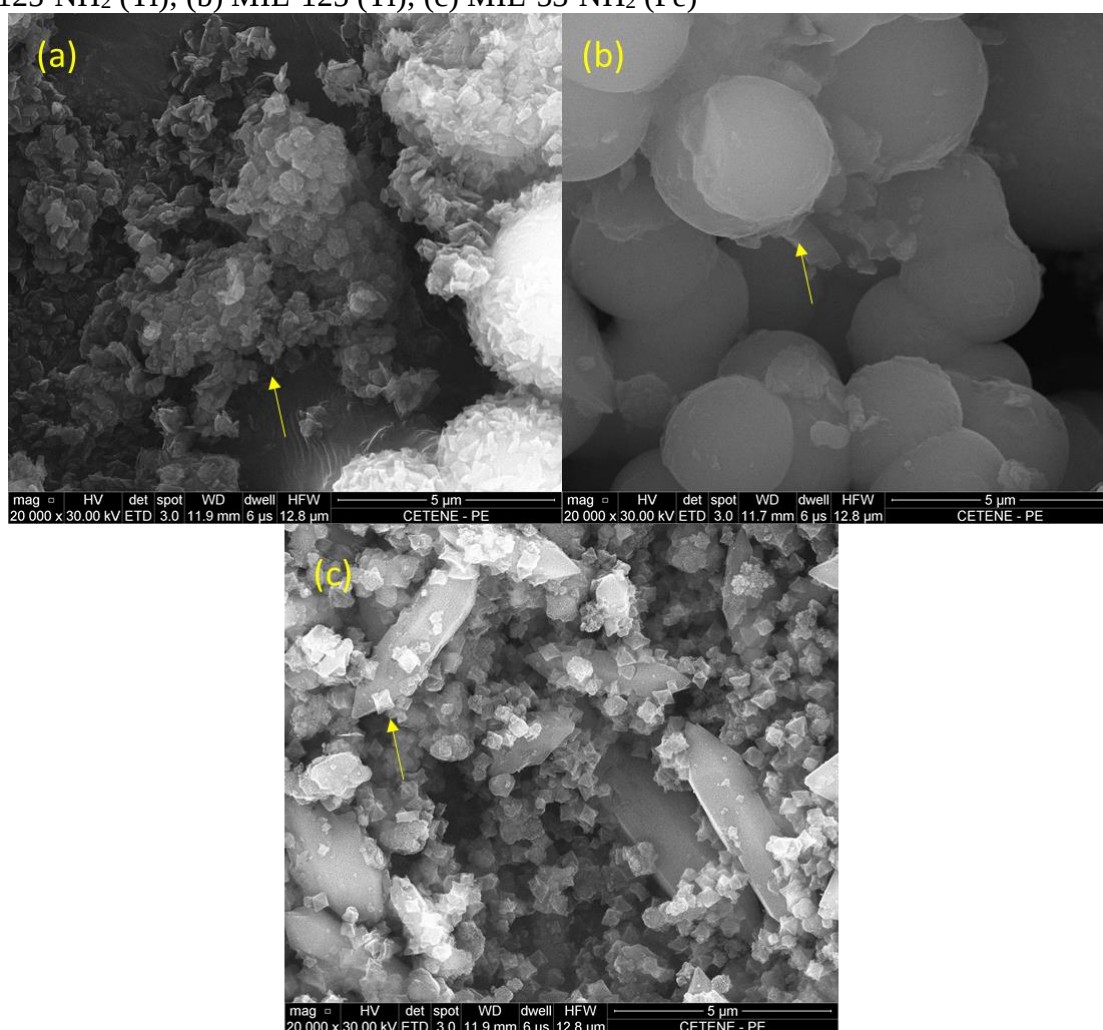


Fonte: Autoria própria.

Ainda analisando a Figura 26, tem-se que os valores médios dos diâmetros foram observados por meio da contagem de 100 nanotubos de TiO_2 empregando o *software Image J*. Os diâmetros dos nanotubos sintetizados têm, em média, $72 \pm 11,7$ nm. MOYA (2016) observou valores de diâmetro interno dos nanotubos bem próximos a estes empregando mesmos parâmetros de anodização.

Ainda por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram observadas as morfologias das amostras sintetizadas. As estruturas metalorgânicas e compósitos são vistas respectivamente nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 – Micrografias das estruturas metalorgânicas sob mesma escala. (a) MIL-125- NH_2 (Ti); (b) MIL-125 (Ti); (c) MIL-53- NH_2 (Fe)

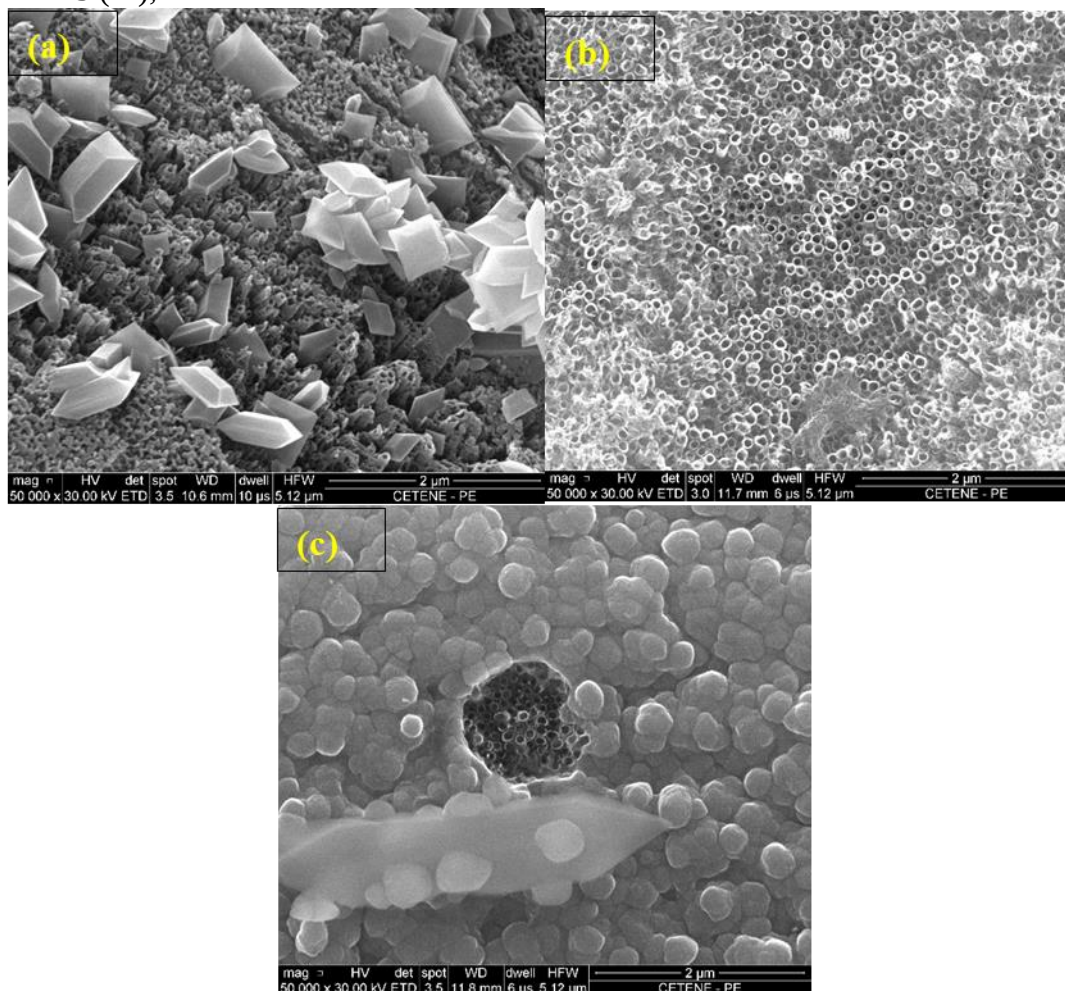


Fonte: Autoria própria.

Numa ampliação de 20000 vezes observa-se na Figura 27 partículas com geometria e tamanho regulares. Minúsculas partículas primárias são perceptíveis formando aglomerados, certamente em escala nanométrica. As morfologias encontradas

nessas estruturas metalorgânicas são encontradas nos trabalhos de Oveisi, Asli, Mahmoodi (2018) e Abdpour, Kowsari, Moghadam (2018).

Figura 28 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos compósitos formados por matrizes nanotubulares de TiO_2 e estruturas metalorgânicas sob mesma escala. (a) compósito nanotubos de TiO_2 e MIL-125- NH_2 (Ti); (b) compósito nanotubos de TiO_2 e MIL-125 (Ti);



Fonte: Autoria própria.

As micrografias de microscopia da Figura 28, mostram que a estrutura nanotubular de TiO_2 foi mantida após o tratamento solvotérmico. Na Figura 28a), em uma ampliação de 50000 vezes, observam-se partículas com geometria e tamanho regulares, morfologia de bipirâmide truncada, juntamente com nanotubos de TiO_2 . Neste compósito, as partículas de MOF estão dispostas visualmente de forma homogênea, o que é bastante interessante para a finalidade do mesmo. Assim, os feixes de luz incidentes terão contato com ambos materiais. Estes podem ser excitados e pares de elétrons-furos podem ser gerados, então a transferência de carga para o arranjo de nanotubos de TiO_2 modificado ocorre, auxiliando num efeito sinérgico entre os MOFs

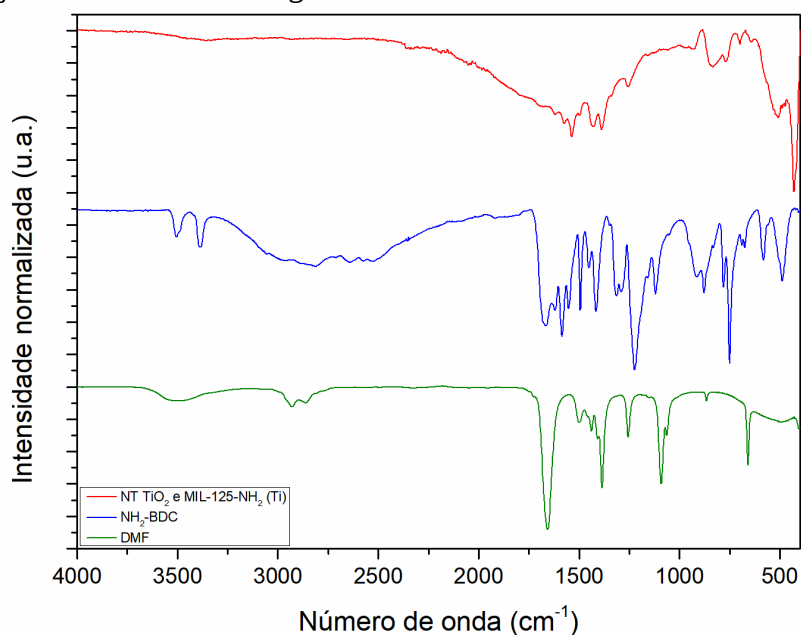
baseados em Ti e o TiO_2 . Sohail e seus colaboradores (2019) encontraram uma estrutura morfológicamente similar a esta evidenciada no trabalho quando empregaram o mesmo método de síntese e solventes. Hu e coautores (2014) executaram um estudo da influência do volume de solventes na morfologia da MIL-125-NH₂ (Ti) e demonstraram que os cristais desta MOF podem ter diferentes formatos, desde uma placa circular até octaedros. Os autores afirmam que isto acarreta propriedades à resposta da luz diferentes, com valores de *band gap* que variam de 2,3 a 2,6 eV. Com exatamente 20 mL de volume total de solvente é observada uma morfologia semelhante a que foi sintetizada neste trabalho e denominada de bipirâmide truncada.

As partículas de estruturas metalorgânica não são evidenciadas claramente na Figura 28b), as partículas de MOF nesta imagem não conseguem ser bem visualizadas e, provavelmente, a aderência entre a matriz nanotubular e MOF não é tão intensa. Isto pode estar associado ao ligante orgânico utilizado. Já a superfície da Figura 28c) ficou quase que totalmente recoberta pela MOF, aglomerados da estrutura metalorgânica. Isto não é conveniente para a fotodegradação, pois os feixes de luz incidentes para a rota de degradação devem ter contato com os dois materiais.

