

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE REDES METALORGÂNICAS (MOFS) COM
ARQUITETURA DE POROS OTIMIZADA PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS**

Hugo Guimarães Palhares

Orientador: Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes

Co-Orientador: Prof. Manuel Houmard

Belo Horizonte

Setembro/2023

Hugo Guimarães Palhares

**DESENVOLVIMENTO DE REDES METALORGÂNICAS (MOFS) COM
ARQUITETURA DE POROS OTIMIZADA PARA REMOÇÃO DE
CONTAMINANTES ORGÂNICOS EM MEIOS AQUOSOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Eduardo Henrique Martins Nunes

Co-Orientador: Prof. Manuel Houmard

Belo Horizonte

2023

P161d

Palhares, Hugo Guimarães.

Desenvolvimento de redes metalorgânicas (MOFs) com arquitetura de poros otimizada para remoção de contaminantes orgânicos em meios aquosos [recurso eletrônico] / Hugo Guimarães Palhares. – 2023.

1 recurso online (178 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Eduardo Henrique Martins Nunes.

Coorientador: Manuel Houmard.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Anexos: f. 177-178.

Bibliografia: f. 163-176.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Compósitos - Teses. 4. Adsorção - Teses. 5. Fotocatálise - Teses. I. Nunes, Eduardo Henrique Martins. II. Houmard, Manuel. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 620(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A tese intitulada "**Desenvolvimento de Redes Metalorgânicas (MOFs) com Arquitetura de Poros Otimizada para Remoção de Contaminantes Orgânicos em Meios Aquosos**", área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, apresentada pelo candidato **Hugo Guimarães Palhares**, para obtenção do grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Documento assinado digitalmente

gov.br **EDUARDO HENRIQUE MARTINS NUNES**
Data: 10/10/2023 10:38:15-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
Orientador (UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br **MANUEL NOEL PAUL GEORGES HOUMARD**
Data: 09/10/2023 19:26:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Manuel Houmard
(UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br **RODRIGO LAMBERT OREFICE**
Data: 09/10/2023 12:54:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Rodrigo Lambert Oréfice
(UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br **ANA CLAUDIA QUEIROZ LADEIRA**
Data: 09/10/2023 12:23:23-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dra. Ana Cláudia Queiroz Ladeira
(CNEN/CDTN)

Documento assinado digitalmente

gov.br **BRENO ROCHA BARRIONI**
Data: 07/10/2023 00:29:13-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Breno Rocha Barrioni
(UFLA)

Dr. Daniel Dornellas Athayde
(UFMG)

Documento assinado digitalmente

gov.br **DANIEL MAJUSTE**
Data: 13/11/2023 09:56:17-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 06 de outubro de 2023

Agradecimentos

Agradeço primeiramente à minha família por todo o apoio dado ao longo da minha jornada. Aos meus pais por me ensinarem a importância de ser fiel aos nossos valores, pelo incentivo aos estudos e pelo apoio incondicional. Aos meus tios e tias por todo apoio em diferentes momentos da minha vida, sem os quais essa jornada teria sido impossível.

Agradeço aos meus eternos orientadores, Prof. Eduardo Nunes e Prof. Manuel Houmard, por serem fonte de inspiração, por me ajudarem a trilhar o caminho na pós-graduação e por toda a confiança depositada no projeto escolhido. À Prof. Ana Cláudia por minha iniciação e incentivo à pesquisa. Aos meus supervisores de pesquisa no exterior Prof. Michel Langlet e David Riassetto por me acolherem e por ajudarem no desenvolvimento do projeto.

Agradeço ao meu namorado Eric pelo companheirismo e pelo apoio incondicional durante toda a minha jornada na pós-graduação.

Agradeço aos amigos e colegas de laboratório pelos momentos de descontração, inspiração e apoio.

Agradeço aos órgãos de fomento CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro em forma de bolsas no Brasil e no exterior, bem como por meio de projetos, sem os quais seria inviável a execução do projeto.

Por fim, agradeço também à minha segunda casa, a UFMG (DEMET e PPGEM), por possibilitar a minha formação desde a graduação até o doutorado, por fornecer a estrutura e ambiente necessários para o aprendizado e execução do trabalho científico. De forma complementar, gostaria de agradecer ao CTNano e ao Prof. Rodrigo Oréfice pela vital ajuda com diversas técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

Resumo

As Redes Metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks* – MOFs) constituem uma classe de materiais pertencentes ao grupo dos polímeros de coordenação. São caracterizadas por exibirem elevada área superficial específica e estrutura microporosa que pode ser controlada a partir da escolha criteriosa de seus componentes: nós metálicos (*clusters*) e ligantes orgânicos que fazem a conexão destes nós. Tais estruturas oferecem ainda a possibilidade de diversas configurações de rede, o que permite sua modificação para melhor atender aos requisitos de determinada aplicação. Tais características são especialmente interessantes nos campos que envolvem adsorção e catálise. Em ambos os casos, a grande área superficial específica e elevada densidade de sítios ativos são capazes de proporcionar uma alta eficiência em tais processos. Entretanto, poucos estudos avaliaram de forma mais ampla a influência na criação de defeitos em tais estruturas em processos práticos. Desta maneira, o atual trabalho visa investigar a obtenção de materiais com porosidade ajustada, combinando a microporosidade intrínseca das MOFs de metal tetravalente (Ti)MIL-125 (*Material from Institute Lavoisier*) e (Zr)UiO-66 (*University of Oslo*) com a criação de defeitos, por meio do controle da taxa de cristalização e crescimento dos cristais produzidos. Estes materiais foram escolhidos por apresentarem características interessantes como alta estabilidade e fotoatividade, além de representarem uma classe de MOFs relativamente recentes, os de metais tetravalentes (UiO-Zr⁴⁺ e MIL-Ti⁴⁺). A expansão da rede microporosa e geração de mesoporos, que podem ser obtidos a partir da geração de defeitos na estrutura cristalina, aumentou significativamente a transferência de massa e o acesso a sítios ativos, possibilitando um aumento de escala nos processos supracitados. Em adsorção, as diferentes MOFs obtidas foram testadas com contaminantes orgânicos de diferentes naturezas a fim de ter uma melhor compreensão dos principais mecanismos de interação nas diferentes estruturas. Em fotocatalise, as MOFs sintetizadas, bem como compósitos formados a partir da combinação dessas redes com outro semicondutor tipicamente utilizado em processos fotocatalíticos, o TiO₂ (anatásio), foram avaliadas quanto à fotodegradação de um corante com elevada fotoestabilidade. Por fim, as redes metalorgânicas foram testadas em relação à estabilidade, tanto em processos puramente adsorptivos quanto fotocatalíticos.

Palavras-Chave: MOF; UiO-66; MIL-125; compósitos; adsorção; fotocatalise

Abstract

Metal Organic Frameworks (MOFs) are a class of materials belonging to the group of coordinating polymers. They are characterized by having a high specific surface area and microporous structure that can be controlled based on the careful choice of its components: metallic nodes (clusters) and organic ligands that make the connection of these nodes. Such structures also offer the possibility of several network configurations, which allows their modification to better meet the requirements of a specific application. Such characteristics are especially interesting in the fields of adsorption and catalysis. In both cases, the large specific surface area and high density of active sites are capable of providing high efficiency in such processes. However, few studies have broadly evaluated the defect influence in such structures on practical processes. In this way, the current work aims to investigate the synthesis of materials with tailored porosity, combining the intrinsic microporosity of the tetravalent metal MOFs (Ti)MIL-125 (Material from Institute Lavoisier) and (Zr)UiO-66 (University of Oslo) with the creation of defects, by controlling the rate of crystallization and growth of the crystals thus produced. These materials were chosen because they have interesting characteristics such as high stability and photoactivity, in addition to representing a relatively recent class of MOFs, those of tetravalent metals (UiO-Zr⁴⁺ and MIL-Ti⁴⁺). The expansion of the microporous network and generation of mesopores, which can be obtained from the insertion of defects in the crystalline structure, significantly increased the mass transfer and access to active sites, enabling an increase in scale in the aforementioned processes. In adsorption, the different MOFs obtained were tested with organic contaminants of different natures in order to have a better understanding of the main interaction mechanisms on the different structures. In photocatalysis, the synthesized MOFs, as well as composites formed from the combination of these networks with another semiconductor typically used in photocatalytic processes, TiO₂ (anatase), were evaluated for the photodegradation of a high photostable dye. Finally, the metal-organic frameworks were tested regarding their stability, both in purely adsorptive and photocatalytic processes.

Keywords: MOF; UiO-66; MIL-125; composites; adsorption; photocatalysis

Lista de Figuras

Figura 3-1: Imagens do rio em Joinville após o vazamento da empresa Döhler em 2012 ^{24,25}	24
Figura 3-2: Principais classes e processos aplicados em tratamento de água ³²	26
Figura 3-3: Representação esquemática da fotoexcitação do semicondutor TiO ₂ e das reações de oxidação e redução subsequentes ³³	29
Figura 3-4: (A) Diagrama simplificado da estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes. (B) Excitação de um elétron em um semicondutor de transição direta (esquerda) e indireta (direita) ⁴⁶	30
Figura 3-5 - Bandas de energia do TiO ₂ em função do pH ⁷	32
Figura 3-6: Esquerda: A MOF-5 à base de zinco e carboxilato, onde cada unidade [Zn ₄ O] é conectada por seis benzeno-1,4-dicarboxilatos ⁶⁵ . Direita: HKUST-1 com dímeros "roda de pás" de cobre (II) em ponte com benzeno-1,3,5-tricarboxilatos ⁶⁶ . Os átomos de hidrogênio não são mostrados para melhor clareza das estruturas. Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza escuro: C; vermelho: O.	34
Figura 3-7: Diferentes estruturas isoreticulares de Zr-MOFs [Zr ₆ (μ ₃ -O) ₄ (μ ₃ -OH) ₄ (COO) ₁₂]: A) obtidas a partir do alongamento do ligante orgânico (descrito abaixo de cada isoestrutura) ⁷¹ e B) obtido a partir da funcionalização do ligante com um grupo amino (2-aminobenzeno-1,4-dicarboxilato) ⁶⁹	36
Figura 3-8: Representação esquemática do princípio HSAB de Pearson aplicado à síntese de MOFs. (a) Ácidos e Bases Duras: BDC = Benzeno-1,4-dicarboxilato; BPDC = Bifenil-4,4'-dicarboxilato; BTB = 1,3,5-benzenotrisbenzoato; BTC = Benzeno-1,3,5-tricarboxilato; TCPP = Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina; (b) Ácidos e Bases Macias: 1,4-BDPB = 1,4-bis[(3,5-dimetil)pirazol-4-il]benzeno; BIM = Benzimidazolato; MeIM = 2-metilimidazolato; TPP = 5,10,15,20-Tetra(1H-pirazol-4-il)porfirina; PZ = Pirazol. Este esquema foi montado a partir de diferentes referências ⁷⁷⁻⁸²	39
Figura 3-9: MIL-125: (a) a banda de valência (VB) é composta pelos orbitais C 2p do ligante BDC (em detalhe); (b) a banda de condução (CB) é composta por orbitais O 2p e orbitais Ti 3d do núcleo inorgânico (em detalhe). ⁹⁸	46
Figura 3-10: Ilustração do efeito da substituição de -NH ₂ , a qual cria um nível adicional entre as bandas de condução (CB) e valência (VB) da Zn-MOF (MOF-5), diminuindo efetivamente o band gap e fornecendo à MOF fotoresposta à luz visível. ⁴	47
Figura 3-11: (Esquerda) Band gaps previstos por modelos computacionais da MIL-125 e seus análogos contendo ligantes BDC funcionalizados. Considerou-se a substituição de 10% dos ligantes originais pelo respectivo ligante funcionalizado, exceto na mistura descrita em laranja. (Direita) Resultados calculados experimentalmente utilizando diferentes frações de BDC funcionalizado com grupos amino. ⁹⁸	47
Figura 3-12: Alinhamento eletrônico da banda em relação ao nível de vácuo dos três MOFs considerados aqui nos cálculos de DFT (teoria da densidade funcional), onde são mostrados os orbitais que contribuem para o HOCO (Highest Occupied Crystalline Orbital) e LUCO (Lowest Unoccupied Crystalline Orbital). M e L correspondem à localização desses orbitais no metal ou ligante, respectivamente. ¹⁰³	49

Figura 3-13: Unidades secundárias de construção (SBUs) comumente observadas nas redes metalorgânicas (preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: metal; amarelo: outros. (A) roda de pás (padle-wheel) binuclear; (B) ampulheta trinuclear; (C) prisma trinuclear; (D) cubóide tetranuclear; (E) octaedro tetranuclear. ¹⁰⁵	50
Figura 3-14: Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs. ⁶⁴	51
Figura 3-15: Exemplo ilustrativo da síntese modulada na produção de Zr-MOF. ⁷¹	53
Figura 3-16: Regulação do tamanho do cristalito na síntese do Zr-bdc MOF UiO-66. Modulação com ácido benzóico (A) e influência da água (B) em diferentes quantidades (dadas como equivalentes em relação ao ZrCl ₄). As barras de escala nas imagens SEM correspondem a 200 nm. (n.d.) - os tamanhos dos cristais não puderam ser determinados pela equação de Scherrer. ¹⁰⁹	54
Figura 3-17: Diagrama de fases ilustrando as transformações físicas envolvidas nas diferentes ativações possíveis de MOF: convencional, troca de solvente, troca por scCO ₂ e liofilização. ¹²⁷	57
Figura 3-18: Representações estruturais de (a) MOF-5 e seus MOFs isoreticulares (b) IRMOF-3, com grupo amino, e (c) IRMOF-16, com ligante estendido (TPDC). (d) Nó metálico Zn ₄ O das três estruturas. Átomos de Zn são representados pelos tetraedros ou esferas em azul, os átomos de O são mostrados em vermelho, os átomos de C em preto e os átomos de N em verde. Os átomos de H não são mostrados para melhor clareza da estrutura. ¹²⁷	59
Figura 3-19: Representação esquemática do processo de liofilização em MOFs (esquerda), com o solvente benzeno, e comparação entre este processo e a de simples troca de solvente (direita), em termos de área superficial obtida após ativação. ¹³³	62
Figura 3-20: Monólito HKUST-1 liofilizado preparado a partir da solução aquecida de DMSO a 80°C (A); SEM com baixa ampliação (B); padrão DRX (C) do monólito comparado ao das partículas HKUST-1 preparadas pelo método solvotermal. ¹³⁶	62
Figura 3-21: Zr-MOFs isoestruturais. A) Exemplo de alguns possíveis parâmetros na síntese da NU-1000 ¹⁴⁶ . B) PCN-222 formado fazendo-se a troca do ligante tetrapótico ¹⁴⁷ . Azul (A) e verde (B) representam átomos Zr; vermelho representa O e OH; cinza representa átomos de carbono.	67
Figura 3-22: (a) Vista em perspectiva próxima de um arranjo cúbico de corpo centrado (cc); a coordenação 12 é evidenciada por linhas amarelas. (b) Vista do octâmero cíclico formado por octaedros de Ti compartilhando vértices e arestas, correspondente às esferas azuis vistas em (a). (c) Vista em perspectiva da MIL-125 obtida com a troca das esferas em (a) pelos respectivos octâmeros, mostrando que o octâmero central está coordenado a 12 outros; as estrelas rosa e azul indicam, respectivamente, os centros de “lacunas” octaédrica (d) e tetraédrica (e) na MIL-125. Em (d) e (e) o código de cores é o seguinte: carbono, cinza; oxigênio vermelho; água verde; titânio, amarelo. ¹⁵	69
Figura 3-23: Ilustração esquemática da reação de produção fotocatalítica de hidrogênio sobre Pt suportado em Ti-MOF-NH ₂ (foto-depositado) com base no mecanismo LCCT. ⁹⁶	70
Figura 3-24: (a) Estrutura da unidade em forma hexagonal {[Ti ₆ O ₆][iPrO] ₆ [INA] ₆ }. (b) Coordenação das unidades hexagonais com os dímeros Cu ₂ I ₂ . (c) Vista das celas (mesoporos). (d) Imagem dos cristais obtidos. (e) Representação 3D da rede porosa MTM-1. ⁸⁴	73