4.1.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi realizada para o melhor compósito observado na análise preliminar de degradações (observar Figura 29), o compósito de nanotubos de TiO_2 e a estrutura metalorgânica de titânio aminada (MIL-125-NH₂ (Ti)). Esta figura expõe o gráfico onde compara-se a amostra (NT TiO_2 e MIL-125-NH₂ (Ti)), o solvente dimetilformamida e o ligante orgânico usados na síntese.

Figura 29 – Espectros de infravermelho do compósito NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti) em comparação com o solvente e ligante usados na síntese

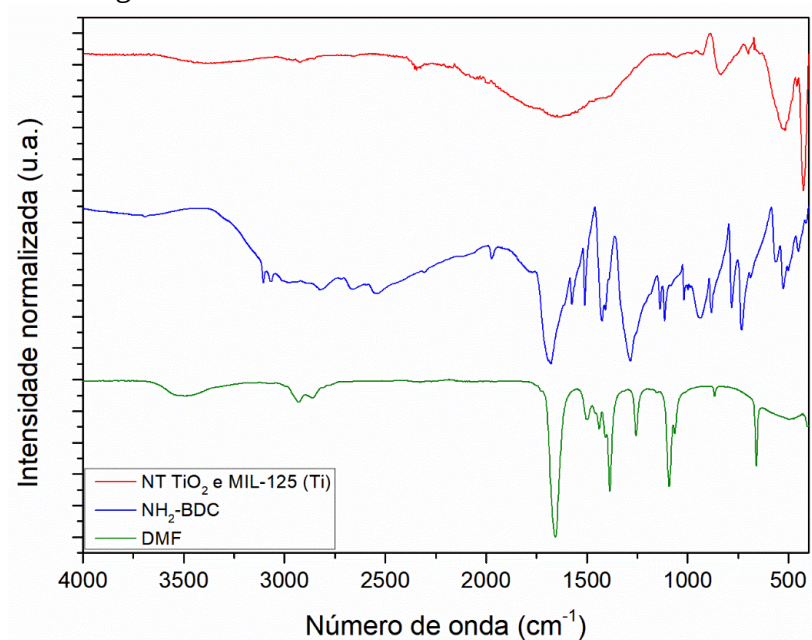


Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 29 infere-se que houve a formação da MOF, visto que não é possível encontrar bandas que correspondem ao grupo COOH. Isto aponta que houve uma total desprotonação do ácido amino tereftálico e, consequente, coordenação do grupo carboxilato (COO⁻). São encontradas bandas em 1536 cm⁻¹ e 1499 cm⁻¹, devido ao ligante carboxilato, já em 1250 e 1621 cm⁻¹ são vistas bandas provavelmente relacionadas ao estiramento da amina aromática e a flexão vibracional do N-H, nessa ordem. Ainda notam-se bandas características do estiramento vibracional O-Ti-O por volta de 450-800 cm⁻¹. Vale ressaltar que a banda atribuída a ligação C=O do DMF que poderia estar presente no espectro do compósito não é notado, isto pode estar associado ao fato de que a MOF não permaneceu com solvente coordenado na estrutura. Tais dados corroboram com a MOF sintetizada por Oveisi, Asli e Mahmoodi (2018).

O gráfico da Figura 30 representa a amostra denominada NT TiO₂ e MIL-125 (Ti), enquanto a Figura 31 trata-se da amostra NT TiO₂ e MIL-53-NH₂ (Fe).

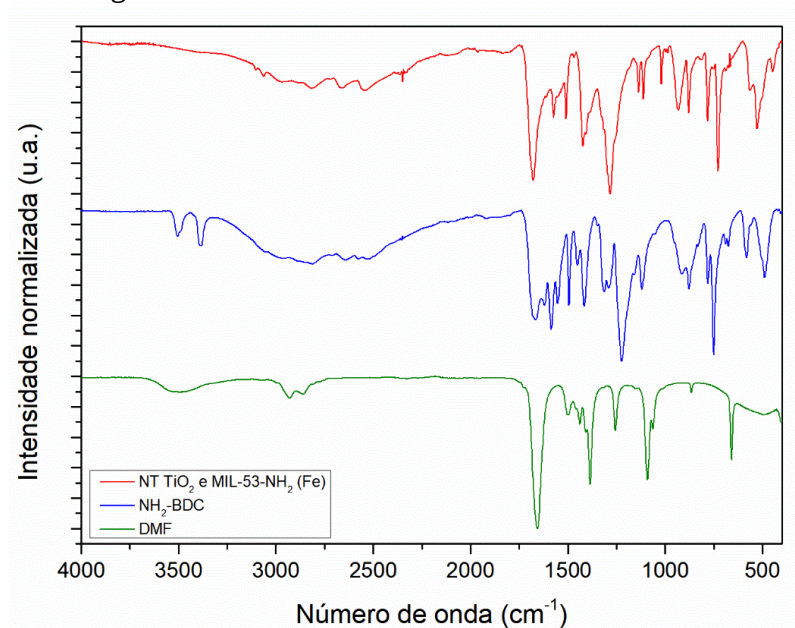
Figura 30 – Espectros de infravermelho do compósito NT TiO₂ e MIL-125 (Ti) em comparação com o ligante usado na síntese



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 30 são vistas bandas características do estiramento vibracional O-Ti-O por volta de 450-800 cm⁻¹, mas outras bandas indicativas da formação da MOF não ficam claras. Desse modo, faz-se necessário a repetição da análise de FTIR.

Figura 31 – Espectros de infravermelho do compósito NT TiO₂ e MIL-53-NH₂ (Fe) em comparação com o ligante usado na síntese



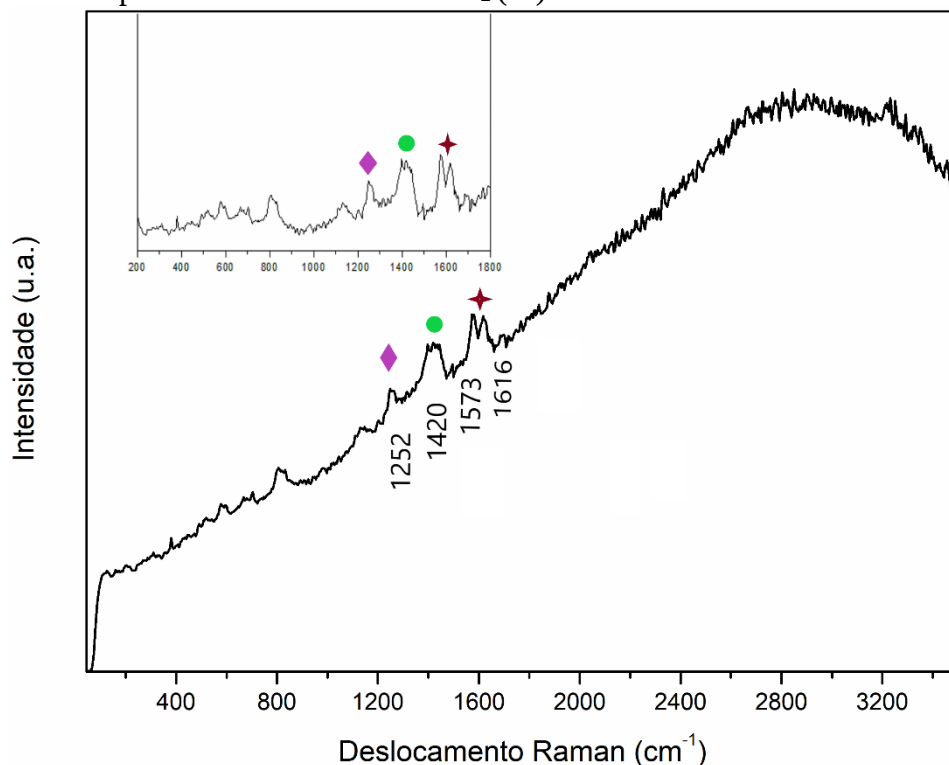
Fonte: Autoria própria.

Observando os picos presentes na Figura 31 infere-se que houve a formação da MOF, e que ocorreu desprotonação do ácido amino tereftálico, consequente a coordenação de COO^- . São encontradas bandas em 1579 cm^{-1} está associada ao ligante carboxilato (COO^-), enquanto em 1282 e 1579 cm^{-1} são vistas bandas provavelmente relacionadas ao estiramento da amina aromática e a flexão vibracional do N-H, nessa ordem. O pico por volta de 526 cm^{-1} é característico da vibração de estiramento referente à ligação Fe-O, indício da formação do cluster deste metal e oxigênio entre o metal e ligante orgânico. A banda atribuída a ligação C=O do DMF é observada em 1677 cm^{-1} indicando que pode haver solvente coordenado na estrutura ou nos poros. Os dados estão de acordo com os trabalhos de MEI *et al.*, (2018) e BAUER *et al.*, (2008).

4.1.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman ratificaram a formação da MOF MIL-125-NH₂ (Ti) e a fase anatase. As Figuras 32 e 33 exibem os espectros da amostra MIL-125-NH₂ (Ti) e compósito NT TiO₂/MOF MIL-125-NH₂ (Ti), respectivamente.

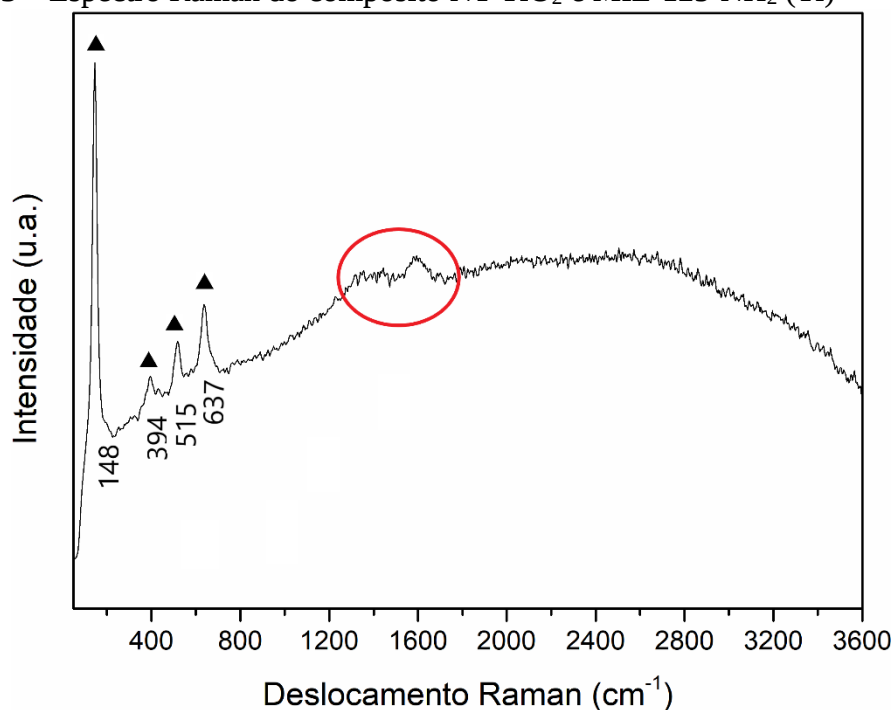
Figura 32 – Espectro Raman MIL-125-NH₂ (Ti)



Fonte: Autoria própria.

Por conta do comprimento de onda do laser utilizado e conforme visto na espectroscopia de UV-Vis da MIL-125-NH₂ (Ti), nota-se o fenômeno de fluorescência no espectro na Figura 32. Mas após ajustes da linha de base foi obtida uma imagem ampliada onde pôde-se perceber bandas características da MIL-125-NH₂ (Ti) especificamente em 1252, 1420, 1573 e 1616 cm⁻¹, destacados no gráfico por formas geométricas. As duas primeiras bandas citadas relacionam-se ao dobramento e estiramento simétrico de ligações Ti-O-Ti-O na estrutura da MOF. Já as duas outras bandas são relacionadas às flexões vibracionais correspondentes as ligações C-C e N-H presentes no ligante orgânico. Valores próximos a estes citados são vistos no trabalho de Karthik *et al.*, (2018).

Figura 33 – Espectro Raman do compósito NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti)



Fonte: Autoria própria.

Na Figura 33 a fluorescência ainda é vista no compósito NT TiO₂/ MIL-125-NH₂ (Ti), onde a linha de base é bastante deslocada e bandas atribuídas ao TiO₂ na fase anatase são claramente notadas. As bandas principais observadas acima são: 148, 394, 515 e 637 cm⁻¹, destacadas por triângulos na Figura 33. A anatase apresenta seis modos ativos Raman, no entanto na temperatura ambiente somente quatro são mais fortes e podem ser identificados. Valores bem próximos ao deste trabalho são notados para a fase anatase conforme Stagi *et al.*, (2015). O círculo em destaque (Fig.33) na região de

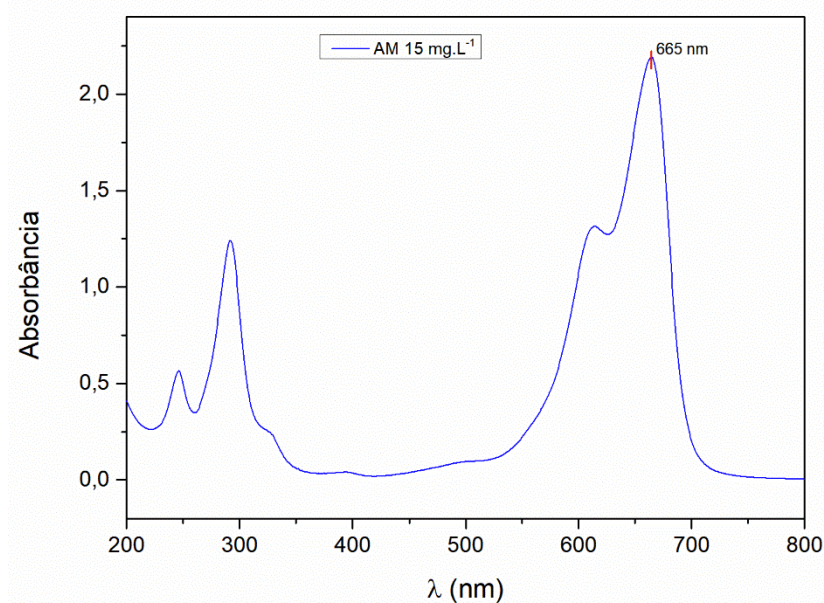
1200-1600 cm^{-1} exibe bandas da MOF que evidenciam a formação do compósito. Vale salientar, que o uso de um laser menos energético para esta análise, poderá diminuir o efeito de fluorescência verificados nas Figuras 32 e 33 o que contribuirá para as bandas serem mais claramente observadas.

4.2 FOTODEGRADAÇÕES PRELIMINARES (REATOR EM BATELADA)

4.2.1 Solução aquosa modelo

Uma solução aquosa do corante azul de metileno com concentração de 50 mg.L^{-1} foi preparada com água destilada, esta solução estoque foi utilizada para realizar as diluições da solução aquosa modelo na concentração de 15 mg.L^{-1} das análises de fotodegradação. O grupo cromóforo deste corante (ligação dimetilamino) corresponde ao pico de 665 nm, os picos entre 600 e 700 nm estão relacionados à absorção do sistema π conjugado; ao passo que os picos entre 200 e 300 nm estão associados aos anéis benzeno presentes na molécula (HOU *et al.*, 2012; PAULINO; ARAÚJO; SALGADO, 2015). O grupo cromóforo absorve luz visível, conferindo a cor e, assim, possibilita a identificação e avaliação do corante por espectroscopia de UV-Vis. Na Figura 34 está exposto o espectro de absorção da solução de trabalho (15 mg.L^{-1}).

Figura 34 – Espectro de absorção do corante AM.



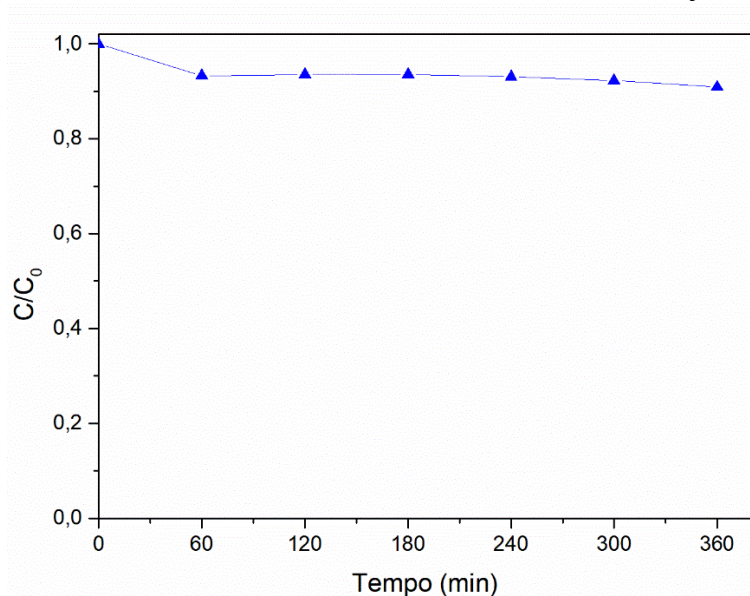
Fonte: Autoria própria.

Vale ressaltar que os estudos de degradação levaram em consideração nos cálculos de degradação somente o pico do cromóforo em 665 nm.

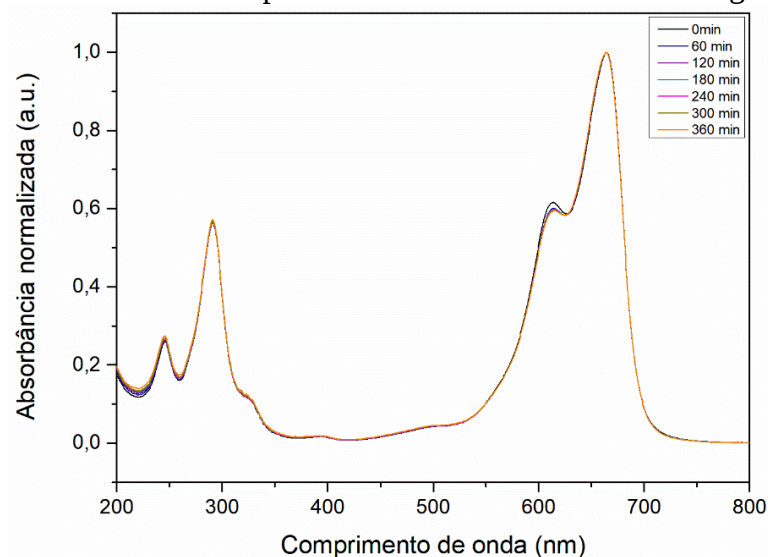
4.2.2 Fotólise

A fotólise foi realizada para determinar a influência que a exposição a luz solar simulada teria na atividade fotocatalítica. Os efeitos da fotólise foram verificados na concentração de 15 mg.L^{-1} do corante AM por 360 minutos em pH natural da solução de 6. A Figura 35 observa-se a alteração na concentração considerando os comprimentos de onda da curva de varredura da Figura 36, nesta última está presente o gráfico das varreduras do espectro de 200 a 800 nm de cada alíquota retirada em diferentes intervalos de tempo de tratamento.

Figura 35 – Gráfico da fotólise do corante AM em termos de variação de concentração



Fonte: Autoria própria.

Figura 36 – Gráfico de varredura proveniente da fotólise do AM 15 mg.L⁻¹

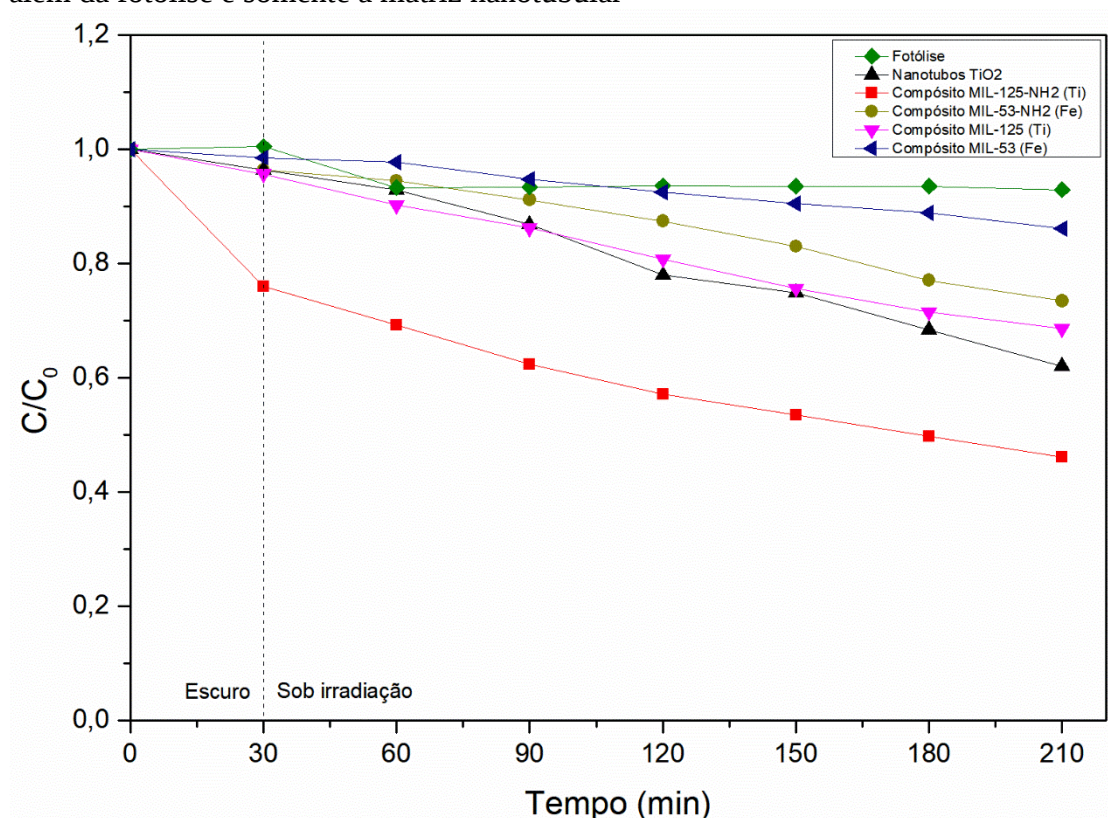
Fonte: Autoria própria.

Verificou-se a partir desses resultados que o efeito da irradiação direta no corante repercutiu em uma baixa variação da concentração do corante. Em termos percentuais, o valor encontrado para tal variação após 360 min foi de aproximadamente 9,1%. Os espectros das varreduras do corante para a fotólise praticamente não apresentaram modificações, somente um pequeno decréscimo em 613 nm; no demais as curvas dos diferentes tempos se sobrepõem indicando que a molécula não degradou. Sendo assim, as informações dos gráficos pontuam que a influência da fotólise não foi significativa. Portanto, como os mesmos parâmetros de irradiação são empregados em todas as fotodegradações, este valor estará associado ao valor final da ação dos mecanismos fundamentais da reação.

4.2.3 Atividade fotocatalítica comparativa

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi verificada utilizando os parâmetros indicados na metodologia para reator em batelada. Chapas de tamanho 2,0 x 2,0 cm foram utilizadas e cada MOF de interesse foi sintetizada. Na Figura 37 constata-se a comparação em termos de relação de concentração final por concentração inicial para cada compósito de ferro/titânio e suas modificações. Enquanto na Figura 38 percebe-se os comportamentos dos compósitos comparado ao das suas respectivas estruturas metalorgânicas.