Figura 3-25: Procedimento sintético que descreve a estratégia para produzir as MOF-901/902 com base na geração de dos mesmos aglomerados Ti-oxo, mas ligados a aldeídos (ligantes) de diferentes comprimentos por condensação de imina (a) e modelo da estrutura cristalina da MOF-901 e da estrutura isoreticular MOF-902 que contém ligante aldeído de cadeia mais longa (b). Código de cores: Ti, azul; C, preto; O, vermelho; N, verde; H, rosa; e segunda camada, laranja. As unidades metóxido presentes nos aglomerados foram removidas para maior clareza. ^{152,153}	74
Figura 3-26: (a) Espectros de absorção UV-Vis da NH ₂ -MIL-125 (Ti) e dos materiais resultantes da dopagem com Au e Pt. Evolução catalítica de H ₂ (b) e de HCOO ⁻ (c) sobre as amostras preparadas sob irradiação com luz visível ($\lambda > 420$ nm). (d-f) Espectros ESR da NH ₂ -MIL-125 (Ti) e das amostras dopadas, em diferentes condições. ¹⁵⁵	76
Figura 3-27: Representação esquemática da propriedade fotoeletroquímica da TiO ₂ @MIL-125-NH ₂ aplicada na oxidação seletiva de álcool benzílico em benzaldeído. ¹⁵⁶	77
Figura 3-28: (a) Degradação da tetraciclina sobre diferentes fotocatalisadores. (b) Resposta fotocorrente periódica ON / OFF sob irradiação com luz visível. ¹⁵⁶	78
Figura 3-29: Representação esquemática da formação do compósito CPO-27-Mg/TiO ₂ . ¹⁵⁷	79
Figura 3-30: Propriedades do compósito comparado aos componentes separados. (a) Isotermas de adsorção de CO ₂ nas CNTP e (b) rendimento fotocatalítico da formação de diferentes produtos. ¹⁵⁷	79
Figura 4-1: Espectro de absorbância nas regiões UV-Vis de solução 10mg/L de azul de metileno (MB).....	86
Figura 5-1: Metodologia empregada na síntese das amostras UiO-66.	88
Figura 5-2: Padrões de difração DRX de amostras sintetizadas com: (a) H ₂ O, (b) HCl, e (c) HAc. O pico marcado com o símbolo “*” está associado à presença de fases minoritárias não identificadas.	91
Figura 5-3: Micrografias eletrônica de transmissão MET de algumas amostras. (a) UiO-66, (b) UiO-66 (10_H ₂ O), (c) UiO-66 (50_H ₂ O), (d) UiO-66 (150_H ₂ O), (e) UiO-66 (33_HCl), and (f) UiO-66 (150_HAc).....	92
Figura 5-4: : Isotermas de sorção de N ₂ obtidos para as amostras (a) UiO-66 (X_H ₂ O); (b) UiO-66 (X_HCl); (c) UiO-66 (X_HAc). Os símbolos fechados e abertos estão associados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente.....	93
Figura 5-5: Distribuição de poros das amostras (a) UiO-66 (X_H ₂ O); (b) UiO-66 (X_HCl); (c) UiO-66 (X_HAc). (Esquerda) distribuição de microporos a partir do modelo NLDFT; (Direita) distribuição de mesoporos a partir do modelo BJH.	94
Figura 5-6: Cinética de adsorção das diferente amostras UiO-66 (X_Y) em soluções aquosas contendo AO7 (pH 5 à temperatura ambiente). Em (a) amostras com H ₂ O; em (b) amostras com HCl e em (c) amostras com HAc. Esquerda: variação da concentração do poluente com o tempo; os segmentos de reta que conectam os pontos de dados são apenas para referência. Direita: variação da capacidade de adsorção com o tempo e ajuste cinético de pseudo-segunda-ordem. A concentração de adsorvente e poluente foi mantida em 200mg.L ⁻¹ e 20mg.L ⁻¹ , respectivamente.....	97
Figura 5-7: Medidas de (a) Termogravimetria e (b) Potencial Zeta de amostras selecionadas	99

Figura 5-8: (a) DRX de amostras obtidas após aumento de 5 vezes na concentração de $ZrCl_4$ e H_2BDC . O padrão DRX da amostra UiO-66 obtida anteriormente também é exibida como referência. Os picos de difração destacados foram indexados de acordo com o trabalho de Butova et al. ¹⁷⁸ . Micrografias MET de (b) MIL-140A, (c) UiO-66 (5_ H_2O) (5x), (d) UiO-66 (10_ H_2O) (5x) e (e) UiO-66 (50_ H_2O) (5x).....	102
Figura 5-9: (a) isotermas de sorção de N_2 e (b) distribuições de tamanho de poros NLDFT de amostras obtidas após um aumento de 5 vezes na concentração de $ZrCl_4$ e H_2BDC em relação ao solvente. Os símbolos fechado e aberto estão relacionados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente. As amostras UiO-66 e MIL-140A também são representadas para fins de comparação.....	104
Figura 5-10: Comportamento de adsorção de amostras obtidas aumentando em cinco vezes a concentração dos precursores. As curvas associadas com UiO-66 e MIL-140A também são mostradas para fins de referência. As linhas sólidas exibidas em (a) são linhas retas conectando os pontos de dados, enquanto as linhas sólidas em (b) foram obtidas após a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. (c) Representação da estrutura do AO7 usado como poluente de referência. A concentração de adsorvente e poluente foi mantida em $200mg.L^{-1}$ e $20mg.L^{-1}$, respectivamente.	106
Figura 5-11: Cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção da UiO-66 (5_ H_2O) (5x) obtidas após variação de sua concentração entre $50mg.L^{-1}$ e $200mg.L^{-1}$. C_e é a concentração do poluente no equilíbrio. Os testes foram conduzidos utilizando AO7 como poluente de referência ($50mg.L^{-1}$).	108
Figura 5-12: Comportamento de adsorção de (a) UiO-66 e (b) UiO-66 (5_ H_2O) (5x) em soluções aquosas contendo AO7, IBU e MB. A concentração de adsorvente e poluentes foi mantida em $100mg.L^{-1}$ e $20mg.L^{-1}$, respectivamente. (c) Comparação da constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (k_2) e capacidade de absorção no equilíbrio (q_e) avaliada para essas MOFs. (d) Representações estruturais dos diferentes poluentes utilizados.	109
Figura 5-13: Potencial Zeta em função do pH para UiO-66 e UiO-66 (5_ H_2O) (5x). Inserção: representação esquemática comparando o mecanismo de adsorção de AO7, IBU e MB na estrutura porosa otimizada da UiO-66 (5_ H_2O)(5x).....	110
Figura 6-1: Padrões de difração DRX das MOFs UiO-66 e MIL-125 sintetizadas, com e sem grupo amino ($-NH_2$). Diferentes amostras UiO-66 foram obtidas variando-se a quantidade de H_2O (em equivalente molar). Os picos principais de cada estrutura foram indexados a partir de outros trabalho. ^{178,192}	117
Figura 6-2: Micrografias eletrônica de transmissão MET das amostras UiO-66(NH_2)_0eq (a-b), UiO-66(NH_2)_10eq (c-d), MIL-125(H) (e-f) e MIL-125(NH_2) (g-h). A barra de escala das imagens à esquerda são de 500 nm, enquanto que as da direita são de 100nm.	118
Figura 6-3: (a) isotermas de sorção de N_2 ; (b) e (c) mostram as distribuições de tamanho de poros NLDFT e BJH em detalhe, respectivamente das amostras MIL-125(X) e UiO-66(X)_Y. Os símbolos fechados e abertos presentes nas isotermas estão relacionados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente.	120

Figura 6-4: Esquematização do efeito de crescimento concatenado de diferentes cristais de MOF: I) representação de um cristal único; II) interpenetração de 2 e III) múltiplos cristais distintos mas de mesma estrutura	121
Figura 6-5: Potencial Zeta das MOFs MIL-125 e UiO-66, sem (a) e com (b) funcionalização (-NH ₂).	123
Figura 6-6: Termogravimetria TGA (esquada) e DTG (direita) de amostras selecionadas.	124
Figura 6-7: Performance de adsorção das diferentes MOFs sintetizadas em a) solução de corante catiônico MB com 100mg.L ⁻¹ de adsorvente e b) corante aniônico AO7 com 100mg.L ⁻¹ de adsorvente. Os símbolos abertos em (a) correspondem a testes com a metade de adsorvente (50mg.L ⁻¹).	126
Figura 6-8: Capacidade de remoção de AO7 e MB das diferentes versões UiO-66 sintetizadas, com e sem grupo amino, com diferentes quantidades de H ₂ O utilizado na síntese. Os valores são referentes ao final do teste (180min) utilizando 20mg.L ⁻¹ dos corantes e 100mg.L ⁻¹ dos diferentes adsorventes.	128
Figura 6-9: Varredura de soluções contendo uma mistura de AO7 e MB em diferentes concentrações, mantendo concentrações equimolares de cada um dos poluentes. Para fins de comparações, soluções contendo apenas AO7 ou MB também foram representadas.	129
Figura 6-10: Resumo dos resultados obtidos por Pérez e Marbán (2020) ²⁰² . (A) Ressonância entre as diferentes formas do MB, bem como a formação de dímeros, baseados em dados termodinâmicos. (B) Espectro de absorção esperado para as diferentes estruturas do MB como monômeros e como aglomerados. (C) Curvas de absorbância experimentais (cruz azul) e calculadas (linha vermelha) para as soluções preparadas em diferentes concentrações de MB e temperaturas.....	130
Figura 6-11: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da MIL-125(H) 50mg.L ⁻¹ em mistura 20mg.L ⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.....	133
Figura 6-12: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da MIL-125(NH ₂) 50mg.L ⁻¹ em mistura 20mg.L ⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.....	134
Figura 6-13: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da UiO-66(H)_05eq 100mg.L ⁻¹ em mistura 20mg.L ⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.....	135
Figura 6-14: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da UiO-66(NH ₂)_10eq 100mg.L ⁻¹ em mistura 20mg.L ⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.....	136
Figura 6-15: Comparação entre a performance de remoção dos poluentes AO7 e MB utilizando diferentes amostras e em diferentes condições. Ideal corresponde às capacidades de remoção utilizando separadamente soluções de AO7 ou MB (seção 6.2.2).	

Mistura corresponde às capacidades de remoção utilizando a solução resultante da mistura de 20mg.L ⁻¹ AO7 com 20mg.L ⁻¹ MB (AO7&MB)_20mg.L ⁻¹	137
Figura 6-16: Teste de estabilidade das diferentes MOFs em água por 24h (secagem a 100 °C) e após adsorção de MB ou AO7 lavadas com EtOH. (a) amostras com rede UiO-66 e (b) amostras com rede MIL-125.	139
Figura 6-17: Comparação entre as SBUs da redes metalorgânicas MIL-125 (a) e UiO-66 (b).....	139
Figura 7-1: Representação esquemática da síntese da suspensão nanocristalina de TiO ₂ utilizada neste estudo.	142
Figura 7-2: Representação esquemática da metodologia utilizada na síntese dos compósitos. A figura à direita é a imagem de uma das suspensões obtidas após 24h em repouso.	143
Figura 7-3: Representação esquemática do fotoreator utilizado ²⁰⁸	145
Figura 7-4: Resultados DRX de compósitos TiO ₂ @UiO-66(H)_05eq (a) e TiO ₂ @UiO-66(NH ₂)_10eq (b). À direita os padrões de difração obtidos foram normalizados para melhores detalhes.....	146
Figura 7-5: Raman das amostras puras de TiO ₂ e UiO-66(H)_05eq e os compósitos correspondentes	147
Figura 7-6: Isoterma de sorção de N ₂ de amostras selecionadas, com área superficial específica calculada por BET.	148
Figura 7-7: Medidas de potencial zeta PZ dos diferentes materiais puros.	149
Figura 7-8: Medidas de Reflectância Difusa e o cálculo do band gap por meio do método de Kubelka–Munk modificado e plot Tauc.	150
Figura 7-9: Fotólise dos corantes MB, AO7 e OG sob radiação UVA e UV-Visível (Xenon). Para comparação, a fotocatalise do OG utilizando TiO ₂ puro foi realizada utilizando as duas fontes de radiação (lâmpada UVA e Xenon).	151
Figura 7-10: Estrutura molecular e foto-estabilidade dos corantes AO7 e OG.	151
Figura 7-11: Testes fotocatalíticos utilizando compósitos TiO ₂ @UiO-66 não aminados (a) e aminados (b). Foram utilizados 50mg.L ⁻¹ de fotocatalisador em 20mg.L ⁻¹ de corante OG, utilizando lâmpada Xenon (exceto para a amostras com a descrição UVA).	154
Figura 7-12: Cálculo da constante cinética de fotodegradação (k _{app}) dos compósitos não aminados (a) e aminados (b).	155
Figura 7-13: Mecanismos de transferência de carga fotogeradas mais prováveis com a formação dos diferentes compósitos TiO ₂ @UiO-66(H) ou TiO ₂ @UiO-66(NH ₂). As energias das bandas de valência e condução foram calculadas em outros trabalhos. ^{200,211}	156
Figura 7-14: Padrões DRX de amostras submetidas à radiação (sem a presença do contaminante) em comparação com os materiais originais (sem radiação).....	156