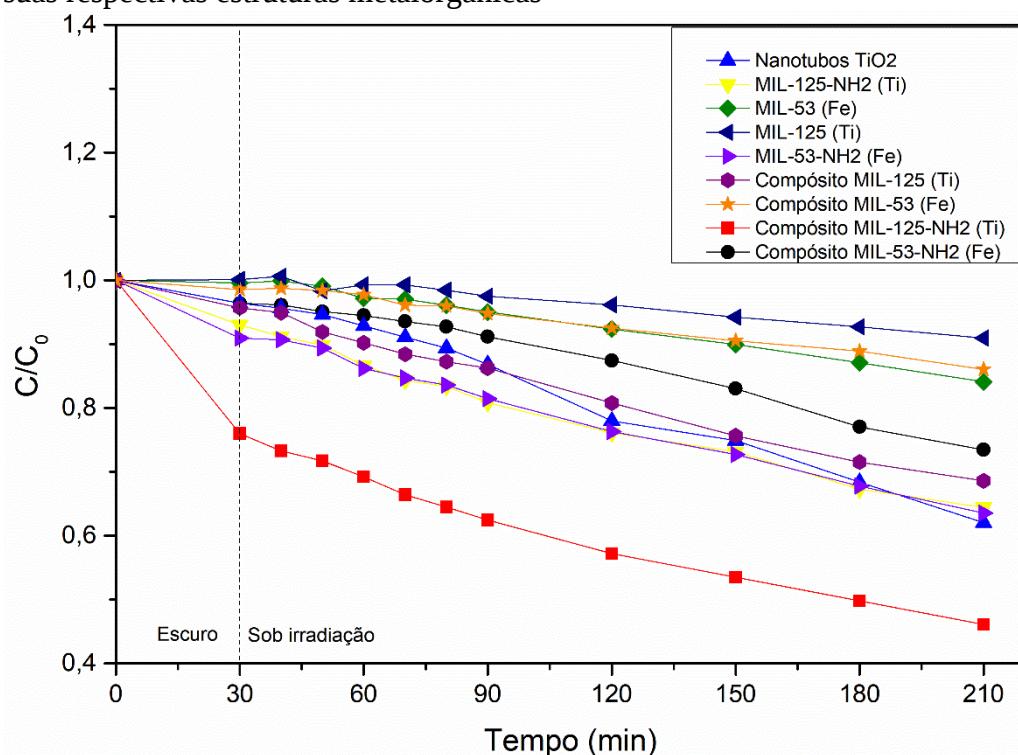
Figura 37 – Gráfico comparativo da atividade fotocatalítica dos compósitos estudados, além da fotólise e somente a matriz nanotubular



Fonte: Autoria própria.

Os compósitos de precursor metálico ferro não exibem atividade de degradação do corante considerável se comparadas aos compósitos de precursor titânio. Um outro fator de destaque é que o compósito de titânio aminado (uso do ligante orgânico ácido aminotereftálico) exibe o maior fator de degradação com valor aproximado de 54% após 3 h de reação. O efeito sinérgico observado do uso de ligante aminado e precursor metálico de titânio para a formação da MOF revela melhor eficiência na degradação, fato diretamente ligado ao valor de *band gap* encontrado para tal compósito.

Figura 38 – Gráfico comparativo da atividade fotocatalítica dos compósitos estudados e suas respectivas estruturas metalorgânicas



Fonte: Autoria própria.

Quando se compara a estrutura metalorgânica com seu respectivo compósito a tendência para a maioria das degradações é o melhor desempenho com a diminuição da concentração do corante para os compósitos, indicando que há um efeito sinérgico quando os dois materiais (nanotubos de TiO_2 e MOF) são unidos no compósito. Como já evidenciado anteriormente, as estruturas metalorgânicas aminadas melhoraram substancialmente a propriedade fotocatalítica quando comparadas àquelas em que não foram usados ligantes aminados. Wang e colaboradores (2015) indicam que o grupo amina no ligante da MOF de titânio atua como uma antena para captar/absorver a radiação visível, desta forma auxilia na transferência de elétrons fotogerados. Assim, a presença da amina diminui o intervalo o *band gap* auxiliando na passagem de e^-/h^+ na estrutura e, conseqüentemente, as reações de oxirredução.

A amostra MIL-53 (Fe) foi sintetizada, mas os testes catalíticos, como é visto acima, indicaram baixa eficiência, sendo assim não foi dado prosseguimento as caracterizações desta amostra.

Os trabalhos de Rauf *et al.*, (2010) e Dariani *et al.*, (2016) empregam massas elevadas de catalisador quando comparadas a que foi usada nesta dissertação. Também não contou com auxílio de ativadores, especificamente o peróxido de hidrogênio

(H₂O₂), como no caso de Shimizu *et al.*, (2007) que alcançou valor de 20% de degradação quando empregou somente TiO₂. Massas baixas de catalisadores que tenham elevada eficiência na aplicação da catálise é uma característica apreciável e um grande esforço tem sido realizado neste sentido para o material desenvolvido nesta dissertação.

4.3 FOTODEGRADAÇÕES UTILIZANDO MONÓLITO (REATOR CONTÍNUO)

4.3.1 Construção dos monólitos

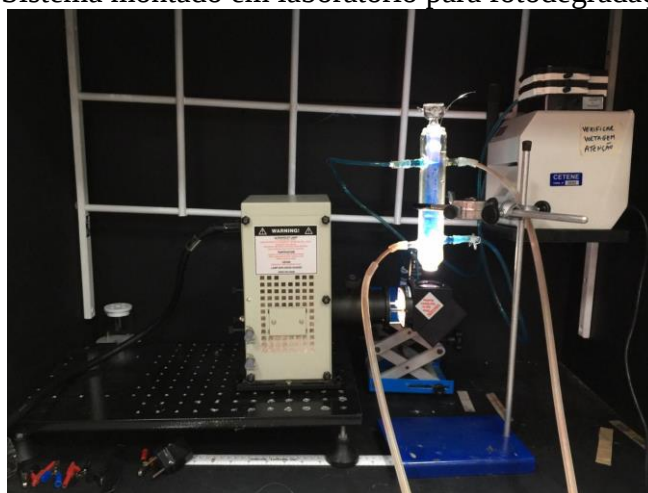
A Figura 39 a seguir mostra o monólito fabricado por duas chapas de titânio recobertas pela estrutura metalorgânica MIL-125-NH₂ (Ti), uma lisa e outra ondulada envoltas entre si e fixadas com nylon, enquanto na Figura 40 é exibido o sistema de degradação que foi montado em laboratório, bastante similar ao esquema mostrado na ilustração da Figura 17.

Figura 39 – Fotografia do monólito confeccionado



Fonte: Autoria própria.

Figura 40 – Sistema montado em laboratório para fotodegradação do corante



Fonte: Autoria própria.

O aumento da área superficial irradiada, em termos da chapa de matriz nanotubular, com a construção dos monólitos foi 16 vezes maior que a chapa usada no reator em batelada. Esta otimização foi imprescindível para o catalisador, pois há uma tendência que catalisadores recentes de elevado desempenho são planejados para ter aumento da superfície de contato com o meio, algo essencial para sistemas de catálise. Isto ocasiona um aumento na quantidade de sítios superficiais do catalisadores (FERREIRA; RANGEL, 2009; SILVA, 2013).

A Tabela 3 expõe as características dos monólitos fabricados com suas respectivas características.

Tabela 3 – Características dos monólitos fabricados

Característica	Valor calculado
Altura (cm)	2,0
Diâmetro (cm)	1,0
Volume (S ₃) (cm ³)	1,6
Massa de MIL-125-NH ₂ aderida (mg)	3,0

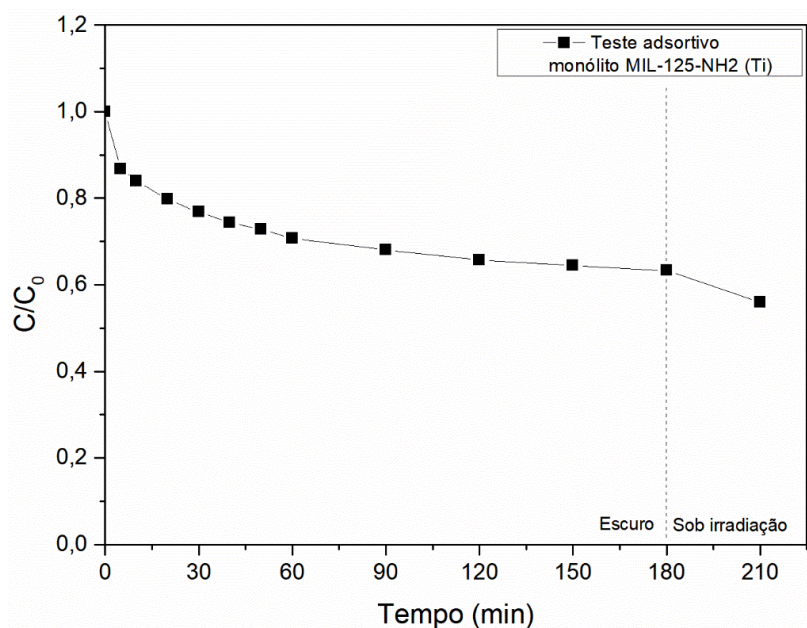
Fonte: Autoria própria.

Uma característica a se destacar neste tipo de reator microcanais é o fato que exibem alta área fotoirradiada apresentando pequeno volume, logo a relação de área e volume é elevada. Portanto, a estrutura metalorgânica suportada permanece aderida em toda a extensão das chapas e a área de contato do fotocatalisador compósito com a solução de corante é aumentada.

4.3.2 Mudança no tempo de adsorção e irradiação

Nos testes preliminares os 30 min iniciais foram empregados para o equilíbrio de adsorção do sistema para a reação catalítica e 180 min para a reação fotoirradiada (XUE *et al.*, 2018), conforme Figura 41.

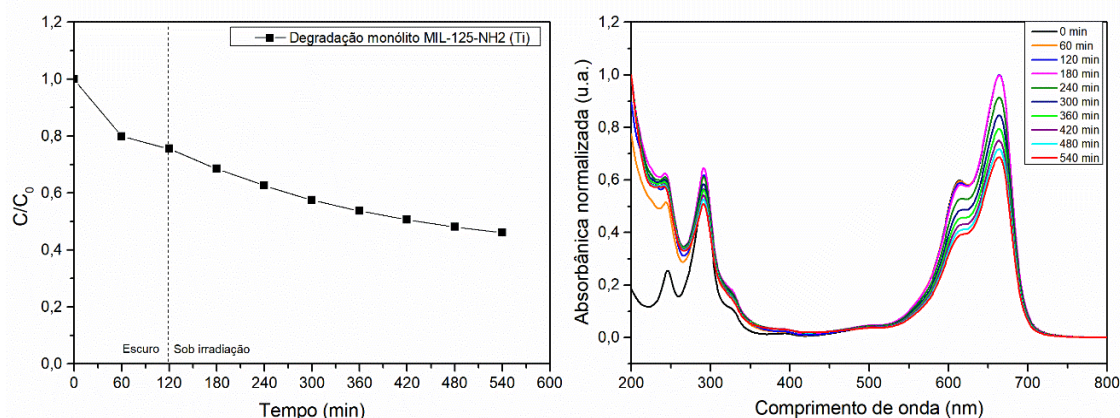
Figura 41 – Gráfico de razão da concentração final e inicial para monólito de MIL-125-NH₂ (Ti) exposto à 210 minutos de reação



Fonte: Autoria própria.

Conhecendo a natureza da estrutura metalorgânica em questão, que apresenta alta capacidade de adsorção, foram feitos estudos para aumentar o tempo de adsorção até que a concentração da solução no escuro permanecesse estável. Na Figura 41 nota-se que por volta de 120 min a taxa de degradação estabiliza, indicando que o equilíbrio de adsorção foi alcançado. Houve aumento no período de tempo de irradiação levando em consideração quanto tempo há de incidência solar no estado, em média. Dados do Atlas Eólico e Solar de Pernambuco (2017) indicam que a insolação média no inverno (março a agosto) na região do Polo Têxtil de PE varia de 6,5 a 7,0 h, enquanto no verão (setembro a fevereiro) alcança de 7,5 a 8,0 h. Dessa maneira, evidenciou-se que o tempo de adsorção deveria ser de 120 minutos e para irradiação de luz solar simulada, aproximadamente 420 minutos conforme dados do próprio estado. Ou seja, o período final de reação somando os tempos de adsorção e irradiação foi de 540 minutos (9 horas). A Figura 42 evidencia os valores alcançados com esta alteração. A diminuição em termos de concentração foi de 54%.

Figura 42 – Gráfico da razão da concentração final e inicial, além do gráfico da varredura para monólito de NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti) exposto à 540 min de reação



Fonte: Autoria própria.

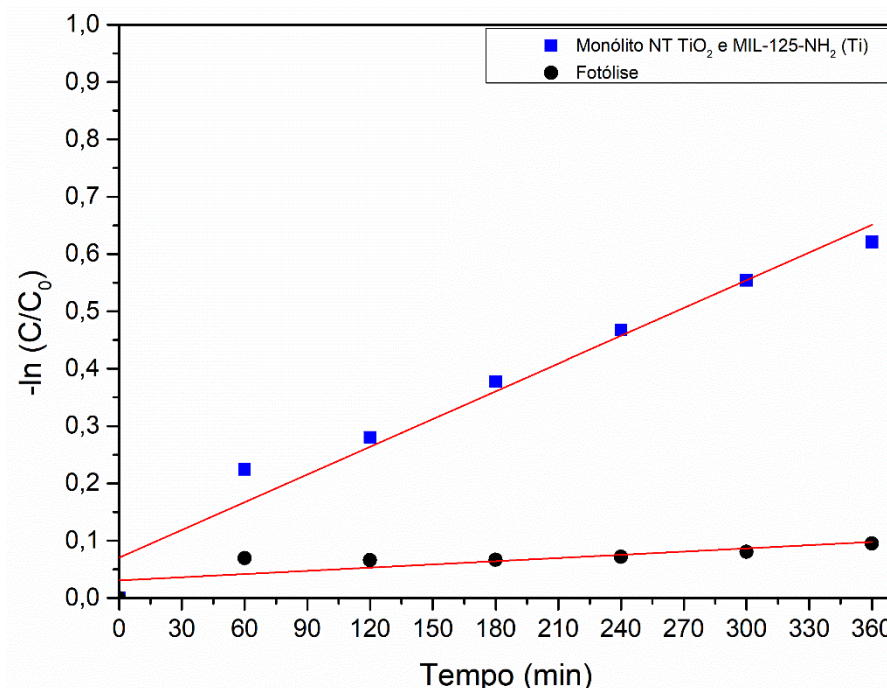
A partir dos gráficos apresentados na Figura 42 é possível notar que a degradação é mais eficaz depois de um prolongado período de adsorção e irradiação. Com essa ampliação é possível aumentar o percentual de degradação em decorrência da maior quantidade de reações de oxirredução presentes no sistema resultando na degradação do corante orgânico.

4.3.3 Análise cinética

A avaliação da capacidade de um sistema fotocatalítico pode ser expressa em termos da velocidade da reação. Assim como foi definido na Equação 12, o modelo cinético que mais apresenta semelhança nos processos de fotodegradação é o de pseudoprimeira ordem. Tais modelos são estabelecidos conforme os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (WANG *et al.*, 2014).

Os perfis de fotodegradação do monólito NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti), como também da fotólise foram calculados por meio do coeficiente linear da reta de tendência correspondente a constante de velocidade k_{ap} . Na Figura 43 estão expostas as curvas desses processos e suas respectivas retas de ajuste e na Tabela 4 os valores das constantes de velocidade dos processos mencionados no reator contínuo.

Figura 43 – Gráfico comparativo da degradação do monólito e fotólise em reator contínuo



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Constantes de velocidades dos processos em reator contínuo

Processo	$k_{ap} \text{ (min}^{-1}\text{)}$
Fotólise	0,0002
Monólito NT TiO ₂ e MIL-125-NH ₂ (Ti)	0,0016

Fonte: Autoria própria.

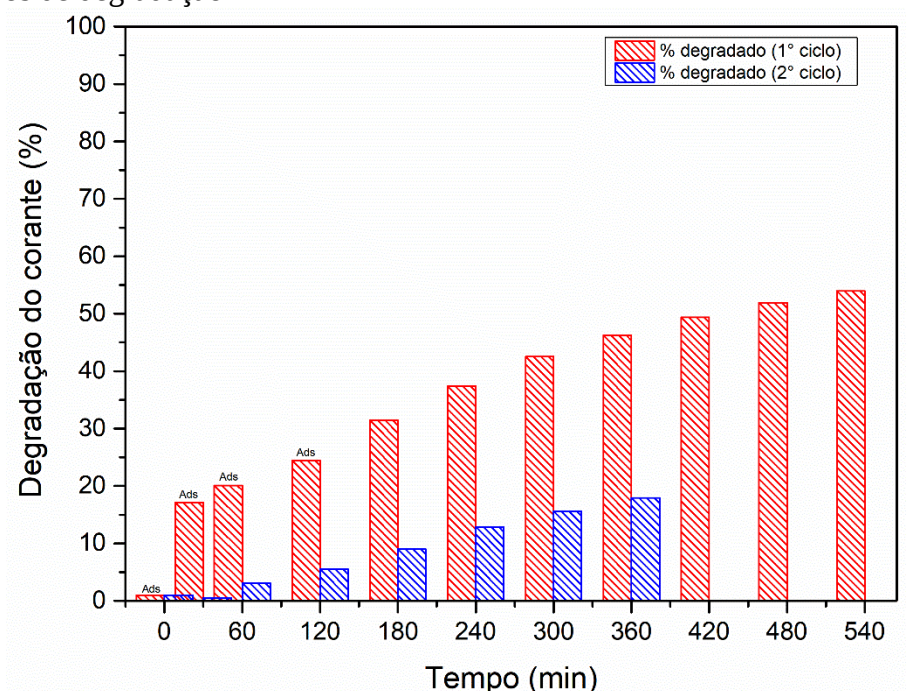
Ao verificar a Figura 43 e os dados da Tabela 4 sobre as constantes de velocidade compreende-se que o processo fotocatalítico envolvendo o monólito e radiação ocorre bem mais rapidamente que o processo de fotólise. A constante de velocidade aparente para o monólito é 4 vezes maior que àquela da fotólise indicando a velocidade superior, a partir do efeito sinérgico que ocorre quando atuam material e radiação em conjunto. O coeficiente de determinação (R^2) relacionado ao ajuste linear da curva referente ao monólito de 0,96, revelando um ajuste ao modelo linear bem aceitável. O modelo cinético é de pseudo primeira ordem, por meio do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

4.3.4 Reutilização dos monólitos

Em processos catalíticos, a reutilização do material é um parâmetro desafiador no que diz respeito a viabilidade comercial, dessa forma o compósito NT TiO₂ e MIL-125-NH₂ (Ti) passou por dois ciclos de degradação do azul de metileno, cuja

concentração foi a mesma reportada anteriormente. Após o primeiro ciclo de 540 min, o monólito permaneceu na solução no escuro por 10 horas e foi reutilizado num outro ciclo de 360 min sob irradiação. A Figura 44 exibe o gráfico do comportamento desses ciclos.

Figura 44 – Gráfico do comportamento do monólito de MIL-125-NH₂ (Ti) exposto à dois ciclos de degradação



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 44 percebe-se que o fotocatalisador após o segundo ciclo de uso diminui sua capacidade de degradação. Ao comparar o tempo de 360 minutos é possível identificar a remoção, em termos percentuais, de 47% no primeiro ciclo e 18% no segundo. Tal queda de eficiência pode estar associada a lixiviação da estrutura metalorgânica da matriz nanotubular com consequente perda do adsorvente em potencial. Ainda neste sentido serão realizados posteriormente experimentos de taxa de rotatividade (do inglês *turnover frequency*) que também trarão dados importantes sobre a relação de sítios ativos do catalisador por determinado período de tempo durante a catálise.

4.3.5 Fitotoxicidade

A avaliação da toxicidade da solução após tratamento com o fotocatalisador foi feita por meio do índice de germinação e crescimento da raiz da *Lactuca sativa*. A

inibição do crescimento radicular auxilia na determinação do efeito tóxico da solução ainda que em baixas concentrações, mesmo que ocorra germinação.

As sementes foram submetidas a solução tratada pelo mecanismo proposto neste trabalho e diluições da mesma, como também a solução de corante antes do tratamento. Após o período de incubação de 120 horas pôde-se obter os resultados para o índice de germinação (IG) e taxa de crescimento relativo (TCR), conforme a Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 - Valores médios de: sementes germinadas, crescimento das raízes, TCR e IG (%) para as sementes de *Lactuca sativa*

Amostra	Valor médio de sementes germinadas	Média cresc. rad. $\pm$ desvio padrão (mm)	TCR	IG (%)
Água	9,33	11,04 $\pm$ 5,59	1,00	100,00
AI15	10,00	8,12 $\pm$ 5,91	0,74	79,00
APT25	9,33	10,19 $\pm$ 4,85	0,80	93,33
APT50	9,67	9,10 $\pm$ 4,06	0,93	85,91
APT70	9,67	8,72 $\pm$ 4,28	0,83	82,07
APT100	9,33	8,73 $\pm$ 3,64	0,79	79,69

Fonte: Autoria própria.

Foram contabilizadas as sementes germinadas nos controles, na solução inicial e nas amostras degradadas; tomando nota de anomalias apresentadas. Os resultados dos valores médios das sementes germinadas foram dispostos na Tabela G. O valor de germinações para amostra inicial 15 mg.L⁻¹ (AI15) foi superior ao controle negativo (água) e demais diluições após tratamento, isto pode estar associado ao fato de a solução de corante apresentar elementos essenciais para germinação de plantas, como o caso do cloro, sódio e, principalmente, nitrogênio (MARINI *et al.*, 2008). Porém, apesar de todas as sementes haverem germinado algumas delas tiveram sua parte aérea e radículas coradas de azul como pode ser visto no Apêndice A, além de três delas só apresentarem a região do hipocótilo (parte do embrião entre o cotilédono e a raiz). Os demais pontos tiveram médias de germinações similares e leve coloração azul nas raízes quanto mais concentrada foi a solução usada.

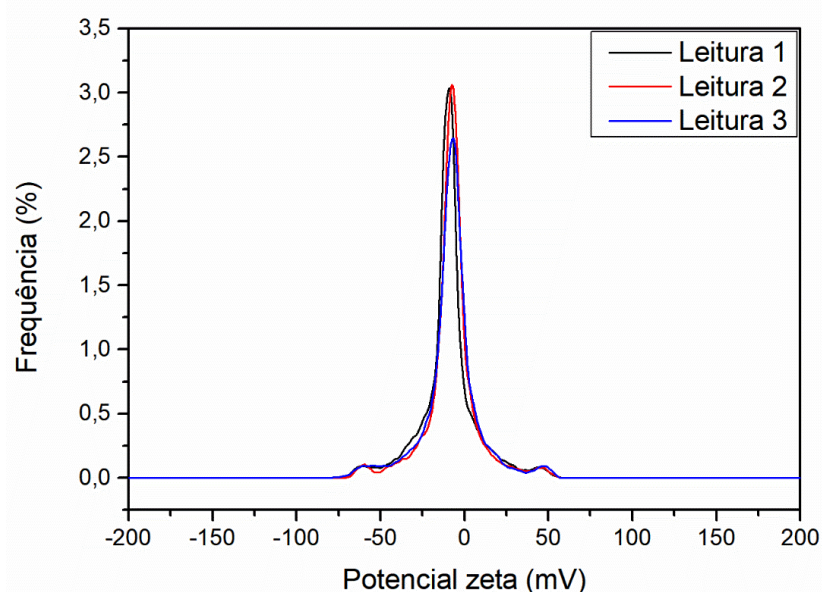
Quanto aos valores médios das raízes e desvios associados constata-se que o controle negativo e amostra após tratamento com 25% de corante (APT25) demonstraram maior tamanho radicular, comportamento esperado associado a quantidade de água no meio. Nota-se ainda que os valores médios das radículas diminuem com o aumento da concentração de corante degradado; mas ainda são maiores que ao verificado na solução inicial. Sendo assim, o tratamento não afetou a

germinação, entretanto provocou variações no desenvolvimento. Segundo Young e colaboradores (2012) ocorre inibição de crescimento os resultados de TCR $0 < x < 0,8$, ao comparar com os valores da Tabela G as amostras AI15 e APT100 apresentaram inibição do crescimento da raiz e as demais amostras não tiveram efeitos significativos.

O estudo de diferentes concentrações da solução após tratamento é explicado pelo fato dos efluentes das indústrias serem lançados nos corpos receptores onde há diluição (SANTANA *et al.*, 2019). Dessa maneira, após o processo de fotocatalise desempenhado neste trabalho, possivelmente, não ocorre prejuízos aos seres presentes no local de despejo.

4.4 MECANISMO FOTOCATALÍTICO

O mecanismo de fotocatalise envolvido associa vários processos. Inicialmente, com base nos resultados das caracterizações, quando o monólito é exposto ao corante há um processo de adsorção das moléculas de corante nos poros da MIL-125-NH₂ (Ti), onde há dois mecanismos de adsorção principais: interações π - π e eletrostática. A primeira está ligada a interações entre os anéis aromáticos (observados na estrutura da MOF e do corante), é definida como interação de atração e não covalente. Já o outro mecanismo, a interação eletrostática, refere-se a carga superficial da MOF na interface da mesma quando dispersa em água. Para confirmar a atração eletrostática foi realizada análise de potencial zeta da amostra MIL-125-NH₂ (Ti), o gráfico resultante está descrito na Figura 45. O valor médio do potencial zeta encontrado foi -10,2 mV. Rodríguez e colaboradores (2017) indicam que esta mesma estrutura metalorgânica apresentou carga superficial negativa, com valor de potencial zeta de -5,41 mV, próximo ao que foi encontrado neste trabalho. Valores de potenciais zeta negativos, ou seja, carga superficial negativa promove a interação com outros materiais com carga positiva por atração eletrostática. Assim, a interação com corantes catiônicos, como o azul de metileno, é facilitada.