Lista de Tabelas

Tabela 3-1: Potencial eletroquímico padrão de redução reportado para alguns oxidantes. ⁹	28
Tabela 3-2: Comparação entre MOFs e Zeólitas – Principais características e propriedades ⁷²	37
Tabela 3-3: Aplicações de adsorventes à base de MOF aplicados à remoção de poluentes ⁹⁵ . Os dados aqui apresentados se encontram de forma resumida. Verificar a versão completa para mais detalhes e lista completa de referências ⁹⁵	45
Tabela 3-4: Influência dos diferentes parâmetros de síntese na taxa de cristalização e tamanho dos cristais de MOFs. Observe que esta tabela serve apenas como um guia geral, uma vez que exceções podem ser aplicadas.	56
Tabela 3-5: Área superficial específica BET ($m^2.g^{-1}$) de diferentes materiais submetidos a diferentes processos de ativação. As MOFs 5 e 6 apresentam o mesmo núcleo Zn_4O apresentado nas IRMOF, mas com diferentes ligantes e estruturas de coordenação. ¹³⁰	60
Tabela 5-1: Propriedades texturais avaliadas a partir da sorção de N_2 (Figura 5-4 e Figura 5-5).	95
Tabela 5-2: Resumo da adsorção de AO7 em diferentes amostras UiO-66 (X_Y) usando cinética de pseudo-segunda ordem, com a eficiência de remoção avaliada ao final de 180min.	98
Tabela 5-3: Propriedades texturais das amostras preparadas com H_2O (aditivo) e alta concentração do meio reacional (5x).	105
Tabela 5-4: Resumo da cinética de adsorção de AO7 em amostras sintetizadas com H_2O e um aumento de 5 vezes na concentração do precursor, avaliada com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com a eficiência de remoção medida em 180min.	107
Tabela 5-5: Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de AO7 na amostra otimizada UiO-66 (5_ H_2O) (5x) em diferentes concentrações. Eficiência de remoção calculada em 180min.	107
Tabela 5-6: Comparação do desempenho de adsorção das amostras preparadas neste estudo e outras relatadas na literatura.	112
Tabela 6-1: Propriedades texturais avaliadas a partir da sorção de N_2 . V_{total} foi medido em $p/p_0 = 0,91$, correspondendo a poros de até 20nm.	122
Tabela 6-2: Resumo da cinética de adsorção de AO7 e MB para estruturas semelhantes a MIL-125 e UiO-66, com eficiência de remoção medida em 180min.	127

Lista de Siglas e Símbolos

AO7 – Laranja Ácido 7	LCCT – Transferência de Cargas Ligante-Aglomerado Inorgânico
ASE – Área Superficial Específica	MB – Azul de Metileno
BC – Banda de Condução	MeOH – Metanol
BDC – Ácido Benzeno-Dicarboxílico ou Tereftálico	MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
BDC-NH₂ – Ácido 2-Amino-1,4-Benzeno-Dicarboxílico	MIL – <i>Material from Institut Lavoisier</i>
BET – Brunauer-Emmett-Teller	MOF – Redes Metalorgânicas
BJH – Barrett-Joyner-Halenda	MS – Solução Mãe (TiO ₂)
BV – Banda de Valência	NLDFT – Teoria da Densidade Funcional Não-Local
CS – Suspensão Cristalina (TiO ₂)	NSAIDs – Drogas anti-inflamatórias não esteróides
DMF – Dimetilformamida	•OH – Radical Hidroxila
DRX – Difração de Raio X	O₂•- – Radical Superóxido
e⁻ – Elétron fotogerado	POA – Processo Oxidativo Avançado
EtOH – Etanol	SBU – Unidade Secundária de Construção
h⁺ – Buraco eletrônico fotogerado	TGA – Análise Termogravimétrica
HCl – Ácido Clorídrico	TIPT – Tetraisopropóxido de Titânio
HSAB – Teoria dos ácidos-bases duros-macios de Pearson	UiO – <i>University of Oslo</i>
IBU – Ibuprofeno	ZrCl₄ – Tetracloroeto de Zircônio

Sumário

1. Introdução.....	18
2. Objetivos.....	21
2.1. Objetivo geral.....	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. Revisão Bibliográfica	22
3.1. Poluentes Emergentes	22
3.1.1. Poluentes emergentes provenientes da indústria Têxtil (ou corantes sintéticos).....	23
3.1.2. Poluentes emergentes provenientes da indústria Farmacêutica	24
3.2. Métodos de tratamento de água.....	25
3.2.1. Adsorção	27
3.2.2. Fotocatálise heterogênea.....	27
3.2.3. Propriedades fotocatalíticas do TiO ₂	29
3.3. Redes Metalorgânicas	32
3.3.1. Conceitos gerais	32
3.3.2. Estabilidade das Redes Metalorgânicas	38
3.3.3. Propriedades adsorptivas das MOFs.....	43
3.3.4. Propriedades fotocatalíticas das MOFs.....	46
3.4. Síntese de MOFs	49
3.4.1. Controlando a taxa de cristalização de MOFs	51
3.4.2. Ativação da rede	56
3.4.3. Síntese e propriedades de MOFs do sistema M ⁴⁺ -carboxilato.....	63
3.5. Síntese de compósitos MOF-partículas inorgânicas	74
3.6. Perspectivas gerais	79
4. Métodos de Caracterização.....	81
4.1. Análise Termogravimétrica (TGA).....	81
4.2. Difração de Raio X.....	81
4.3. Espectroscopia Raman	81
4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão	82
4.5. Ensaio de Sorção de Nitrogênio	82
4.6. Espectroscopia UV-Vis – Cálculo do Band Gap	83
4.7. Medidas de potencial zeta PZ (ζ).....	84

4.8.	Ensaio de Estabilidade à Água e Radiação	84
4.9.	Testes de Adsorção e Fotocatálise	85
5.	Otimização da Estrutura Cristalina e Porosa da MOF UiO-66	86
5.1.	Materiais e Métodos	86
5.1.1.	Materiais	86
5.1.2.	Síntese	87
5.1.3.	Testes de Adsorção	88
5.2.	Resultados e Discussão	90
5.2.1.	Influência dos aditivos H ₂ O, HCl e HAc	90
	- Caracterização estrutural	90
	- Testes de adsorção com AO7	96
5.2.2.	Influência da concentração dos precursores ZrCl ₄ e H ₂ BDC	100
	- Caracterização estrutural	100
	- Testes de adsorção com AO7	105
5.2.3.	Adsorção preferencial de espécies aniônicas	108
5.3.	Conclusão	113
6.	Estudo da Adsorção Concorrente de Espécies Aniônicas e Catiônicas em MOFs	114
6.1.	Materiais e Métodos	114
6.1.1.	Síntese	114
6.1.2.	Testes de adsorção	115
6.2.	Resultados e Discussão	116
6.2.1.	Caracterização	116
6.2.2.	Adsorção ideal de espécies aniônicas e catiônicas	124
6.2.3.	Adsorção concorrente de espécies aniônicas e catiônicas	128
6.2.4.	Testes de estabilidade	137
6.3.	Conclusão	140
7.	Propriedades Fotocatalíticas da UiO-66 e Compósitos com TiO ₂	141
7.1.	Materiais e Métodos	141
7.1.1.	Síntese	141
	- MOFs	141
	- TiO ₂	141
	- Compósitos	142
7.1.2.	Avaliação da Atividade Fotocatalítica	143
7.2.	Resultados e Discussão	145

7.2.1. Caracterização.....	145
7.2.2. Testes Fotocatalíticos.....	150
7.3. Conclusão.....	157
8. Conclusão Geral.....	158
9. Contribuições Originais ao Conhecimento.....	160
10. Trabalhos Futuros.....	162
Adsorção.....	162
Fotocatálise.....	162
Referências Bibliográficas.....	163
Anexo.....	177
Curvas de referência da mistura AO7 e MB (capítulo 6).....	177

1. Introdução

A crescente conscientização sobre a proteção ambiental tem sido a força motriz para o desenvolvimento de novas tecnologias e políticas visando a mitigação da poluição ambiental. Dentre os principais problemas enfrentados atualmente, destacam-se a emissão de gases estufa como o CO₂ e a contaminação dos cursos d'água devido à atividade industrial. A crescente escassez de água potável tem gerado uma necessidade cada vez maior de desenvolver técnicas mais eficientes para o tratamento de água. Como exemplo, é reconhecido que águas poluídas advindas de indústrias têxteis causam grande impacto em ecossistemas aquáticos devido à sua alta toxicidade e efeito mutagênico¹. Estima-se que entre 50 e 200 mil toneladas desses corantes são perdidos para efluentes todos os anos durante as operações de tingimento e acabamento na indústria têxtil, como resultado da ineficiência no processo de tingimento^{1,2}. Diante deste cenário, o desenvolvimento de tecnologias eficientes para a captura / separação de poluentes e o seu subsequente reuso ou degradação são importantes desafios para o século XXI.

Para esse fim, a adsorção e fotocatalise têm sido reconhecidas como tecnologias de grande relevância. Entre as várias tecnologias de purificação e tratamento de água, a adsorção é um método universal que pode ser tipicamente classificado como rápido e barato quando comparado aos demais³. Diferentes mecanismos de adsorção podem ser dominantes em um determinado sistema, envolvendo interações de maior ou menor especificidade, fazendo com que o seu entendimento seja de grande importância para que seja possível um aumento de eficiência. A fotocatalise é um processo promissor para obtenção de energia química limpa a partir da conversão direta da energia solar⁴. É um processo fundamental para a geração de hidrogênio a partir da água⁵, degradação de poluentes⁶⁻⁹, utilização em sistemas de células solares¹⁰ e conversão / redução de CO₂^{11,12}. A fotocatalise heterogênea pode ser descrita como a catálise de uma reação fotoquímica sobre uma superfície sólida, geralmente um semicondutor inorgânico (por exemplo, TiO₂ e ZnO). Nesse processo, duas reações podem ocorrer simultaneamente. A primeira envolve a oxidação de compostos orgânicos a partir da ação de buracos fotogerados (h⁺), enquanto a segunda está relacionada à redução devido à atuação de elétrons fotogerados (e⁻)⁷. Nesse sentido, os denominados processos oxidativos avançados (POAs) se baseiam

na formação de radicais livres como o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um forte agente oxidante ($E^\circ = 2,8\text{eV}$) que pode promover a mineralização total de poluentes orgânicos¹³. Este campo de pesquisa é especialmente interessante para países tropicais como o Brasil devido à sua alta irradiância solar, que torna a fotocatalise um método economicamente atraente e promissor para o tratamento de águas residuais contendo poluentes orgânicos. Tal área de estudo também poderia contribuir para a mitigação dos impactos associados a desastres ambientais como o derramamento de óleo ocorrido em 2 de setembro de 2019 na costa brasileira, evento classificado pelo Ministério Público Federal como o maior acidente ambiental registrado na costa do Brasil.

Uma classe relativamente recente de materiais vem se destacando, tanto no ramo da adsorção quanto da catálise, os denominados materiais de estrutura ou redes metalorgânicas (MOFs, do inglês *Metal Organic Frameworks*). Esses materiais apresentam diversas vantagens, associadas principalmente à elevada área superficial específica e estrutura de poros controlável que possuem, requisitos primordiais em processos de catálise e adsorção. Apesar dos semicondutores inorgânicos apresentarem fotoatividade superior àquela tipicamente exibida pelas MOFs, a versatilidade desses compostos faz com que muito ainda possa ser estudado e desenvolvido a fim de melhorar suas propriedades. Além disso, a possibilidade de obter compósitos a partir de semicondutores tradicionais como o TiO_2 , faz com que seja possível combinar as propriedades estruturais únicas das MOFs com a atividade catalítica exibida por semicondutores inorgânicos.

Assim, devido à elevada versatilidade das MOFs e à sua descoberta relativamente recente, principalmente quando consideramos aquelas associadas a metais tetravalentes^{14,15}, muitos estudos ainda são necessários a fim de amadurecer essa tecnologia. Até o presente momento, a maioria dos estudos envolvendo estes materiais tem sido focada na produção de estruturas cristalinas com pequenas densidades de defeitos, o que geralmente é obtido pela formação de cristais relativamente grandes, frequentemente recuperados por filtração. Isso se deve à necessidade inicial de uma identificação estrutural precisa para estabelecimento da correlação estrutura-propriedades. Assim, poucos estudos até o momento focaram na inserção controlada de defeitos na estrutura cristalina e microporosa

destes materiais, de tal maneira que mesoporos podem ser obtidos. Segundo classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC)¹⁶, microporos são poros com tamanho inferior a 2nm, enquanto mesoporos possuem diâmetro entre 2 e 50nm. Dessa forma, o presente estudo visa avaliar as propriedades de MOFs/compósitos de metais tetravalentes em processos de adsorção e fotocatalise, controlando-se a estrutura porosa por meio de diferentes rotas sintéticas, o que inclui também a inserção de grupos funcionais capazes de não apenas modular a síntese, mas também conferir diferentes propriedades superficiais e eletrônicas. Como resultado deste estudo, obteve-se um aumento da eficiência em processos relacionados ao tratamento de água por meio de adsorção e/ou fotocatalise.

Esta tese foi dividida de tal maneira que o capítulo 4 contém a descrição dos métodos analíticos e de caracterização utilizados ao longo dos 3 capítulos subsequentes, os quais contêm os resultados obtidos. Nestes três capítulos, materiais e métodos específicos do trabalho desenvolvido em cada capítulo são descritos de forma separada.

2. Objetivos

2.1. Objetivo geral

Avaliar de forma aprofundada a relação estrutura-propriedade de MOFs contendo metais tetravalentes (Ti e Zr) e compósitos com TiO₂ em aplicações ambientais, com foco em processos envolvendo adsorção e fotocatalise heterogênea.

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e avaliar estrutura-propriedade das MOFs UiO-66 (Zr-MOF) e MIL-125 (Ti-MOF) com a inserção de defeitos e funcionalização com grupos amina.
 - Avaliar a influência da adição dos aditivos H₂O, HCl e HAc na síntese e propriedades da MOF.
 - Avaliar a influência da concentração do meio reacional na síntese e propriedades da MOF.
 - Avaliar a influência da funcionalização nas propriedades da MOF.
 - Correlacionar as diferentes estruturas com a capacidade de adsorção de diferentes contaminantes orgânicos.
 - Definir os mecanismos de adsorção dominantes no processo de adsorção.

- Sintetizar compósitos de MOFs com nanopartículas de TiO₂ visando uma melhora da atividade fotocatalítica devido a um efeito sinérgico entre as diferentes fases.
 - Avaliar a influência da funcionalização nas propriedades fotocatalíticas.
 - Definir a relação ótima MOF/TiO₂ visando maior performance fotocatalítica.
 - Avaliar a geração de cargas fotogeradas, comparando com a eficiência do processo fotocatalítico.

3. Revisão Bibliográfica

A crescente conscientização sobre a proteção ambiental tem sido a força motriz para o desenvolvimento de novas tecnologias e políticas visando a mitigação da poluição ambiental. Dentre os principais problemas enfrentados atualmente, podemos destacar a emissão de gases estufa como dióxido de carbono e a contaminação dos cursos d'água devido à atividade industrial. A crescente escassez de água potável tem gerado uma necessidade cada vez maior em desenvolver técnicas mais eficientes para o tratamento de água. A seguir, questões ambientais envolvendo a contaminação de cursos d'água por poluentes emergentes serão melhor discutidas, bem como possíveis tecnologias capazes de promover a descontaminação.

3.1. Poluentes Emergentes

Os contaminantes ou poluentes emergentes constituem uma ampla e crescente variedade de substâncias produzidas pelo homem que são regularmente encontradas na água, mas que só recentemente foram detectados como principais contaminantes. Embora a ocorrência desses compostos no meio ambiente não seja necessariamente recente, eles se tornaram mais relevantes nas últimas décadas devido ao seu crescente aumento e graças ao desenvolvimento de tecnologias analíticas mais sensíveis que revelaram a presença desses poluentes em níveis de até partes por trilhão no ar, solo e água. Nesta classificação estão principalmente incluídos espécies como micropoluentes, desreguladores endócrinos, pesticidas, produtos farmacêuticos, hormônios e toxinas, bem como produtos relacionados à indústria de corantes sintéticos¹⁷⁻¹⁹. São compostos que possuem potenciais variados de causarem danos ao meio ambiente e, em sua maioria, não possuem diretrizes estabelecidas, mas mesmo em baixas concentrações podem ter efeitos nocivos sobre os seres humanos e organismos aquáticos. De modo geral, todos estes contaminantes foram catalogados como materiais potencialmente perigosos e de grande preocupação ambiental, pois a maioria deles comprovadamente altera a qualidade dos recursos naturais, interfere nos processos bioquímicos que ocorrem no meio ambiente e impacta na saúde de seres vivos, exercendo efeitos adversos como disfunção endócrina,

mutagênese, carcinogênese, distúrbios congênitos, dentre outros²⁰. A seguir, a problemática envolvendo a crescente utilização de dois dos principais contaminantes pertencentes a este grupo será melhor discutida.

3.1.1. Poluentes emergentes provenientes da indústria Têxtil (ou corantes sintéticos)

Corantes são utilizados principalmente em indústrias têxteis, cosméticos, alimentos, couro e empreendimentos farmacêuticos. É estimado que existam mais de 10.000 corantes economicamente acessíveis e uma produção mundial anual superior a 700 mil toneladas^{19,21}. Na indústria têxtil, maior consumidora de corantes, uma quantidade significativa destes compostos é perdida durante a etapa de tingimento, sendo que a maioria desses corantes escapa dos processos convencionais de tratamento de águas residuais e persiste no meio ambiente como resultado de sua alta estabilidade à luz, temperatura, hidrólise, uso de detergentes, produtos químicos e ataque microbiano². Estima-se que entre 50 e 200 mil toneladas desses corantes são perdidos para efluentes todos os anos durante as operações de tingimento e acabamento na indústria têxtil, como resultado da ineficiência no processo de tingimento^{1,2}. Isso acaba gerando um grande impacto ambiental, já que o descarte inapropriado pode gerar dois tipos de problemas ao meio ambiente. O primeiro deles é devido à propriedade inerente dos corantes, que além de causar um efeito estético negativo aos cursos d'água, acaba por diminuir a penetração da luz solar. Com isso, há uma resultante diminuição do teor de oxigênio dissolvido devido à redução da atividade fotosintética, levando a influências indesejáveis na vida aquática como um todo. O segundo está relacionado à sua possível toxicidade, seja em sua forma original ou (e principalmente) em forma de metabólitos intermediários, produzidos de forma descontrolada após o descarte inapropriado destes corantes²². Consequentemente, acaba por também limitar o reaproveitamento a jusante da água em atividades de recreação, utilização como água potável e irrigação²¹.

Apesar de a indústria têxtil poder ser considerada a maior poluente dentre todos os segmentos industriais²¹, levando em conta o volume e composição dos efluentes gerados, é inegável a sua contribuição para a sociedade. No Brasil, por exemplo, este segmento

tem grande valor sócio-econômico, sendo o segundo maior empregador da indústria de transformação, perdendo apenas para a de alimentos, com aproximadamente 1,34 milhões de empregados formais e cerca de 8 milhões de indiretos. O país está ainda entre os quatro maiores produtores de malhas e entre os cinco maiores produtores e consumidores de denim do mundo, faturando R\$190 bilhões em 2021²³. Essa importância local na utilização de corantes deve, entretanto, ser capaz de desenvolver processos e medidas de segurança que possam não apenas regulamentar um descarte mais apropriado destes poluentes, mas também mitigar ao máximo acidentes que possam por ventura acontecer, como o ocorrido em 2012 em Joinville, caracterizado como crime ambiental^{24,25}. Segundo a empresa (Döhler), houve rompimento em um cano da rede de descarte de efluentes, o que contaminou o rio com corante vermelho (Figura 3-1). Assim, processos mais eficazes de tratamento de água necessitam ser implementados a fim de garantir tanto o descarte apropriado quanto a recuperação de ambientes devastados por esta prática, tendo origem criminal ou não.



Figura 3-1: Imagens do rio em Joinville após o vazamento da empresa Döhler em 2012^{24,25}.

3.1.2. Poluentes emergentes provenientes da indústria Farmacêutica

Com o avanço da medicina e da indústria farmacêutica, os fármacos têm se tornado cada vez mais presentes nas unidades de tratamento de água, sendo que os seus efeitos no meio ambiente ainda não são completamente conhecidos. Entretanto, tais efeitos provavelmente incluem o desenvolvimento de micróbios resistentes a antibióticos,

retardo da oxidação de nitrito e metanogênese, além do potencial aumento da toxicidade devido a combinações químicas e presença de metabólitos²⁶. Estes compostos são eliminados principalmente como resultado da utilização do homem, em sua forma original ou como metabólitos, sendo dificilmente removidos pelas estações de tratamento convencionais²⁶. Dessa maneira, as estações de tratamento enfrentam agora o desafio de removê-los de seus efluentes antes que eles entrem nos cursos d'água naturais.

A grande classe farmacêutica de drogas anti-inflamatórias não esteróides (NSAIDs), como anti-inflamatórios e analgésicos rotineiramente utilizados para aliviar condições relacionadas à dor (e.g. ibuprofeno e paracetamol), são os compostos farmacêuticos mais extensivamente utilizados no mundo^{27,28}. A fácil acessibilidade destes medicamentos devido ao baixo custo e a flexibilidade em relação à necessidade de prescrição médica em muitos países certamente impulsionam a sua ampla utilização. No entanto, são tipicamente caracterizados como compostos aromáticos aniônicos com estruturas estáveis, alta polaridade e hidrossolubilidade, o que torna difícil a remoção destes compostos²⁷.

Um dos NSAIDs mais amplamente utilizados no mundo, o ibuprofeno é metabolizado de duas maneiras: por sua ligação à glutatona, ácido glicurônico ou sulfatos (conjugados) ou por sua hidroxilação²⁹. É um dos medicamentos dominantes presentes no esgoto por causa de sua dose terapêutica relativamente alta (600–1200 mg por dia), somado às elevadas taxas de excreção pelo corpo humano (até 70–80%). Essa droga pode ser secretada como uma molécula inalterada ou como alguns metabólitos: hidroxiibuprofeno (dois isômeros), carboxiibuprofeno e ácido carboxihidratrópico²⁹. Além disso o ibuprofeno nas águas residuais é transformado em compostos intermediários mais tóxicos durante o típico processo de cloração presente nas estações de tratamento, incluindo 1-(4-isobutilfenil)-1-etanol, 4-isobutíricobenzaldeído, ácido 2-[4-(1-hidroxiisobutil)fenil] propiônico, 1-etil-4-(1-hidroxi) isobutilbenzeno, 4-etilbenzaldeído e 4-etilfenol²⁸.

3.2. Métodos de tratamento de água

Como visto no item anterior, é crescente a preocupação com a poluição ambiental, sobretudo quando se trata da nova classe de poluentes emergentes. Assim, o

desenvolvimento de medidas que mitiguem os impactos gerados pelas atividades industriais tem sido de grande importância. Os métodos tradicionais empregados no tratamento de efluentes contendo corantes como floculação, adsorção por carbono ativado, osmose reversa e processo de lodo ativado, apresentam dificuldades na eliminação total de corantes poluentes³⁰ e exibem risco de poluição secundária³¹. A Figura 3-2 ilustra os principais métodos utilizados no tratamento de águas residuais. Em geral, processos físicos, embora permitam a descontaminação de efluentes, não eliminam completamente o problema, uma vez que uma fase mais concentrada do contaminante é obtida, porém sem a ocorrência da sua degradação. Entretanto, processos físicos como adsorção ainda apresentam grande relevância, sobretudo devido à sua simplicidade e baixo custo de operação quando comparado aos demais processos. Os processos biológicos, por sua vez, embora permitam a degradação de contaminantes orgânicos, geralmente exigem altos custos para implementação e são difíceis de operar devido ao controle rigoroso de microrganismos, que deve ser realizado com um ajuste preciso das condições ideais do processo. Além disso, eles podem gerar poluição secundária devido à grande fração de biomassa gerada e exigir um tempo de tratamento relativamente longo³². Os métodos químicos e especialmente os Processos Oxidativos Avançados (POAs), surgem como uma das tecnologias mais promissoras para o tratamento desses efluentes, uma vez que é possível obter a mineralização completa de contaminantes com um baixo consumo de energia. Os POAs podem ser divididos em fotocatalise, processo Fenton e ozonização (Figura 3-2), dentre os quais o primeiro tem recebido especial atenção nas últimas décadas. Assim, a seguir, os processos de adsorção (físico) e fotocatalise (químico) serão melhor detalhados.



Figura 3-2: Principais classes e processos aplicados em tratamento de água³².

3.2.1. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície e pode ser definida como o aumento da concentração de um determinado componente na superfície sólida de um material, tendendo a um estágio de equilíbrio³. A espécie de interesse que adere (de forma física ou química) à superfície sólida é chamada de adsorvato e a superfície sólida é conhecida como adsorvente. A adsorção é afetada pela temperatura, natureza do adsorvato e do adsorvente, presença de outros poluentes e condições atmosféricas e experimentais (pH, concentração de poluentes, tempo de contato e tamanho de partícula do adsorvente). Entre as várias tecnologias de purificação e tratamento de água, a adsorção é um método universal que pode ser tipicamente classificado como rápido e barato quando comparado aos demais³. O desenvolvimento de adsorventes de baixo custo e elevada performance tem levado ao rápido crescimento deste campo de pesquisa. Dentre os adsorventes convencionais, o carvão ativado é certamente o de mais ampla utilização. Entretanto, os nanomateriais e compósitos tem ganhado um espaço cada vez maior, principalmente em processos que requerem elevada eficiência de remoção, justificando o seu custo tipicamente maior de produção.

3.2.2. Fotocatálise heterogênea

Dentre os POAs, a fotocatálise tem sido amplamente estudada. Esse processo é dividido em sistemas heterogêneos e homogêneos, onde ambos são baseados na formação de radicais livres altamente reativos como o hidroxila ($\bullet\text{OH}$), um poderoso agente oxidante, conforme mostrado na Tabela 3-1. Um dos benefícios dos processos heterogêneos quando comparado aos homogêneos, é a facilidade de recuperação e reutilização do catalisador, que neste caso consiste em materiais semicondutores. A fotocatálise heterogênea é geralmente descrita como a catálise de uma reação fotoquímica sobre uma superfície sólida, geralmente um semicondutor. Nesse processo, ao menos duas reações devem ocorrer simultaneamente. A primeira envolve a ocorrência de reações de oxidação a partir da atuação de buracos eletrônicos fotogerados, enquanto a segunda trata da redução de espécies contaminantes em decorrência da ação de elétrons fotogerados. Ambos os processos necessitam ser balanceados para que o fotocatalisador não altere suas propriedades devido a um desequilíbrio de cargas⁷. Os mecanismos envolvidos na

fotocatálise a partir de um semicondutor (e.g. TiO_2) são mostrados na Figura 3-3 e descritos na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Potencial eletroquímico padrão de redução reportado para alguns oxidantes.⁹

Oxidante	Semi-reação	Potencial de Redução (V)
$\bullet\text{OH}$	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,8
O_3	$\text{O}_{3(\text{g})} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{2(\text{g})}$	2,1
H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,8
HClO	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$	1,5

Na presença de uma fonte de luz com comprimento de onda apropriado (entre 390 e 415nm para o TiO_2), um elétron (e^-) pode ser excitado da banda de valência para a banda de condução, gerando um buraco (h^+) na banda de valência. O elétron foto gerado pode, por sua vez, recombinar-se com o buraco e reduzir a eficiência geral do processo. Os elétrons que escapam da reação de aniquilação migram para a superfície do semicondutor, onde podem reduzir o oxigênio molecular e gerar radicais superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$) e hidroperóxil ($\text{HO}_2\bullet$). Os buracos presentes na banda de valência, por outro lado, podem oxidar moléculas de água ou íons OH^- adsorvidos na superfície e produzir radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$). Essas espécies reativas de oxigênio (EROs) podem converter poluentes orgânicos em CO_2 e água³³.

Semicondutores como ZnO , CdS , ZnS e TiO_2 têm sido muito utilizados em fotocatalise heterogênea. Dentre esses materiais, o TiO_2 merece destaque devido à sua baixa toxicidade, insolubilidade em água, estabilidade térmica e química, baixo custo e alta fotoatividade^{34,35}. A geração de portadores de carga e sua tendência de recombinação são fenômenos concorrentes, cujas taxas definem a eficiência de um fotocatalisador³⁶. Na presença de espécies reativas adsorvidas na superfície do catalisador, os portadores de carga foto gerados podem ser transferidos para esses adsorvatos, formando radicais³⁷. Assim, também se espera que um fotocatalisador eficaz tenha uma alta densidade de

espécies reativas adsorvidas. Estima-se que um par elétron-buraco fotogerado precise de uma vida útil de ao menos 0,1ns para que as reações químicas sejam facilitadas³⁸. O tópico a seguir descreve com mais detalhes as propriedades fotocatalíticas do TiO₂.