Figura 45 – Distribuição do potencial zeta da MIL-125-NH₂ (Ti)

Fonte: Autoria própria.

Fótons emitidos pela radiação da lâmpada de xenônio são absorvidos pelas moléculas de azul de metileno e isto ocasiona a transferência do estado eletrônico fundamental (AM) para um estado vibracional excitado (AM*). O elétron presente no estado excitado AM* é transferido para banda de condução da MOF MIL-125-NH₂ (Ti) (ABE; SAYAMA; ARAKAWA, 2004).

Quando o conjunto corante-monólito é irradiado pela lâmpada de xenônio ocorre a excitação por fótons de energia maior ou igual ao *band gap*, então elétrons fotogerados (e⁻) saem da banda de valência (BV) da MIL-125-NH₂ (Ti) e são transferidos para a banda de condução (BC) deste mesmo material. Em seguida, estes elétrons e aqueles que foram injetados do corante são deslocados da BC da MOF para BC dos nanotubos, estes níveis de energia são relativamente próximos promovendo um efeito sinérgico. A partir de tal efeito, os elétrons fotogerados podem ser transferidos para BC do TiO₂. Concomitantemente, furos ou lacunas (h⁺) do TiO₂ é capaz de formar-se e encaminha-se para BV da MOF.

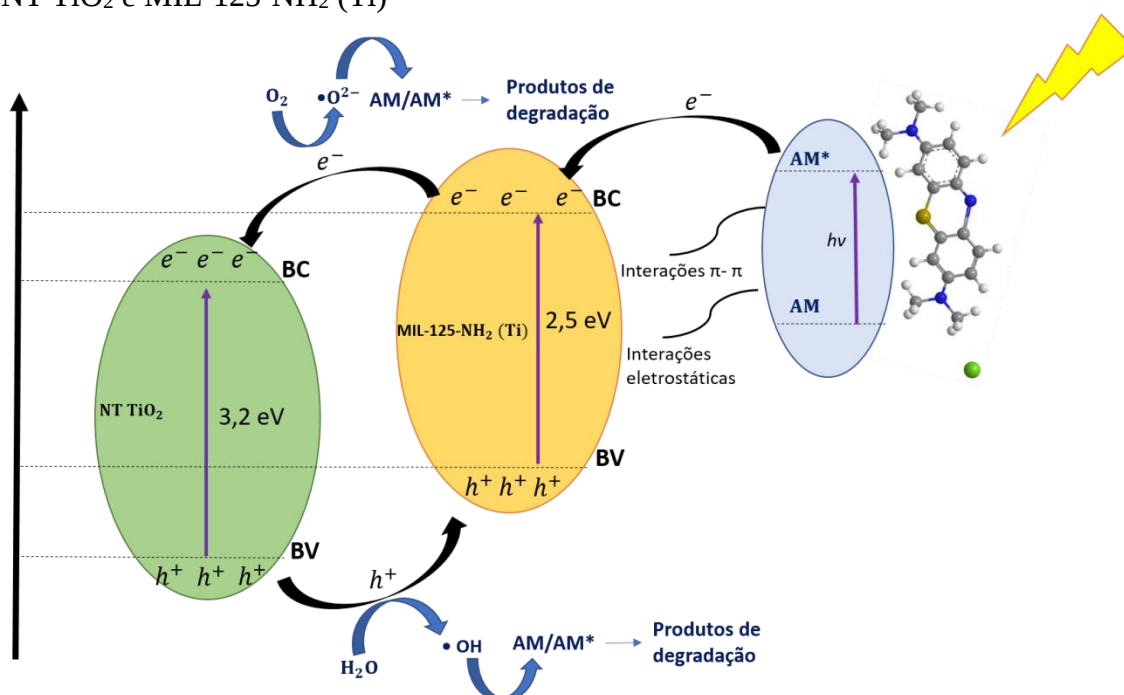
Parte dos elétrons gerados são transferidos para o Ti⁴⁺ na MOF, mais especificamente, no cluster Ti-O, assim ocorre a redução para Ti³⁺. Moléculas de O₂ adsorvidas nos poros da MOF são finalmente transformadas em radicais de oxigênio (•O₂⁻) através do Ti³⁺, que possui alta capacidade redutora. De forma correlata, íons Ti³⁺ são oxidados a Ti⁴⁺ por conta da transferência eletrônica entre tais íons. Finalmente, as moléculas de azul de metileno são atacadas pelos radicais de oxigênio e produzem

intermediários, CO_2 e H_2O . No que se refere a reações de oxidação do poluente, os furos gerados reagem com água adsorvida gerando radicais $\bullet\text{OH}$ que participam de degradação de poluentes (SONG *et al.*, 2019, ZHU *et al.*, 2016, JIN *et al.*, 2015).

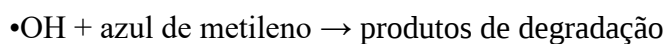
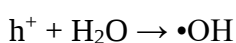
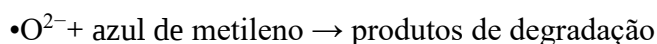
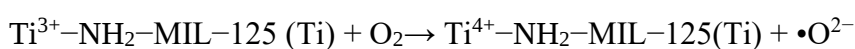
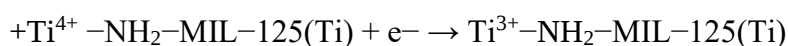
Kumar e Devi (2011) relataram o importante fato que a separação de carga é maximizada a partir do contato íntimo dos semicondutores, este fator é observado nas micrografias do compósito do material de interesse neste estudo. Além disso, os mesmos autores discorrem sobre a dependência da adsorção do poluente na transferência de elétrons na heterojunção. Há aumento da adsorção do corante neste trabalho com o aumento da superfície do compósito usando o conjunto de placas, como também pelo uso da estrutura metalorgânica conhecida por sua alta porosidade.

A Figura 46 sugere o mecanismo geral simplificado da degradação fotocatalítica do azul de metileno empregando o compósito MIL-125- NH_2 (Ti). As equações envolvidas encontram-se a seguir.

Figura 46 – Esquema simplificado de cargas fotogeradas proposto para o compósito NT TiO_2 e MIL-125- NH_2 (Ti)



Fonte: Autoria própria.



5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho foram construídos sistemas compósito na forma de monólito com a finalidade de tratar solução aquosa de corante azul de metileno por meio de fotocatalise heterogênea. Inicialmente, os testes na síntese de nanotubos de TiO_2 por anodização e síntese *in situ* de estruturas metalorgânicas com precursores metálicos e ligantes orgânicos diferentes formaram compósitos em pequenas placas, estes foram caracterizados e após realização de experimentos observando qual deles seria eficiente na degradação do corante. O uso do substrato de TiO_2 aliado a estrutura metalorgânica MIL-125-NH₂ (Ti) apresentou maior degradação do azul de metileno; novas propriedades físicas e químicas foram ocasionadas pelo efeito sinérgico na junção destes materiais.

A síntese de nanotubos de TiO_2 por anodização e síntese *in situ* da MIL-125-NH₂ solvotermicamente foi eficiente resultando em nanotubos com $72 \pm 11,7$ nm e estruturas metalorgânica de titânio aminadas de morfologia bipirâmide truncada para o volume de solventes usados. É possível confirmar a formação da MOF pelo difratogramas e infravermelho realizados. Este compósito foi montado em sistema de microrreatores e o sistema tornou-se contínuo. O *band gap* deste material no valor de 2,7 eV, o que faz com que tal material consiga absorver uma região pequena do espectro visível auxiliando no mecanismo fotocatalítico. No entanto, este material não exibe a mesma eficiência num segundo ciclo catalítico diminuindo em 60% quando comparado ao ponto de 360 min do primeiro ciclo. Faz-se necessário realizar a análise de Carbono Orgânico Total (COT) para indicar se há mineralização no processo.

Os testes de toxicidade realizados evidenciaram que as sementes das placas utilizadas na concentração inicial de 15 mg.L^{-1} germinaram, porém algumas delas tiveram sua parte aérea e radículas coradas de azul. O tratamento não afetou a germinação, entretanto provocou variações no desenvolvimento da *Lactuca sativa* em amostras pouco diluídas.

Sendo assim algumas perspectivas são sugeridas para trabalhos posteriores, como:

- a) testar outros precursores metálicos que possam apresentar *band gap* propícios para fotocatalise e possuem melhor aderência no substrato de nanotubos de TiO_2 , obtendo a capacidade de reutilização com mínimas perdas de eficiência de fotocatalise;

- b) reavaliar a síntese da MOF MIL-125 (Ti) para conseguir investigá-la melhor;
- c) submeter as estruturas metalorgânicas sintetizadas a alto vácuo para retirada de solvente residual da estrutura e realizar a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio;
- d) realizar análise em FTIR das soluções antes e após o início da reação com o fotocatalisador, a fim de observar se há presença de ligante orgânico na solução.
- e) realizar análise de carbono orgânico total (COT) para observar se há mineralização do corante;
- f) repetir teste de fitotoxicidade com outro organismo, como por exemplo bactérias;
- g) identificar os compostos intermediários (subprodutos) formados por Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas;
- h) realizar análises eletroquímicas (Mott Schokty e voltametria cíclica) para investigar o posicionamento de bandas de cada material e poder de redução/oxidação dos mesmo;
- i) fazer testes com efluente real provenientes de lavanderias têxteis e realizar todo o estudo de intermediários formados durante a fotodegradação, suas implicações no processo e toxicidade final.

REFERÊNCIAS

- ABDPOUR, S.; KOWSARI, E.; MOGHADAM, M. R. A. Synthesis of MIL-100(Fe)/MIL-53(Fe) as a novel hybrid photocatalyst and evaluation photocatalytic and photoelectrochemical performance under visible light irradiation. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 262, p. 172-180, 2018.
- ABE, R., SAYAMA, K. e ARAKAWA, H. Dye-sensitized photocatalysts for efficient hydrogen production from aqueous I⁻ solution under visible light irradiation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A**, v. 166, p. 115-122, 2004.
- ABIT. Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**, 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/publicacoes/cartilha_rtcc.pdf>. Acesso em: 17 jun. 2019.
- Atlas Eólico e Solar de Pernambuco**, 2017. Disponível em: <[http://www.atlaseolicosolar.pe.gov.br/chapter/metodologia.html?Insola%C3%A7%C3%A3o%20M%C3%A9dia%20no%20Inverno%20\(mar%C3%A7o%20a%20agosto\)](http://www.atlaseolicosolar.pe.gov.br/chapter/metodologia.html?Insola%C3%A7%C3%A3o%20M%C3%A9dia%20no%20Inverno%20(mar%C3%A7o%20a%20agosto))> e <[http://www.atlaseolicosolar.pe.gov.br/chapter/metodologia.html?Insola%C3%A7%C3%A3o%20M%C3%A9dia%20no%20Ver%C3%A3o%20\(setembro%20a%20fevereiro\)>](http://www.atlaseolicosolar.pe.gov.br/chapter/metodologia.html?Insola%C3%A7%C3%A3o%20M%C3%A9dia%20no%20Ver%C3%A3o%20(setembro%20a%20fevereiro)>)>. Acesso em: 23 nov. 2019.
- AUSTIN, R. H.; LIM, S. The Sackler Colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 105, n. 45, p. 17217-17221, 2008.
- BACCARO, A. L. B.; CORDON, L. D.; NISHIMURA, F. G.; GUTZ, I. G. R. Fotocatálise mediada por TiO₂ no estado nanoparticulado: revisão da reatividade pelo conceito de *traps* e algumas aplicações em química analítica. **Química Nova**, v. 42, n. 3, p. 329-345, 2019.
- BASTIAN, E. Y. O., ROCCO, J. L. S. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. 2^a Edição. CETESB/SINDTÊXTIL, 2009. 99-99 ISBN 9788561405083.
- BAUER, S.; SERRE, C.; DEVIC, T.; HORCAJADA, P.; MARROT, J.; FÉREY, G.; STOCK, N. High-Throughput Assisted Rationalization of the Formation of Metal Organic Frameworks in the Iron(III) Aminoterephthalate Solvothermal System. **Inorganic Chemistry**, v.47, n. 17, p.7568-7576, 2008.
- BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178-189, 2016.
- BRASIL. **Ministério do Meio Ambiente**. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.