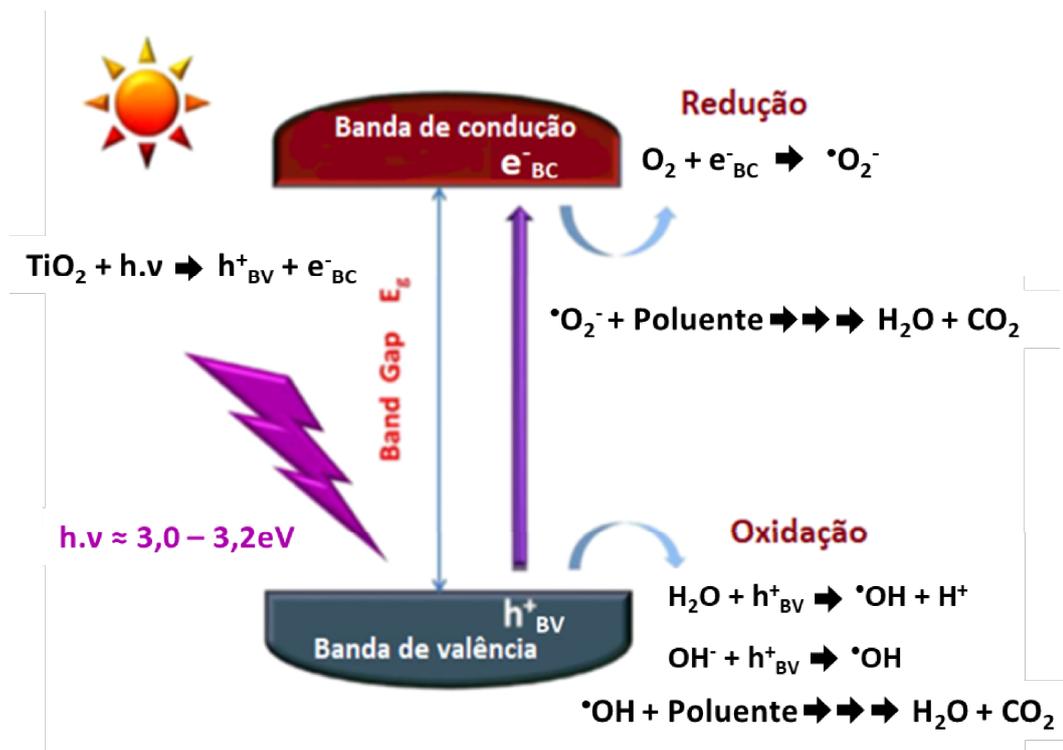


Figura 3-3: Representação esquemática da fotoexcitação do semicondutor TiO₂ e das reações de oxidação e redução subsequentes³³.

3.2.3. Propriedades fotocatalíticas do TiO₂

Um fator importante na capacidade fotocatalítica de qualquer semicondutor é a sua área superficial específica. É bem estabelecido que uma elevada área superficial implica em uma maior densidade de estados localizados, envolvendo elétrons energizados localizados entre as bandas de condução e valência³⁹. Esses elétrons estão presentes devido a ligações insaturadas na superfície, o que favorece uma separação de carga na forma de locais de aprisionamento para os portadores de carga fotogerados⁴⁰. A titânia possui uma taxa de recombinação relativamente baixa em comparação com outros semicondutores, o que representa uma vantagem importante. Acredita-se que essa menor taxa de recombinação seja auxiliada pelo tipo de transição eletrônica, que no caso do TiO₂ é geralmente aceita como sendo do tipo indireto⁴¹⁻⁴⁵. A Figura 3-4 mostra que em

semicondutores reais (B), a estrutura de bandas é mais complexa do que o modelo de banda plana (Figura 3-3 e Figura 3-4A). Observa-se que a energia das bandas de valência e condução, na verdade, variam dependendo do momento dos portadores de carga. Nos semicondutores com transição direta, a energia mínima da banda de condução coincide com a energia máxima da banda de valência. Nos semicondutores com transição indireta, os máximos e mínimos não coincidem. Isso significa que para que um elétron seja promovido para a banda de condução, um fônon também deve ser gerado neste material para conservação do momento do sistema.

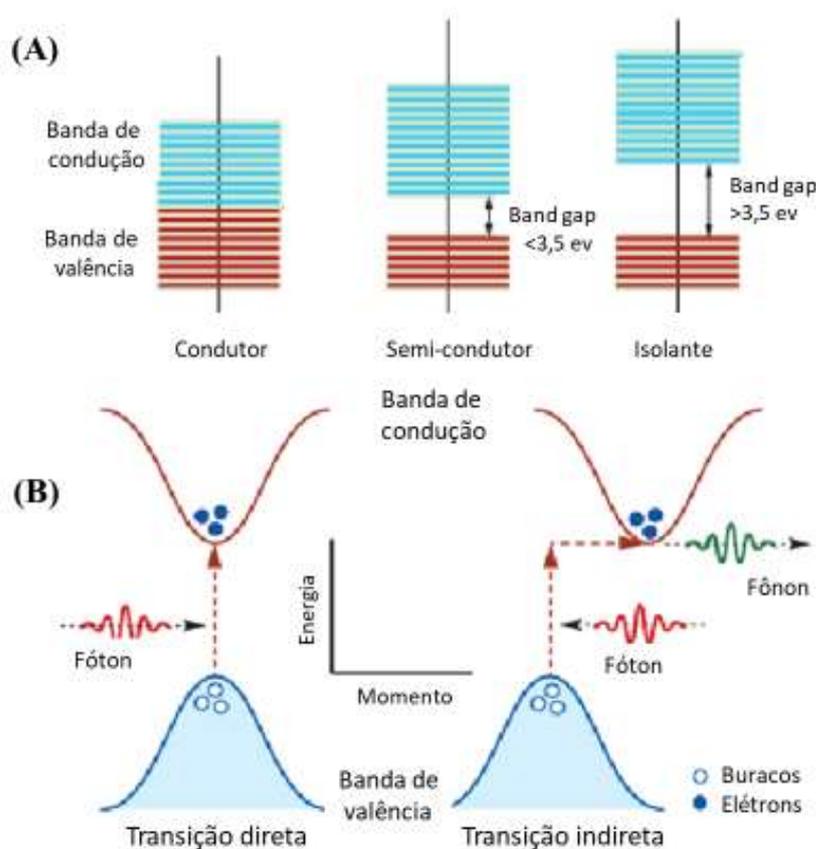


Figura 3-4: (A) Diagrama simplificado da estrutura de bandas de materiais condutores, semicondutores e isolantes. (B) Excitação de um elétron em um semicondutor de transição direta (esquerda) e indireta (direita)⁴⁶.

Uma importante limitação no desenvolvimento de materiais à base de TiO_2 para aplicações fotocatalíticas é o grande *gap* de energia deste semicondutor, correspondendo a 3,0eV para o rutilo e 3,2eV para o anatásio^{33,35,47}. Estes valores de *band gap* podem ser ainda maiores quando cristais, principalmente de anatásio, são suficientemente pequenos

(da ordem de alguns nanômetros), o que está associado ao efeito de confinamento quântico⁴⁸⁻⁵⁰. De modo geral, o *band gap* diminui à medida que os cristais aumentam, até um limite correspondente a cristais suficientemente grandes, quando o *gap* de energia se estabiliza (aproximadamente 3,2eV para o anatásio). Esse cenário limita a utilização da titânia para situações onde a radiação ultravioleta (UV) é utilizada como fonte de excitação. Todavia, a radiação UV corresponde a apenas 3-5% do espectro solar^{33,51}. Visando a utilização mais eficiente da luz solar, várias estratégias foram desenvolvidas, como a dopagem do TiO₂ para diminuir seu *gap* de energia e estender sua foto-resposta ao espectro visível, mediante introdução de níveis de energia dentro da zona proibida^{34,51-55}. Outra estratégia comum tem sido a combinação do TiO₂ com nanoestruturas de carbono, como o óxido de grafeno reduzido (OGR)³³. O OGR é um bom condutor e promove uma separação mais eficiente dos portadores de carga fotogerados, o que aumenta tanto o tempo de vida do par elétron-buraco, quanto a fotoatividade do composto⁵⁶. Mais recentemente, uma classe de materiais cristalinos constituídos por blocos moleculares polifuncionais (ligantes orgânicos) e nós inorgânicos contendo átomos metálicos (MOFs) atraíram grande atenção devido à sua porosidade intrínseca e capacidade de funcionar como fotocatalisador na região do visível. Tais materiais serão abordados de maneira mais detalhada em itens subsequentes.

A natureza fotoeletroquímica do TiO₂ pode ser entendida utilizando a Figura 3-5, a partir da qual nota-se que a banda de condução do rutilo é essencialmente coincidente com o potencial de evolução de hidrogênio em todos os valores de pH, enquanto que o do anatásio é mais negativo em 0,2V. O fato de a banda de condução do anatásio ser suficientemente negativa para reduzir o O₂ em •O₂⁻ em uma ampla faixa de pH é consistente com sua maior atividade fotocatalítica. As bandas de valência do rutilo e anatásio se situam aproximadamente no mesmo potencial, o que é suficientemente positivo para produzir radicais •OH a partir de H₂O ou OH⁻. Na Tabela 3-1 são exibidos os potenciais de redução de alguns oxidantes geralmente estudados, o que evidencia o grande potencial oxidativo de espécies •OH.

Como mencionado anteriormente, a fase anatásio, apesar de possuir um *gap* de energia maior, apresenta de forma geral melhor desempenho fotocatalítico que o rutilo. Esse

comportamento se deve, principalmente, a uma maior densidade de estados localizados e radicais hidroxila adsorvidos sobre sua superfície. Além disso, a taxa de recombinação dos portadores de carga é mais lenta no anatásio que no rutilo^{57,58}. A maior taxa de recombinação no rutilo pode ser atribuído ao tamanho de grão tipicamente maior dessa fase^{59,60}.

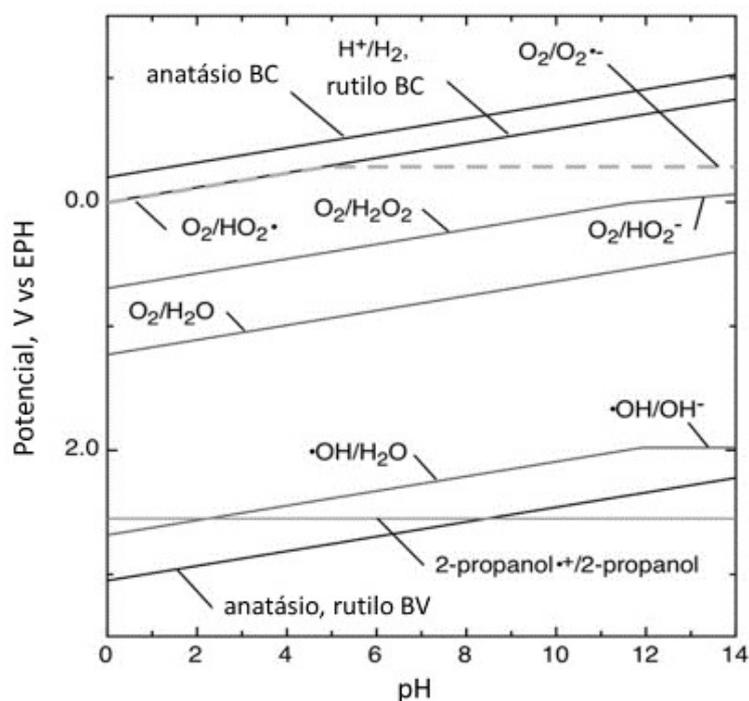


Figura 3-5 - Bandas de energia do TiO_2 em função do pH ⁷.

3.3. Redes Metalorgânicas

3.3.1. Conceitos gerais

As redes metalorgânicas (*metal organic frameworks* - MOFs) pertencem a uma classe de polímeros de coordenação, podendo ser entendidas, como o próprio nome sugere, como uma extensa rede de íons ou agrupamentos (*clusters*) metálicos/inorgânicos coordenados com moléculas orgânicas multidentadas, apresentando dimensões de poros bem definidas^{61,62}. Entretanto, devido ao recente desenvolvimento e à grande

interdisciplinaridade deste campo de pesquisa, a diversidade tanto no foco quanto na base científica dos pesquisadores envolvidos levou a uma variedade de usos terminológicos para essa classe de material, levando a conflitos e desentendimentos na comunidade científica⁶²⁻⁶⁴. Devido a essa problemática, A IUPAC definiu em 2013⁶² as **redes metalorgânicas** como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo potenciais vazios”, fazendo-se entender como **rede de coordenação** “um composto de coordenação que se estende, por meio de entidades de coordenação repetidas, em 1 dimensão, mas com ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias, *loops* ou *spiro-links* individuais; ou um composto de coordenação que se estende por entidades de coordenação repetidas em 2 ou 3 dimensões”. Define ainda o entendimento por **polímeros de coordenação** como “um composto de coordenação com entidades de coordenação repetidas que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões”. Dessa forma, pela IUPAC, MOF é uma subdivisão de rede de coordenação, que por sua vez é uma subdivisão de polímero de coordenação, sendo este um termo mais geral que engloba as demais terminologias. Assim, o principal requisito de uma MOF, que a diferencia das demais classificações, é ela conter potenciais espaçamentos em sua estrutura, sendo, portanto, muito comum estudos de porosidade, embora não mandatório. Tal flexibilidade se dá devido ao entendimento da IUPAC de que muitos sistemas são dinâmicos, e mudanças na estrutura com consequentes alterações correspondentes na cristalinidade e potencial porosidade podem ocorrer dependendo da temperatura, pressão ou outros estímulos externos. A Figura 3-6 mostra a estrutura de dois MOFs arquétipos bastante difundidos na literatura por serem considerados os primeiros relatos de MOFs com alta porosidade permanente e estáveis a temperaturas superiores a 200°C, batizadas de MOF-5 e HKUST-1^{65,66}.

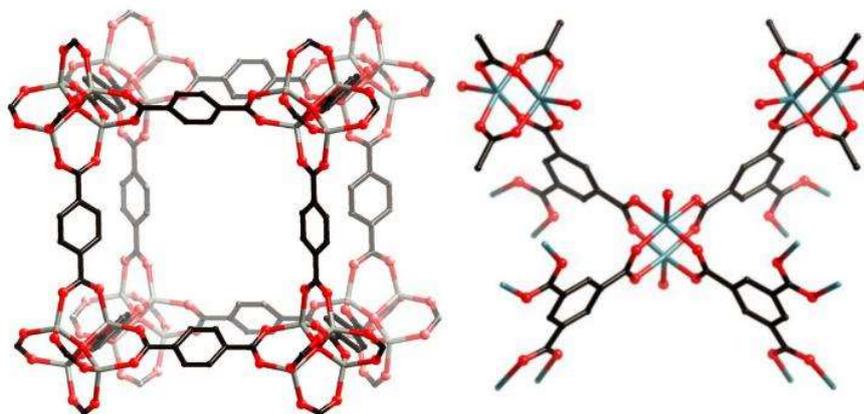


Figura 3-6: Esquerda: A MOF-5 à base de zinco e carboxilato, onde cada unidade $[Zn_4O]$ é conectada por seis benzeno-1,4-dicarboxilatos⁶⁵. Direita: HKUST-1 com dímeros "roda de pás" de cobre (II) em ponte com benzeno-1,3,5-tricarboxilatos⁶⁶. Os átomos de hidrogênio não são mostrados para melhor clareza das estruturas. Cinza claro: Zn; turquesa: Cu; cinza escuro: C; vermelho: O.

As MOFs, cujo desenvolvimento é ainda muito recente, aliam normalmente três características principais: forte ligação entre as diferentes entidades (orgânicas e inorgânicas), proporcionando robustez e estabilidade; unidades ligantes disponíveis para modificação por síntese orgânica; e uma estrutura geometricamente bem definida. A última propriedade implica ainda que esses sólidos devem ter, idealmente, embora não mandatório como definido pela IUPAC, alta cristalinidade, por ser um critério importante para o estabelecimento preciso de relações estrutura-propriedade⁶³. De modo geral, as principais características e atrativos dessa nova classe de materiais que vêm sendo destacados na literatura são:

- alta porosidade (até 90% em volume) e área superficial específica (até $6.000\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), originando adsorventes de alta capacidade^{67,68};
- porosidade intrínseca interconectada que pode atuar como um caminho de difusão de espécies químicas através da estrutura da MOF;
- estruturas e propriedades ajustáveis, que permitem a preparação de materiais exibindo, por exemplo, cristalinidade e estrutura de poros distintas. Tal ajuste é possível devido à própria natureza desta classe de materiais, que permite o design racional da estrutura a nível molecular a partir da combinação dos dois componentes (nó inorgânico e ligante orgânico), com possibilidades praticamente infinitas;

- métodos sintéticos versáteis, incluindo solvotermal, difusão de vapor, precipitação assistida por emulsão e ultrasonicação, permitem um alto grau de cristalinidade.

A Figura 3-7 mostra de forma representativa algumas possíveis modificações que podem ser realizadas na estrutura destes materiais. Modificando apenas o tipo de ligante orgânico, diferentes estruturas de poros e/ou propriedades eletroquímicas podem ser obtidas, o que ilustra a sua grande versatilidade e facilidade em se obter características e propriedades específicas desejadas. Na Figura 3-7A, o tamanho dos poros pôde ser ajustado dependendo do ligante utilizado; já em B, a funcionalização do ligante fez com que houvesse uma interação específica com determinados tipos de gases⁶⁹. Em termos de porosidade, as MOFs preenchem uma faixa de porosidade entre as zeólitas microporosas e silicatos mesoporosos, podendo variar desde alguns angtrons a alguns nanômetros^{14,70}. Quimicamente, as MOFs têm potencial para preencher a lacuna entre as zeólitas e as enzimas, pois podem ter três características: sítios polinucleares isolados, interação específica sítio ativo-substrato e um ambiente poroso com hidrofobicidade ajustável⁶⁴. A Tabela 3-2 mostra, de forma comparativa, as principais diferenças e semelhanças entre as MOFs e as zeólitas.

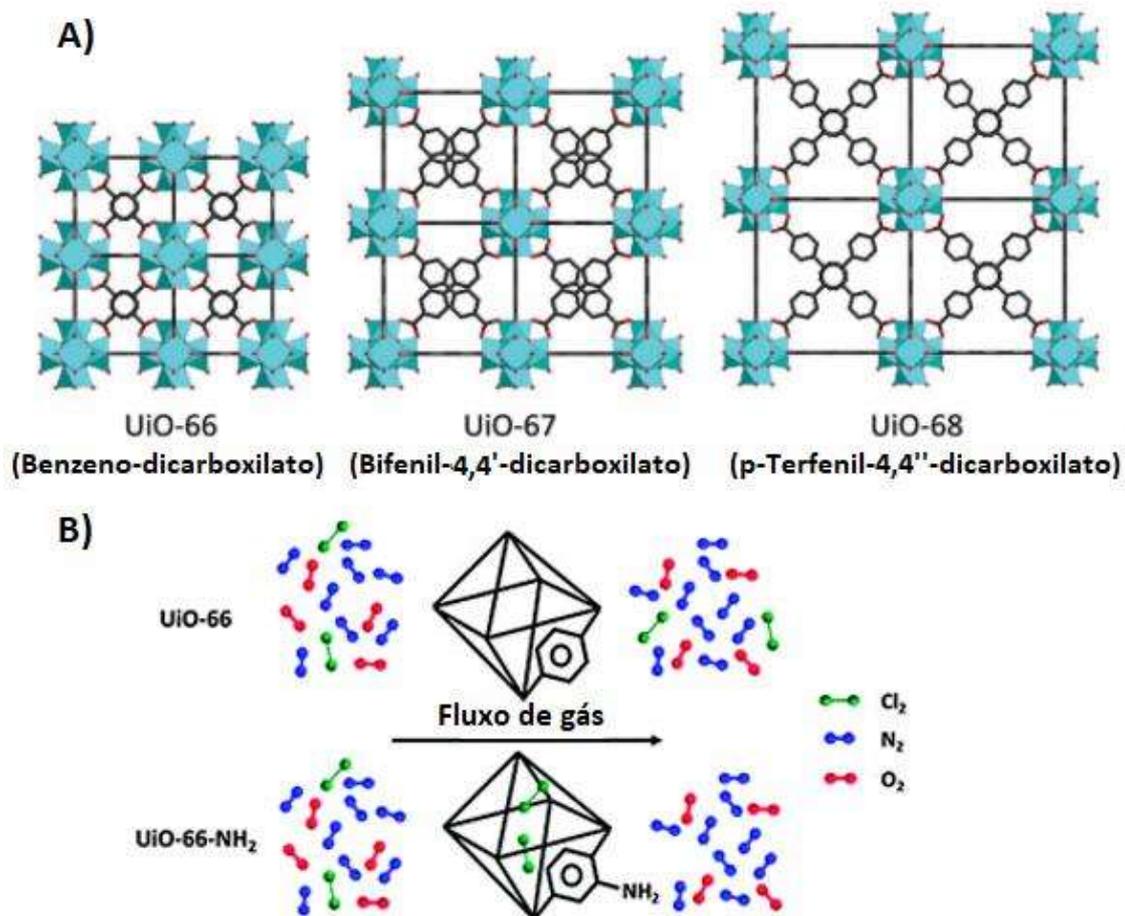


Figura 3-7: Diferentes estruturas isoreticulares de Zr-MOFs $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{COO})_{12}]$: A) obtidas a partir do alongamento do ligante orgânico (descrito abaixo de cada isoestrutura)⁷¹ e B) obtido a partir da funcionalização do ligante com um grupo amino (2-aminobenzeno-1,4-dicarboxilato)⁶⁹.

Tabela 3-2: Comparação entre MOFs e Zeólitas – Principais características e propriedades⁷².

Características	Redes Metalorgânicas (MOFs)	Zeólitas
Natureza e Estrutura	Cátions metálicos ou aglomerados catiónicos de óxidos metálicos interconectados por ânions orgânicos, com porosidade permanente após a remoção do solvente. Polímeros de coordenação com ligações iônico-covalentes comparativamente fortes (ligações coordenadas). Estrutura bastante flexível, com frequente mudança após a remoção do solvente (“respiração”), sendo assim também chamados de “cristais porosos moles”.	Materiais inorgânicos microporosos feitos de alumínio-silicatos, silicatos, fosfatos de alumínio, dentre outros. Estrutura de óxido metálico poroso com alta contribuição de ligações covalentes, produzindo uma estrutura rígida.
Estrutura de poros	Frequentemente, as MOFs possuem uma estrutura dinâmica devido a efeitos como ângulo de ligação e deformação do cluster e/ou torção/rotação do ligante. Esses efeitos resultam em um tamanho de poro flexível e, portanto, sem “corte” nítido de penetramento molecular, além de possibilitar a incorporação e passagem de moléculas maiores a partir de uma pressão limite.	Tamanho de poro relativamente fixo que permite o penetramento molecular com um corte bem definido. Entretanto, assim como em MOFs, a temperatura e/ou a adsorção de moléculas hóspedes podem induzir mudanças na sua estrutura. Para o ZSM-5 e outros pentasil, uma transição entre as formas de estrutura monoclinica e ortorrômbica é observada com uma mudança de temperatura ou a adsorção de moléculas contendo anéis.
Ativação	Ativação por remoção de solvente (secagem) a temperaturas inferiores a 100 °C, ou por substituição de solvente. Camadas de MOF como recobrimento em suportes poliméricos de baixo custo são possíveis.	Na maioria dos casos, a utilização de agentes orgânicos estruturadores como <i>templantes</i> são incorporados à estrutura. A ativação é por calcinação (para a remoção destes orgânicos), que pode causar danos à estrutura da zeólita.
Estabilidade	Vulnerável à umidade e temperatura na maioria dos casos. As exceções são alguns ZIFs (Zn/Co-imidazolatos) e alguns MOFs de carboxilatos com cátions de alta valência (Zr^{4+} / Cr^{3+}) que têm mostrado uma alta estabilidade contra a decomposição. MOFs porosos são termodinamicamente instáveis, acarretando em possíveis transformações em fases densas.	Bastante estável com umidade e altas temperaturas. As zeólitas não são a fase termodinamicamente mais estável (quartz, cordierita, mullita), mas a cinética de transformação em estruturas densas é baixa devido a uma alta energia de ativação.
Modificações na estrutura	É possível projetar a abertura dos poros e a interação adsorptiva através de uma variedade de grupos funcionais na molécula do ligante orgânico. Possível modificações pós-sintética para a funcionalização da membrana, inclusive troca do ligante orgânico.	Menos modificações possíveis e o tamanho dos poros é controlado cristograficamente. Somente em alguns casos, a engenharia de tamanho de poro por troca de contra-íon é possível.
Acessibilidade dos átomos/ions	Certas estruturas oferecem locais abertos acessíveis nos metais/clusters como Co, Mn, Fe na MOF-74 para interação (coordenativa-adsorptiva) com moléculas tipo olefinas e dióxido de carbono.	Os átomos Al, Si ou P da estrutura não são acessíveis, pois estão cercados e ocultos por grandes ions de oxigênio. Além disso, os contra-cátions nem sempre são acessíveis se estiverem em determinadas posições de cátions.

Como determinadas MOFs mostram uma porosidade permanente e uma estabilidade razoável, como a subfamília MOF de estruturas zeolíticas de imidazolato (ZIFs), os potenciais campos de aplicação de MOFs são semelhantes às aplicações de zeólitas. Dentre alguns exemplos, pode-se incluir o armazenamento de gás⁷³, separação por adsorção⁷⁴ e catálise heterogênea⁷⁵.

Enquanto a maioria das zeólitas são sintetizadas em condições hidrotermais a temperaturas superiores a 100°C, as MOFs podem ser preparadas à temperatura ambiente. Além disso, a maioria das zeólitas são sintetizadas por meio de um agente direcionador de estrutura (*template*), que é incorporado na estrutura da zeólita durante a síntese e não é facilmente removido por dessorção ou extração. Portanto, as zeólitas geralmente requerem uma ativação térmica, para a queima do estruturador orgânico utilizado. Por outro lado, moléculas de solvente podem ser facilmente removidas das MOFs, o que permite a formação de revestimentos em materiais termicamente sensíveis, como polímeros. Nos últimos anos, foram desenvolvidos vários métodos de síntese à baixa temperatura para camadas de MOF em substratos orgânicos, que não têm contrapartida no campo das zeólitas⁷².

3.3.2. Estabilidade das Redes Metalorgânicas

Mesmo com os avanços no campo das MOFs, como pode ser visto na Tabela 3-2, sua instabilidade usual em ambientes mais agressivos ainda vem limitando a sua aplicação de forma mais ampla. Portanto, a estabilidade química e térmica destes materiais tem recebido considerável atenção nos últimos anos⁷¹. Atualmente, já é reconhecido que a estabilidade térmica e química das MOFs pode ser inicialmente prevista, com uma razoável confiabilidade, através da análise da força das ligações químicas observadas em sua estrutura. De um modo geral, de acordo com a teoria de Pearson de ácidos/bases duros e macios – HSAB (do inglês Hard and Soft Acid-Base), MOFs estáveis podem ser obtidos a partir de ligantes de azolato (bases macias como imidazolatos, pirazolatos, triazolatos e tetrazolatos) e íons metálicos divalentes (ácidos macios como Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , e Ag^{+}); ou a partir de ligantes à base de carboxilato (bases duras) e íons metálicos com elevada densidade de carga (ácidos duros como Ti^{4+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} e Cr^{3+})⁷⁶. O conceito “duro” se aplica principalmente a espécies pequenas, com altos estados de carga (o critério de carga se aplica principalmente a ácidos, e em menor grau a bases) e são fracamente polarizáveis. Já “macio” se aplica, portanto, a espécies grandes,

com baixos estados de carga e fortemente polarizáveis. A Figura 3-8 mostra um plano sistemático dessa teoria e alguns exemplos de MOFs obtidos até o momento.