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, 2014.

CHANG, X.; HUANG, J.; CHENG, C.; SHA, W. E. I.; LI, X.; JI, G.; DENG, S.; GANG, Y. Photocatalytic decomposition of 4-t-octylphenol over NaBiO₃ driven by visible light: Catalytic kinetics and corrosion products characterization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 173, n. 1-3, p. 765-772, 2010.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical Reviews**, v. 107, p. 2891-2959, 2007.

DARIANI, R. S.; ESMAEILI, A.; MORTEZAALI, A.; DEHGHANPOUR, S. Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. **Optik**, v. 127, n. 18, p. 7143-7154, 2016.

DEWIL, R.; MANTZAVINOS, D.; POULIOS, I.; RODRIGO, M. A. New perspectives for Advanced Oxidation Processes. **Journal of Environmental Management**, v. 195, n. 2, p. 93-99, 2017.

DU, J. J.; YUAN, Y. P.; SUN, J. X.; PENG, F. M.; JIANG, X.; QIU, L. G.; XIE, A. J.; ZHU, J. F. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 945-951, 2011.

ELETA, A.; NAVARRO, P.; COSTA, L.; MONTES, M. Deposition of zeolitic coatings onto Fecralloy microchannels: Washcoating vs. in situ growing. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 123, n. 1-3, p. 113-122, 2009.

FAN, Y. H.; ZHANG, S. W.; QIN, S. B.; LI, X. S.; QI, S. H. An enhanced adsorption of organic dyes onto NH₂ functionalization titanium-based metal-organic frameworks and the mechanism investigation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 263, p. 120-127, 2018.

FÁVARO, M. A. **Síntese e caracterização da MOF NH₂-MIL-125 (Ti) e sua aplicação como catalisador na reação de condensação de Knoevenagel**, Araraquara, São Paulo, 2016.

FERREIRA, H. S.; RANGEL, M. C. Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1860-1870, 2009.

FLORES, L. S. **Síntese, caracterização e estrutura cristalina de redes metalorgânicas com ligantes mistos N- e O- doadores**. 2015. 137f. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, MG. 2015.

FOSTER, H. A.; DITTA, I. B.; VARGHESE, S.; STEELE, A. Desinfecção fotocatalítica usando dióxido de titânio: espectro e mecanismo de atividade antimicrobiana. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 90, n. 6, p. 1847 - 1868, 2011.

FREM, R. C. G.; ARROYOS, G.; FLOR, J. B. S.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M.; COURA, M. F. MOFs (Metal-Organic Frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178-1191, 2018.

FRIEDMANN, D.; MENDIVE, C.; BAHNEMANN, D. TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 99, n. 3–4, p. 398–406, 2010.

FU, Y.; SUN, D.; CHEN, Y.; HUANG, R.; DING, Z.; FU, X.; LI, Z. Angewandte an amine-functionalized titanium metal organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction. **Angewandte Chemie**, v. 125, p. 3420-3423, 2012.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, 1972.

FUJITA, M.; **From Hofmann Complexes to Organic Coordination Networks**. In: MacGillivray, L.R. (Ed.). Metal-Organic Frameworks: design and application. New Jersey: Wiley & Sons, 2010. p. 1-35.

FUJITA, R. M. L.; JORENTE, M. J. A Indústria Têxtil no Brasil: uma perspectiva histórica e cultural. **Revista ModaPalavra e-periódico**, v. 8, n. 15, p. 153-174, 2015.

GAO, J.; MIAO, J.; LI, P. Z.; TENG, W. Y.; LING, Y.; ZHAO, Y.; LIU, B.; ZHANG, Q. A p-type Ti(IV)-based metal-organic framework with visible-light photo-response. **Chemical Communications**, v. 50, n. 29, p.3786-3788, 2014.

GEORGE, P.; DHABARDE, N. R.; CHOWDHURY, P. Rapid synthesis of titanium based metal organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis. **Materials Letter**, v. 186, p. 151–154, 2017.

GONÇALVES, R. V. Síntese e Aplicação de Nanotubos de Óxido de Tântalo Fabricados Por Anodização: Um Promissor Fotocatalisador Para Geração de Hidrogênio. **Tese** (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2012.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes têxteis. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HAMEED, B. B., ISMAIL, Z. Z. Decolorization, biodegradation and detoxification of reactive red azo dye using non-adapted immobilized mixed cells. **Biochemical Engineering Journal**, v.137, 71-77, 2018.

HERNÁNDEZ, G.; CORREA, C. M. Los monolitos. **Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia**, n. 18, p. 76-88, 1999.

HENDON, C. H.; TIANA, D.; FONTECAVE, M.; SANCHEZ, C.; D'ARRAS, L.; SASSOYE, C.; ROZES, L.; MELLOTT-DRAZNIEKS, C.; WALSH, A. Engineering the

Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal– Organic Framework through Ligand Functionalization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 30, p. 10942–10945, 2013.

HOU, L.; YANG, L.; LI, J.; TAN, J.; YUAN, C. Efficient sunlight-induced methylene blue removal over one-dimensional mesoporous monoclinic BiVO₄ nanorods. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2012, p. 1-9, 2012.

HU, S.; LIU, M.; LI, K.; ZUO, Y.; ZHANG, A.; SONG, C.; ZHAN, G.; GUO, X. Solvothermal synthesis of NH₂-MIL-125 (Ti) from circular plate to octahedron. **CrystEngComm**, v. 16, p. 9645-9650, 2014.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology. In The Gold Book, 2nd ed.; McNaught, A.D., Wilkinson, A., Eds.; **Blackwell Scientific Publications**: Oxford, UK, 1997.

JIA, J.; XU, F.; LONG, Z. Y.; HOU, X.; SEPANIAK, M. J. Metal-organic framework MIL-53(Fe) for highly selective and ultrasensitive direct sensing of MeHg⁺. **Chemical Communications**, v. 49, n. 41, p. 4670-4672, 2013.

JIN, D.; XU, Q.; YU, L.; HU, X. Photoelectrochemical detection of the herbicide clethodim by using the modified metal-organic framework amino-MIL-125(Ti)/TiO₂. **Microchim Acta**, v. 182, p. 1885–1892, 2015.

JOSEPH, L.; JUN, B. M.; JANG, M.; PARK, C. M.; MUÑOZ-SENMACHE, J. C.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; HEYDEN, A.; YU, M.; YOON, Y. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 369, p. 928-946, 2019.

KANT, R. Textile dyeing industry an environmental hazard. **Natural Science**, v. 4, n. 1, p. 22-26, 2012.

KARTHIK, P.; VINOTH, R.; ZHANG, P.; CHOI, W.; BALARAMAN, E.; NEPPOLIAN, B. π - π interaction between metal–organic framework and reduced graphene oxide for visible-light photocatalytic H₂ production. **ACS Applied Energy Matererials**, v. 1, n. 5, p. 1913-1923, 2018.

KASTEL, S. **The chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications**. Volume 1 e 2. Germany: Wiley-VCH (2016) 865.

KAUR, P.; KUSHWAHA, J. P.; SANGAL, V. K. Transformation products and degradation pathway of textile industry wastewater pollutants in Electro-Fenton process. **Chemosphere**, v. 207, p. 690-698, 2018.

KENDALL, R.; ANDERSON, T.; BAKER, R.; BENS, C.; CARR, J.; CHIODO, L.; COBB III, G.; DICKERSON, R.; DIXON, K.; FRAME, L.; HOOPER, M.; MARTIN, C.; MCMURRY, S.; PATINO, R.; SMITH, E.; THEODORAKIS, C. Ecotoxicology. in: Curtis, D.Klaassen (Ed.), Casarett & Doull's **Toxicology: The Basic Science of Poissonssixth** ed. , McGrawHill Professional, p. 674–696, 2001.

KHATAEE, A.; MANSOORI, G. A. Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications. **Singapore: World Scientific**, p. 196, 2012.

KIM, S.; KIM, J.; KIM, H.; CHO, H.; AHN, W. Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. **Catalysis Today**, v. 204, p. 85-93, 2013.

KOZLOVA, E. A.; PANCHENKO, V. N.; HASAN, Z.; KHAN, N. A.; TIMOFEEVA, M. N.; JHUNG, S. H. Photoreactivity of metal-organic frameworks in the decolorization of methylene blue in aqueous solution. **Catalysis Today**, v. 266, p. 136-143, 2016.

KUMAR, S. G.; DEVI, L. G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/Visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 46, p. 13211-13241, 2011.

LEE, K. **Anodic growth of porous metal oxides and their applications**. Ph.D. Thesis, Friedrich-Alexander Universität, Erangen-Nürnberg, Germany, 2013.

LEVENSPIEL, O. A review, with 7 refs., of development in chem. reaction engineering field and chem. reaction engineering approaches. **Chemical Reaction Engineering**, [S.l: s.n.], v. 38, p. 4140-4143, 1999.

LI, H. X., XU, B., TANG, L., ZHANG, J. H., MAO, Z. G. Reductive decolorization of indigo carmine dye with *Bacillus* sp MZS10. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 30-37, 2015.

LIANG, R.; JING, F. SHEN, L.; QIN, N.; WU, L. MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 287, p. 364-372, 2015.

LÓPEZ, R.; GÓMEZ, R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 61, p. 1-7, 2012.

MARCI, G.; PALMISANO, L. Heterogeneous Photocatalysis. In: Augugliaro, V.; Palmisano, G.; Palmisano, L.; Soria, J. **Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: an overview of their distinctive features**. Elsevier, 2019, cap. 1, p. 1-24.

MALIK, A.; GROHMANN, E.; AKHTAR, R. Environmental deterioration and human health. In: KHAN, S.; MALIK, A. **Environmental and health effects of textile industry wastewater**. India: Springer Netherlands, 2014, cap. 4, p. 55-71.

MARINI, P.; LOWE, T. R.; MORAES, C. L.; MORAES, D. M.; LOPES, N. F. Qualidade fisiológica de sementes e crescimento de plântulas de alface (*Lactuca sativa* L.) submetidas ao nitrogênio. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 31, n. 1, p. 222-227, 2008.

MEI, W.; LI, D.; XU, H.; ZAN, J.; SUN, L.; LI, Q.; ZHANG, B.; WANG, Y.; XIA, D. Effect of electronic migration of MIL-53(Fe) on the activation of peroxymonosulfate under visible light. **Chemical Physics Letters**, v. 706, p. 694-701, 2018.

MILLANGE, F.; GUILLOU, N.; WALTON, R. I.; GRENÈCHE, J. M.; MARGIOLAKI, I.; FÉREY, G. Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks. **Chemical Communications**, v. 39, p. 4732-4734, 2008.

MINAGAR, S.; BERNDT, C. C.; WANG, J.; IVANOVA, E.; WEN, C. A review of the application of anodization for the fabrication of nanotubes on metal implant surfaces. **Acta Biomaterialia**, v. 8, p. 2875–2888, 2012.

MOREIRA, C. V. C. **Síntese e caracterização de redes metal-orgânicas à base de titânio (Ti-MOFs) para uso na fotodegradação de poluentes orgânicos**. 58f. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017.

MOYA, J. R. G. **Nanotubos de TiO₂ sensibilizados com Quantum Dots de CdS e suas aplicações para a geração de hidrogênio mediante fotocatalise e fotoeletrocatalise**. 112f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

MUNN, A. S.; RAMIREZ-CUESTA, A. J.; MILLANGE, F.; Walton, R. I. Interaction of methanol with the flexible metal-organic framework MIL-53(Fe) observed by inelastic neutron scattering. **Chemical Physics**, v. 427, p. 30-37, 2013.

NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 169– 189, p. 13, 2012.

NATARAJAN, S.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. **Journal of Environmental Science**, v. 65, p. 201-222, 2018.

NATARAJAN, T. S.; NATARAJAN, K.; BAJAJ, H. C.; TAYADE, R. J. Study on identification of leather industry waste water constituents and its photocatalytic treatment. **Journal of Environmental Science and Technology**, v. 10, p. 855–864, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. Heterogeneous photocatalysis and its environmental applications. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 69-72, 1998.