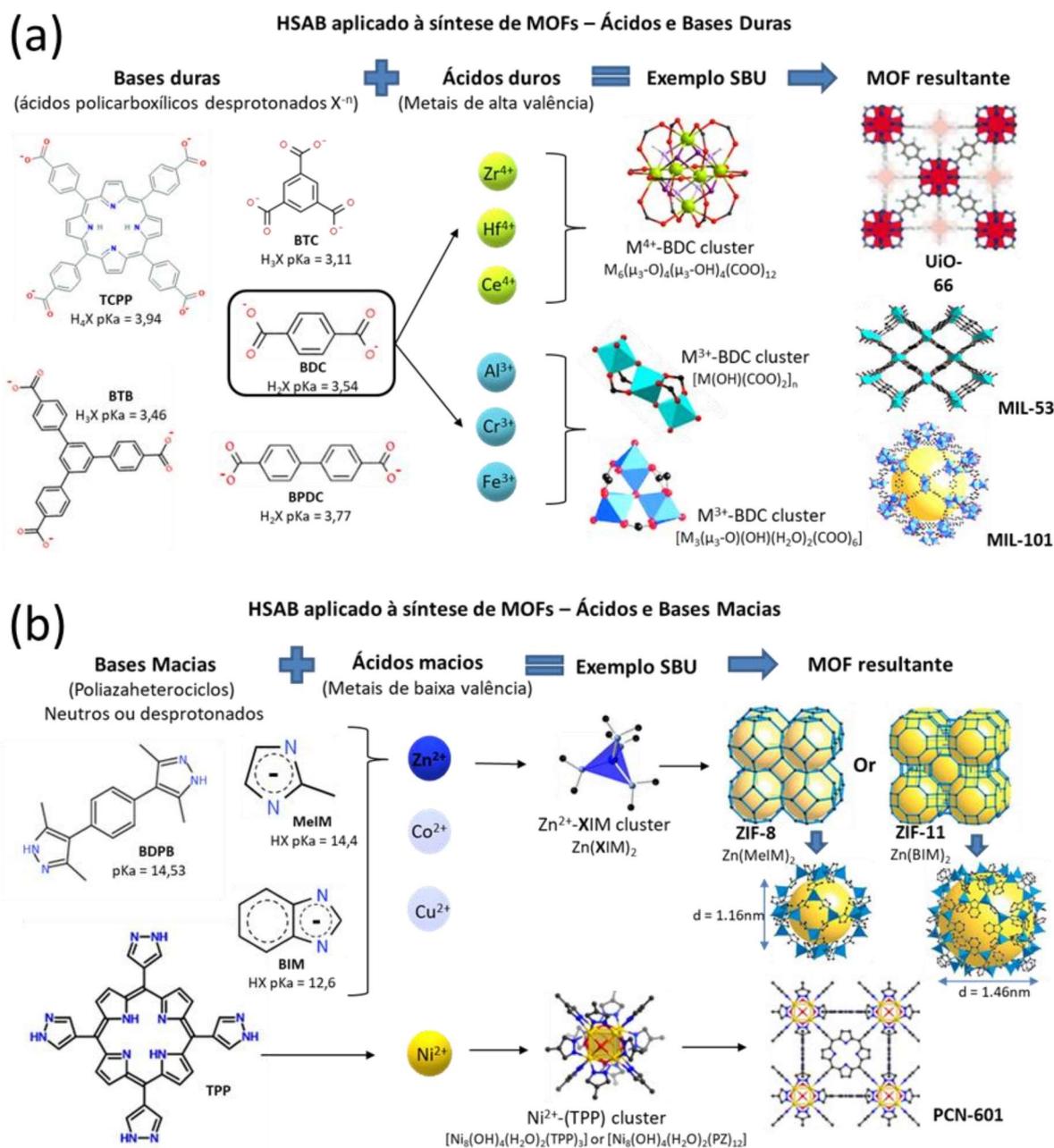


Figura 3-8: Representação esquemática do princípio HSAB de Pearson aplicado à síntese de MOFs. (a) Ácidos e Bases Duras: BDC = Benzeno-1,4-dicarboxilato; BPDC = Bifenil-4,4'-dicarboxilato; BTB = 1,3,5-benzenotrisbenzoato; BTC = Benzeno-1,3,5-tricarboxilato; TCPP = Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina; (b) Ácidos e Bases Macias: 1,4-BDPB = 1,4-bis[(3,5-dimetil)pirazol-4-il]benzeno; BIM = Benzimidazolato; MeIM = 2-metilimidazolato; TPP = 5,10,15,20-Tetra(1H-pirazol-4-il)porfirina; PZ = Pirazol. Este esquema foi montado a partir de diferentes referências⁷⁷⁻⁸².

A maior força das ligações metal-ligante obtidas por essa regra são geralmente suficientes para garantir a estabilidade de MOFs contra a umidade e altas temperaturas. Entretanto, em ambientes excessivamente básicos ou ácidos, tais estruturas podem sofrer uma grande fragilização. Muitas MOFs construídas a partir de íons metálicos de alta valência e ligantes à base de carboxilatos exibem excelente robustez em meios ácidos, enquanto sua resistência à ambientes básicos é muito menor. Um exemplo típico é a rede metalorgânica PCN-222⁷⁰ (ou MOF-545⁸³), construída a partir de Zr^{4+} e ligante carboxilato. Tal estrutura pode manter sua cristalinidade em HCl concentrado, mas se decompõe rapidamente em solução alcalina, mesmo diluída. Por outro lado, as MOFs construídas a partir de íons metálicos de baixa valência e ligantes à base de azolatos geralmente apresentam grande estabilidade em solução básica, mas são relativamente mais vulneráveis em ácidos. A MOF PCN-601 (Ni^{2+} com pirazolatos), por exemplo, pode sobreviver em NaOH saturado (20mol.L^{-1}) a 100°C , mas começa a se degradar quando o pH da solução cai abaixo de 4⁸². Essa diferença no comportamento destas duas classes de MOFs se explica por, em meio ácido, a degradação das redes ser causada principalmente pela competição de prótons e íons metálicos pelos ligantes de coordenação. Dessa maneira, embora as ligações de coordenação entre os íons metálicos de baixa valência e os grupos azolato serem fortes, os valores de pKa dos azóis também são relativamente altos, o que demonstra a forte afinidade entre grupos azolatos e prótons, levando facilmente os sistemas M^{+}/M^{2+} -azolatos ao estado decomposto em soluções ácidas. Por outro lado, o baixo pKa dos ligantes do sistema M^{3+}/M^{4+} -carboxilato, juntamente com a forte interação metal-ligante, garantem uma boa estabilidade dessas estruturas em meio ácido. Já em soluções básicas, a principal força motriz na decomposição de MOFs é a substituição de ligantes por grupos hidróxido que se ligam competitivamente aos cátions dos aglomerados metálicos. Devido à alta afinidade entre íons metálicos de alta valência e OH^{-} , as MOFs construídas a partir do sistema M^{3+}/M^{4+} -carboxilato se decompõem facilmente em solução básica. Íons metálicos de baixa valência, por outro lado, apresentam fortes interações com grupos azolatos e relativamente baixa afinidade com OH^{-} , o que torna as MOFs pertencentes ao sistema M^{+}/M^{2+} -azolatos altamente robustos em solução básica.

MOFs construídas por metais tetravalentes como Ti^{4+} e Zr^{4+} e ligantes carboxilatos são uma abordagem relativamente nova no campo de pesquisa das MOFs. A primeira Zr-MOF estável foi relatada em 2008¹⁴, seguida pelas Ti-MOFs em 2009¹⁵. Devido às suas altas estabilidades, as redes metalorgânicas pertencentes à subclasse das MOFs de metais tetravalentes têm sido apontadas como materiais promissores para aplicações em larga escala. Além do fato de que

essas MOFs seguem a regra HSAB, sua estabilidade superior também deriva do grande número de ligantes necessários para equilibrar a carga de metais tetravalentes que, em certa medida, impedem o ataque de espécies hospedeiras como moléculas de água por efeito estérico⁷¹. Desde 2008, muitos estudos foram publicados sobre a síntese, caracterização e aplicação de Zr-MOFs, o que fez com que a sua representante mais conhecida, a UiO-66, ganhasse grande espaço na comunidade científica, tirando o foco de MOFs mais tradicionais como a MOF-5 e HKUST-1⁷¹. Já as Ti-MOFs têm sido pouco exploradas desde seu primeiro relato em 2009^{71,84}. Esse fato pode ser explicado devido à alta reatividade usual dos precursores de Ti, o que dificulta a obtenção de MOFs cristalinos de alta qualidade⁸⁴. Além disso, um outro fator que pode ser um empecilho na síntese e estabilidade destas MOFs é a comum presença de ânions em solução capazes de se comportarem como unidades de coordenação, como F^- , CO_3^{2-} , e PO_4^{3-} . Tais íons são fortemente atraídos pelos centros metálicos de alta valência, agindo como bases duras de Lewis, podendo, portanto, ser destrutíveis para a rede. Assim, é de extrema importância uma compreensão mais aprofundada da síntese e das propriedades dessa classe de material, uma vez que apresenta características e aplicações promissoras. Dessa maneira, o presente estudo focará na síntese e aplicação dos MOFs tetravalentes, mais especificamente os derivados de Zr e Ti, devido à relatada boa estabilidade e outras características interessantes, como fotoatividade.

Além do raciocínio baseado no princípio HSAB, outros fatores podem desempenhar um papel crucial na determinação da estabilidade da estrutura, como a conectividade metal-ligante e a rigidez estrutural^{71,80,82}. Enquanto o conceito HSAB fornece orientação do ponto de vista termodinâmico, esses outros dois fatores podem ser entendidos a partir de uma perspectiva cinética. Em primeiro lugar, a maior conectividade dos ligantes orgânicos (dependentes do número de unidades coordenadoras) e dos clusters metálicos poli-oxo (íons metálicos de alta valência geralmente requerem mais ligantes para equilibrar sua carga, dando origem a SBUs com maior conectividade) fornece melhores condições para acelerar a reparação de defeitos estruturais⁸². Além disso, a maior conectividade de SBUs também pode ajudar a prevenir o ataque de moléculas hóspedes, como a água, devido a um efeito estérico⁷¹. Esses fatores, juntamente com uma estrutura mais rígida e densa (maior resistência mecânica devido a ligantes e poros mais curtos), aumentam a tolerância a defeitos causados por condições externas e evitam o colapso da estrutura⁸⁰. Em segundo lugar, os ligantes mais curtos também podem contribuir cineticamente para a estabilidade da MOF, uma vez que os deslocamentos de grupamentos (causados em estados de transição durante a reação de substituição) geram uma flexão mais forte do ligante, que está associada a uma maior energia de ativação (fator termodinâmico) para

a decomposição da estrutura⁸². Assim, esse raciocínio também pode ser usado para explicar a estabilidade superior de estruturas robustas como UiO-66(Zr) em vários ambientes agressivos, uma vez que é composto de íons metálicos tetravalentes Zr^{4+} , SBUs altamente conectados (coordenação igual a 12) e ligantes relativamente curtos (tereftalato)⁸⁵. Por outro lado, conforme o número de anéis aromáticos em isoestruturas é aumentado de um (como no ZrMOF UiO-66 com ligante 1,4-benzeno dicarboxilato) para dois (como no ZrMOF estendido UiO-67 com 4,4'-bifenil dicarboxilato), a SBU $Zr_6O_4(OH)_4$ torna-se mais suscetível ao ataque químico por água e ácido clorídrico. Assim, de maneira similar, quando o ligante é substituído por 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxilato (ZrMOF-BIPY), a estabilidade química diminui em maior extensão, com a estrutura produzida sendo instável em solventes próticos como metanol e isopropanol⁸⁶.

Embora fortes ligações metal-ligante sejam necessárias para aumentar a estabilidade das MOFs, elas também podem resultar em baixa cristalinidade do produto final. De fato, tais ligações podem perturbar o equilíbrio necessário entre a formação do cristal e sua própria dissolução parcial, favorecendo excessivamente a primeira^{71,80}. Nesse caso, pode não haver reorganização estrutural ou reparo de defeitos a fim de garantir uma cristalização adequada. Para superar esse desafio e obter melhor controle sobre o processo de cristalização, várias estratégias foram empregadas com sucesso, incluindo o uso de ácidos adicionais para retardar a desprotonação do ligante e o conceito de síntese modulada⁷¹. Tais conceitos serão melhor abordados na seção 3.4.

Por fim, a fotoestabilidade é certamente um assunto de grande importância quando se trata de MOFs para aplicações fotocatalíticas. Embora algumas mudanças possam parecer imperceptíveis ao longo de algumas horas, mudanças estruturais significativas podem ser notadas ao longo de dias. Assim, os testes em escala laboratorial, que geralmente são conduzidos em uma escala de tempo relativamente curta, podem carecer de uma verdadeira avaliação da fotoestabilidade do material. Até o momento, apenas alguns estudos avaliaram de forma categórica a fotoestabilidade de MOFs, fazendo uso de testes em escala de tempo estendida. Por exemplo, Garcia e colaboradores⁸⁷ observaram que a irradiação UV-Vis prolongada (semanas) sob Ar produziu mudanças estruturais e/ou de desempenho significativas em alguns das MOFs mais comumente utilizadas em fotocatalise. UiO-66(Zr) apresentou descarboxilação do ligante BDC em uma porcentagem significativa, em contraste com a suposição geral de fotoestabilidade desta família de MOF. Da mesma forma, a evolução de CO_2 também foi observada ao usar MIL-101(Cr) e Pt/MIL-101(Cr) sob irradiação, embora em

menor extensão. Observou-se que o ligante BDC pode exibir estabilidade distinta, dependendo da composição e estrutura do MOF. Também foi observado que técnicas de caracterização de rotina, como DRX, espectroscopia UV-Vis e TGA, falharam em detectar alterações no material, o que pode ser a razão pela qual esses materiais são considerados fotoestáveis há muito tempo. No entanto, a porosidade e a área superficial específica, bem como as propriedades de fotoluminescência, mudam com o tempo de irradiação. Por fim, embora o imidazolato zeolítico ZIF-8 não tenha desenvolvido quantidades detectáveis de CO₂ ou outros gases após a irradiação, ele sofreu alterações em sua área superficial, porosidade e emissão, indicando que a estrutura também sofreu alguma fototransformação.

Outro estudo recente liderado por Kim e colaboradores⁸⁸ suporta a ideia de que as medições por DRX não são ideais para verificar a fotoestabilidade da MOF. Neste caso, estruturas metal-orgânicas de Mn, Co e Ni com tereftalato (BDC) e trimesato (BTC) foram expostas à irradiação UV por 40h. Com exceção da CoBTC, as MOFs apresentaram diminuição da área superficial e porosidade, enquanto que os testes de DRX foram apenas parcialmente bem-sucedidos em rastrear as mudanças estruturais decorrentes da exposição aos raios UV. O XPS identificou mudanças nos estados de oxidação dos nós metálicos, a degradação dos ligantes trimesato e a descarboxilação de MOFs baseados em tereftalato.