NGUYEN, H. L. The chemistry of titanium-based metal–organic frameworks. **New Journal of Chemistry**, v.41, p. 14030-14043, 2017.

NGUYENA, V. H.; BACH, G. L.; BUI, Q. T. P.; NGUYEN, T. D.; VO, D. V. N.; VU, H. T.; DO, S. T. Composite photocatalysts containing MIL-53(Fe) as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of rhodamine B under visible light irradiation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 6, p. 7434-7441, 2018.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, v. 59, p. 338-344, 2013.

OMIDVAR, H.; GOODARZI, S.; SEIF, A.; AZADMEHR, A. R. Influence of anodization parameters on the morphology of TiO₂ nanotube arrays. **Superlattices and Microstructures**, v. 50, n. 1, p. 26–39, 2011.

OVEISI, M.; ASLI, M. A.; MAHMOODI, N. M. MIL-Ti metal-organic frameworks (MOFs) nanomaterials as superior adsorbents: Synthesis and ultrasound-aided dye adsorption from multicomponent wastewater systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 347, p. 123-140, 2018.

PABLOS, C.; MARUGAN, J.; GRIEKEN, R. V.; SERRANO, E. Emerging micropollutant oxidation during disinfection processes using UV-C, UV-C/H₂O₂, UV-A/TiO₂ and UV-A/TiO₂/H₂O₂. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 1237-1245, 2013.

PAIVA, L. S. **Dispositivos de microcanais para degradação fotocatalítica de efluente têxtil**. 2016. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2016.

PANDOLI, O.; ROSSO, T. D.; SANTOS, V. M.; REZENDE, R. S.; MARINKOVIC, B. A. Prototyping of photocatalytic microreactor and testing of photodegradation of organic dye. **Química Nova**, v. 38, n. 6, p. 859-863, 2015.

PAULINO, T. R. S.; ARAÚJO, R. S.; SALGADO, B. C. B. Estudo de oxidação avançada de corantes básicos via reação Fenton (Fe²⁺/H₂O₂). **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 3, p. 347-352, 2015.

PI, Y.; LI, X.; XIA, Q.; WU, J.; LI, Y.; XIAO, J.; LI, Z. Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Engineering Journal**, v. 337, p. 351-371, 2018.

QU, L.; WANG, J.; XU, T.; CHEN, Q.; CHENB, J.; SHI, C. Iron (III)-based metal-organic frameworks as oxygen-evolving photocatalysts from water. **Sustainable Energy Fuels**, v. 9, n. 2, p. 2109-2114, 2018.

RAMOS, A. L. D.; TANASE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 123-133, 2014.

RAUF, M. A.; MEETANI, M. A.; KHALEEL, A.; AHMED, A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. **Chemical Engineering Journal**, v.157, p. 373-378, 2010.

RODRÍGUEZ, N. A.; SAVATEEV, A.; GRELA, M. A.; DONTSOVA, D. Facile Synthesis of Potassium Poly(heptazine imide) (PHIK)/Ti-Based Metal–Organic Framework (MIL-125-NH₂) Composites for Photocatalytic Applications. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 27, p. 22941-22949, 2017.

ROY, P.; ALBU, S. P.; SCHMUKI, P. TiO₂ nanotubes in dye-sensitized solar cells: higher efficiencies by well-defined tube tops. **Electrochemistry Communications**, v. 12, n.7, p. 949–951, 2010.

ROY, S.; BAUER, T.; AL-DAHMAN, M.; LEHNER, P.; TUREK, T. Monoliths as multiphase reactors: A review. **AIChE Journal**, v. 50, n. 11, p. 2918–2938, 2004.

SANTANA, R. M. R.; CHARAMBA, L. C. V.; NASCIMENTO, G. E.; OLIVEIRA, J. G. C.; SALES, D. C. S.; DUARTE, M. M. M. B. NAPOLEÃO, D. C. Degradation of Textile dyes employing advanced oxidative processes: kinetic, equilibrium modeling, and toxicity study of seeds and bacteria. **Water Air Soil Pollut**, v. 230, n. 136, p. 1-13.

SANTOS, J. M. **Nanotubos de TiO₂ sensibilizados por nanopartículas de Ag e Au para produção de H₂ por fotocatalise da H₂O**. Recife: UFPE, 2018.

SCHMAL, M. **Catálise heterogênea**. 1ª Edição. Rio de Janeiro: Synergia, 2011.

SEBRAE. **Estudo econômico do arranjo produtivo local de confecções do Agreste**. 2013. Disponível em: <<https://www.sebrae.com.br/Sebrae/Portal%20Sebrae/Anexos/Estudo%20Economico%20do%20APL%20de%20Confeccoes%20do%20Agreste%20-%20%2007%20de%20MAIO%202013%20%20docx.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

SHARMA, S. C. D., SUN, Q., LI, J. W., WANG, Y. W., SUANON, F., YANG, J. Y., YU, C. P. Decolorization of azo dye methyl red by suspended and co-immobilized bacterial cells with mediators anthraquinone-2,6-disulfonate and Fe₃O₄ nanoparticles. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 112, p. 88-97, 2016.

SHIMIZU, N.; OGINO, C.; DADJOUR, M. F.; MURATA, T. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO₂ pellets in water. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 14, n. 2, p. 184-190, 2007.

SILVA, A. F. **Aplicação de sistemas fotocatalíticos para produção de hidrogênio a partir de nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas por corantes orgânicos**. Recife: UFPE, 2013.

SIMONSEN, M. E.; SØGAARD, E. G. Sol–gel reactions of titanium alkoxides and water: influence of pH and alkoxy group on cluster formation and properties of the resulting products. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, [s.l.], v. 53, n. 3, p.485-497, 2009.

SINGH, J.; SHARMA, S.; AANCHAL; BASU S. Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-Fenton catalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 376, p. 32-42, 2019.

SMALLEY, A. P.; REID, D. G.; TAN, J. C.; LLOYD, G. O. Alternative synthetic methodology for amide formation in the post-synthetic modification of Ti-MIL125-NH₂. **CrystEngComm**, v. 15, p. 9368-9371, 2013.

SMEDT, C. D.; SPANOGHE, P.; BISWAS, S.; LEUS, K.; VOORT, P. V. D. Comparison of different solid adsorbents for the removal of mobile pesticides from aqueous solutions. **Adsorption**, v. 21, p. 243-254, 2015.

SOARES, T. A. S. **Síntese de nanotubos obtidos pelo processo de anodização sob a liga Ti-75Ta como fotocatalisador para fotogeração de H₂**. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE. 2017.

SOHAIL, M.; KIM, H.; KIM, T. W. Enhanced photocatalytic performance of a ti-based metalorganic framework for hydrogen production: Hybridization with ZnCr-LDH nanosheets. **Scientific Reports**, v. 9, n. 7584, p. 1-11, 2019.

SONG, H.; SUN, Z.; XU, Y.; HAN, Y.; XU, J.; WU, J. SUN, T.; MENG, H. Fabrication of NH₂-MIL-125(Ti) incorporated TiO₂ nanotube arrays composite anodes for highly efficient PEC water splitting. **Separation and Purification Technology**, v. 228, n. 115769, p. 1-11, 2019.

STAGI, L.; CARBONARO, C. M.; CORPINO, R.; CHIRIU, D.; RICCI, P. C. Light induced TiO₂ phase transformation: Correlation with luminescent surface defects. **Physica Status Solidi (b)**, v.252, n. 1, p.124-129, 2015.

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933-969, 2011.

TAKAHASHI, N., KUMAGAI, T. Removal of dissolved organic carbon and color from dyeing wastewater by pre-ozonation and subsequent biological treatment. **Ozone: Science and Engineering**, v. 28, p. 199–205, 2006.

TEIXEIRA, Cláudia Poli de Almeida Barêa; JARDIM, Wilson de Figueiredo. Processos Oxidativos Avançados - Conceitos teóricos. **Caderno Temático**, v. 3, 2004.

WANG, H.; YUAN, X.; WU, Y.; ZENG, G.; CHEN, G.; CHEN, X.; LENG, L.; WU, Z.; JIANG, L.; LI, H. Facile synthesis of amino-functionalized titanium metal-organic frameworks and their superior visible-light photocatalytic activity for Cr(VI) reduction. **Journal of Hazardous Materials**, .286, p. 187-194, 2015.

WANG, H.; YUAN, X.; WU, Y.; ZENG, G.; DONG, H.; CHEN, X.; LENG, L.; WU, Z.; PENG, L. In situ synthesis of In₂S₃@MIL-125(Ti) core-shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 186, p. 19-29, 2016.

WANG, B; ZHANG, G; SUN, Z; ZHENG, S. Synthesis of natural porous minerals supported TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation. **Powder Technology**, v. 262, p. 1–8, 2014.

WANG, L.; ZHANG, Y.; LOU, Y.; GUO, Y.; LU, G.; GUO, Y. Pd catalyst supported on activated carbon honeycomb monolith for CO oxidation and the application in air purification of vehicular tunnel. **Fuel Processing Technology**, v. 122, p. 23–29, 2014.

WAGHMODE, T. R., KURADE, M. B., KAGALKAR, A. N., GOVINDWAR, S. P. Differential fate of metabolism of a disperse dye by microorganisms *Galactomyces geotrichum* and *Brevibacillus laterosporus* and their consortium GG-BL. **Journal of Environmental Sciences**, v. 24, n. 7, p. 1295-1304, 2012.

XIONG, W.; ZENG, Z.; LI, X.; ZENG, G.; XIAO, R.; YANG, Z. ZHOU, Y.; ZHANG, C.; CHENG, M.; HU, L.; ZHOU, C.; QIN, L.; XU, R.; ZHANG, Y. Multi-walled carbon nanotube/amino-functionalized MIL-53(Fe) composites: Remarkable adsorptive removal of antibiotics from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 210, p. 1061-1069, 2018.

XUE, C.; ZHANG, F.; CHANG, Q.; DONG, Y.; WANG, Y.; HU, S.; YANG, J. MIL-125 and NH₂-MIL-125 modified TiO₂ nanotube array as efficient photocatalysts for pollutant degradation. **Chemistry Letters**, v. 4, n. 6, p. 711-714, 2018.

YANG, H.; FEI, H. A generic and facile strategy to fabricate metal–organic framework films on TiO₂ substrates for photocatalysis. **Dalton Transactions**, v. 46, p. 2751-2755, 2017.

YOO, H.; KIM, M.; KIM, Y.-T.; LEE, K.; CHOI, J. Catalyst-doped anodic TiO₂ nanotubes: binder-free electrodes for (photo)electrochemical reactions. **Catalysts**, v. 8, n. 11, p. 1-25, 2018.

YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182–186, 2012.

ZAINUDIN, N. F.; ABDULLAH, A. Z.; MOHAMED, A. R. Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 299–306, 2010.

ZHAO, Y.; CAI, W.; CHEN, J.; MIAO, Y.; BU, Y. A Highly Efficient Composite Catalyst Constructed from NH₂-MIL-125(Ti) and Reduced Graphene Oxide for CO₂ Photoreduction. **Frontiers in Chemistry**, v. 7, p. 789.

ZHU, S.; LIU, P.; WU, M.; ZHAO, W.; LI, G.; TAO, K.; YI, F.; HAN, L. Enhanced photocatalytic performance of BiOBr/NH₂-MIL-125(Ti) composite for dye degradation under visible light. **Dalton Transactions**, v. 45, p. 17521-17529, 2016.

ZLOTEA, C.; PHANON, D.; MAZAJ, M.; HEURTAUX, D.; GUILLERM, V.; SERRE, C.; HORCAJADA, P.; DEVIC, T.; MAGNIER, E.; CUEVAS, F.; FÉREY, G.; LLEWELLYN, P. L.; LATROCHE, M. Effect of NH₂ and CF₃ functionalization on the hydrogen sorption properties of MOFs. **Dalton Transactions**, v. 40, n. 18, p. 4879-4881, 2011.

ZOU, L.; FENG, D.; LIU, T.; CHEN, Y.; YUAN, S.; WANG, K.; FORDHAM, S.; ZHOU, H. A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal–organic frameworks. **Chemical Science**, v. 7, n. 2, p. 1063-1069, 2016.

APÊNDICE A - COMPARAÇÃO DE UMA SEMENTE AMOSTRA INICIAL DE 15 MG.L⁻¹ (AI15) E DO CONTROLE NEGATIVO (ÁGUA)