Esses estudos, juntamente com a escassez de mais estudos comparativos, indicam que a fotoestabilidade das MOFs necessita ser abordada de forma mais completa em trabalhos futuros que tratem de aplicações fotocatalíticas. Além disso, tal avaliação não deve ser baseada apenas em técnicas de caracterização de rotina como DRX, uma vez que a cristalinidade do material residual pode não relatar mudanças locais na estrutura, como a oxidação parcial dos nós metálicos e degradação parcial dos ligantes.

3.3.3. Propriedades adsorptivas das MOFs

As MOFs são materiais que podem ser classificados como potenciais candidatos a serem utilizados no campo de remoção de poluentes emergentes de águas residuais por adsorção, o que se deve à sua alta porosidade intrínseca e às possíveis interações específicas

adsorvato/adsorvente. Diferentes mecanismos de adsorção foram relatados na interação adsorvato/adsorvente em sistemas constituídos de compostos orgânicos e MOFs. São eles:

- Atração Eletrostática: este tipo de interação tem sido a mais observada. A carga superficial da MOF depende do pH da solução; a MOF carregada sofre interação eletrostática com um contaminante de carga oposta.
- Ligação de hidrogênio: MOFs podem ser funcionalizadas com grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$ e $-\text{SO}_3\text{H}$, para permitir aplicações de remoção por adsorção via ligação de hidrogênio. Além de influenciar em interações eletrostáticas devido à mudanças de carga na superfície, os diferentes grupos induzem diferentes forças da ligação de hidrogênio⁸⁹.
- Interações Ácido-Base: Interações do tipo ácido-base de Lewis entre grupos funcionais do adsorvato e grupos específicos da MOF foram relatadas. Por exemplo, a adsorção específica do corante AO7 (com grupos sulfônicos $-\text{SO}_3^-$) na MOF UiO-66 (Zr^{4+}) foi relatada como consequência da interação ácido-base de Lewis, sendo o Zr^{4+} um ácido duro e o SO_3^- uma base dura⁹⁰.
- Interações π - π : Qin e colaboradores⁹¹ relataram que a quantidade de Bisfenol A adsorvido sobre a MIL-101(Cr) foi 1,84 vezes maior do que no carvão ativado, sugerindo a existência de interações π - π entre os anéis do adsorvente e do benzeno.
- Interações apolares: maior hidrofobicidade em MOFs favorece a adsorção de moléculas apolares e insolúveis em água, conforme relatado por Sann e colaboradores⁹² que observaram alta adsorção de óleo sobre o altamente hidrofóbico MOF ZIF-8. Para o sistema UiO-66 e poluente carbamazepina (CBZ), interações hidrofóbicas juntamente com interações π - π foram os principais mecanismos de adsorção observados em dois estudos independentes^{89,93}.
- Adsorção seletiva por exclusão de tamanho: uma das características mais interessantes dos MOFs é o ajuste relacionado ao tamanho dos poros, que permite a adsorção seletiva de sorbatos de tamanho apropriado. Como exemplificado por Huang e colaboradores⁹⁴, é possível induzir a formação de mesoporos durante a síntese de MOFs visando um aumento da adsorção de moléculas maiores como o corante azul de metileno (MB).

Tabela 3-3: Aplicações de adsorventes à base de MOF aplicados à remoção de poluentes⁹⁵. Os dados aqui apresentados se encontram de forma resumida. Verificar a versão completa para mais detalhes e lista completa de referências⁹⁵.

MOF (metal / ligante)	Área Superficial Específica (m ² .g ⁻¹)	Adsorvato (poluente)	Capacidade de adsorção (mg.g ⁻¹)	Mecanismo de adsorção	Regeneração
Corantes					
MIL-53 (Fe / BDC)	23	MR	184	Interações eletrostáticas e π - π	Etanol, metanol e acetona
UiO-66 (Zr / BDC)	1276	MR	384	Ligação de H e interações eletrostáticas e π - π	NaOH
		MO	454		
		MG	133		
		MB	370		
ZIF-8@CNF@celulose (Zn / MeIM)	476	RhB	25	-	Pressão
UiO-67 dopado Ce (III) (Zr / BPDC)	1912	MB	399	Interações eletrostáticas e π - π	
Produtos farmacêuticos					
MOF-525 (Zr / TCPP)	2626	SMX	585	Ligação de H e interações π - π	Acetona
MOF-545 (Zr / TCPP)	2490	CFX	690	Interações eletrostáticas e de coordenação	Etanol e HCl
PCN-777 (Zr / TATB)	2004		443		
UiO-66(NH ₂) (Zr / NH ₂ -BDC)	1029	DCF	321	-	-
UiO-66(NH ₂) (Zr / NH ₂ -BDC)	673	AMX	2,3	Ácido-base de Lewis, ligação de H e interações eletrostáticas e π - π	-
MIL-101(HSO ₃) (Cr / HSO ₃ -BDC)	1545	CIP	565	Interações eletrostáticas, apolares e π - π	HCl

Ligantes: BDC = Benzeno-1,4-dicarboxilato; MeIM = 2-metilimidazolato; BPDC = Bifenil-4,4'-dicarboxilato; TCPP = Meso-tetraquis(4-carboxifenil)porfirina; TATB = ácido 4,4',4''-s-triazina-2,4,6-triil-tribenzoico
 Poluentes: MR = Vermelho de Metila; MO = Laranja de Metila; MG = Verde Malaquita; MB = Azul de Metileno; RhB = Rodamina B; SMX = Sulfametoxazol; CFX = Cefalexina; DFC = Diclofenaco de Sódio; AMX = Amoxicilina; CIP = Ciprofloxacina.

A Tabela 3-3 mostra, de forma compilada, algumas aplicações de diferentes MOFs na remoção de poluentes orgânicos provenientes da indústria de corantes e farmacêutica. Nela estão também retratados os principais mecanismos de adsorção descritos em cada trabalho, bem como o

processo de regeneração utilizado, quando aplicável. De modo geral, a maioria dos adsorventes baseados em MOF tem potencial para serem facilmente regenerados e reutilizados múltiplas vezes, com uma perda insignificante em suas capacidades de adsorção. Os reagentes comumente usados para a regeneração são HCl, NaCl, NaOH, ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), etanol, metanol e acetona⁹⁵. O potencial de adsorção dos adsorventes regenerados é avaliado em múltiplos ciclos, geralmente na faixa de três a dez.

3.3.4. Propriedades fotocatalíticas das MOFs

Em relação às suas propriedades catalíticas, as MOFs podem ser fotoativas através da absorção de luz pelos ligantes orgânicos ou pelos centros metálicos, o que atrai grande interesse no campo da fotocatalise. Em especial, Ti-MOFs com *clusters* (núcleos) Ti-oxo fotoativos têm sido considerados fotocatalisadores promissores. Por exemplo, constatou-se que as MOFs baseadas em Ti e funcionalizadas com NH₂ exibem boa absorção de luz na região visível para produção de hidrogênio⁹⁶ e redução de CO₂⁹⁷. A estrutura de um exemplar Ti-MOF típico, a MIL-125 (Ti-BDC), está representada na Figura 3-9, na qual é evidenciado que a sua estrutura de bandas é definida pela contribuição dos núcleos inorgânicos como a banda de condução e os ligantes orgânicos como a banda de valência. A inserção de grupos amino faz com que níveis de energia acima da banda de valência sejam criados, diminuindo consideravelmente o *band gap* do material⁹⁸, o que possibilita uma maior fotoatividade no campo do visível. Tal efeito é ilustrado na Figura 3-10 para a MOF-5, uma Zn-BDC MOF.

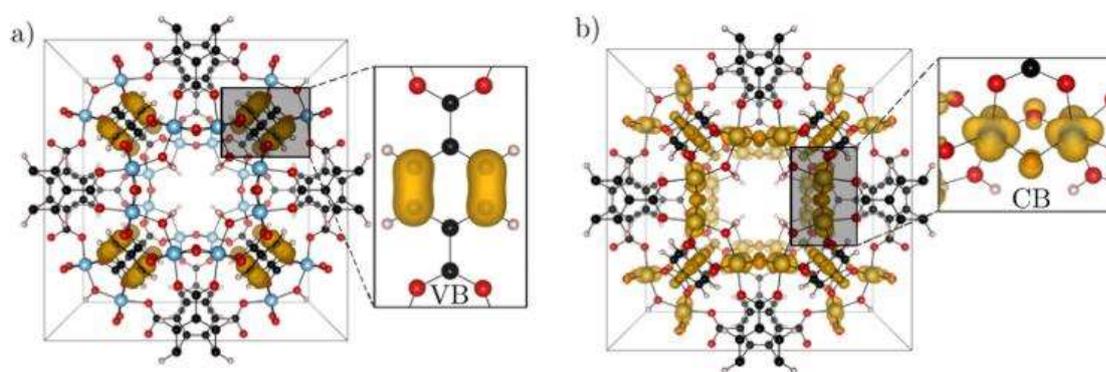


Figura 3-9: MIL-125: (a) a banda de valência (VB) é composta pelos orbitais C 2p do ligante BDC (em detalhe); (b) a banda de condução (CB) é composta por orbitais O 2p e orbitais Ti 3d do núcleo inorgânico (em detalhe).⁹⁸

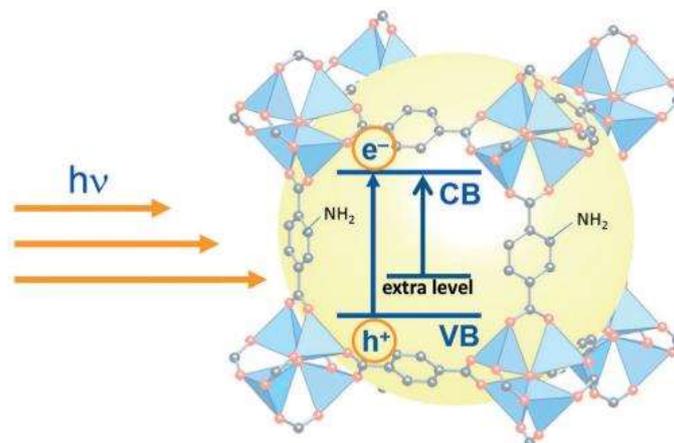


Figura 3-10: Ilustração do efeito da substituição de $-NH_2$, a qual cria um nível adicional entre as bandas de condução (CB) e valência (VB) da Zn-MOF (MOF-5), diminuindo efetivamente o band gap e fornecendo à MOF fotoresposta à luz visível.⁴

Seguindo a lógica de funcionalização do ligante BDC, Hendon e colaboradores⁹⁸ avaliaram, por meio de modelos, a introdução de diversos grupos funcionais na estrutura da MIL-125, cuja influência de tais grupos na estrutura eletrônica da MOF gerada está representada na Figura 3-11. Pode-se observar que, dentre os grupos avaliados, o grupo amino é o que se espera induzir um maior abaixamento do *band-gap* da MOF correspondente, o que pode ser entendido como uma maior fotoatividade na região do visível. Pode-se observar, ainda, que a fração de BDC substituído tem pouca influência no valor do Band Gap calculado por espectroscopia UV-Vis, apesar de uma maior absorção de fótons na região do visível ser observada com frações crescentes do ligante funcionalizado.

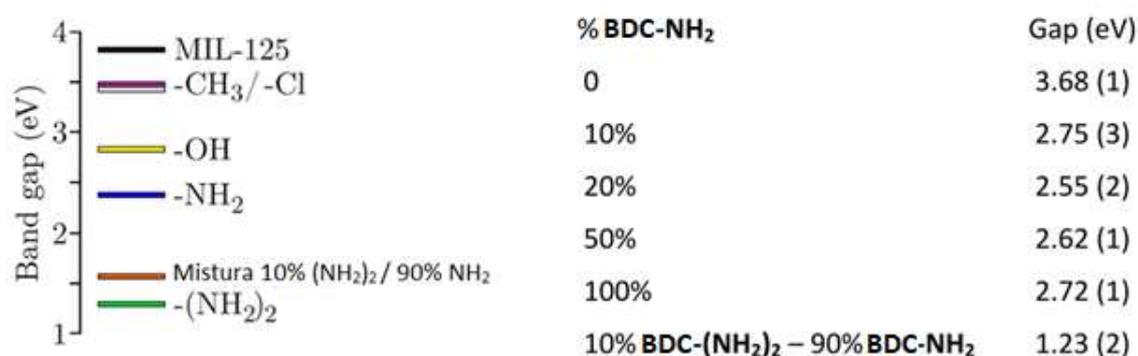


Figura 3-11: (Esquerda) Band gaps previstos por modelos computacionais da MIL-125 e seus análogos contendo ligantes BDC funcionalizados. Considerou-se a substituição de 10% dos ligantes originais pelo respectivo ligante funcionalizado, exceto na mistura descrita em laranja. (Direita) Resultados calculados experimentalmente utilizando diferentes frações de BDC funcionalizado com grupos amino.⁹⁸

Embora vários resultados tenham mostrado que estruturas metalorgânicas poderiam ser usadas em aplicações ambientais, existem poucos trabalhos disponíveis na literatura que tratem do comportamento fotocatalítico de MOFs. A fotoatividade dos semicondutores inorgânicos é, de um modo geral, ainda superior à exibida pelas MOFs devido a uma maior eficiência de fotogeração e separação dos portadores de carga observada no primeiro⁹⁹. Como já discutido, a eficiência de um fotocatalisador está fortemente relacionada à taxa de recombinação de elétrons e buracos fotogerados: quanto maior o tempo de recombinação desses transportadores de carga, maior a fotoatividade do material preparado. Assim, a interação entre semicondutores inorgânicos e MOFs foi identificada como um parâmetro crítico para alcançar uma alta fotoatividade devido à supressão do processo de recombinação dos portadores de carga¹⁰⁰. Para melhorar sua atividade fotocatalítica, diferentes MOFs foram acopladas com sucesso a outros fotocatalisadores. Por exemplo, nanofolhas de TiO₂ e a MOF UiO-66-NH₂ foram utilizados para produzir materiais bifuncionais para a captura e redução de CO₂ sob radiação visível UV⁹⁹. O bom desempenho foi obtido combinando a alta capacidade de adsorção de CO₂ do UiO-66-NH₂ com as propriedades fotocatalíticas superiores do TiO₂. Alguns estudos também mostraram que a atividade resultante da acoplagem de diferentes catalisadores é grandemente influenciada pela natureza dos materiais utilizados. Por exemplo, a redução de CO₂ foi significativamente melhorada quando o semicondutor CdS foi acoplado à Co-ZIF-9, enquanto o acoplamento do primeiro à UiO-66-NH₂ não mostrou o mesmo comportamento¹⁰¹.

Dentre as MOFs utilizadas em fotocatalise, MIL-125 e UiO-66, e seus derivados, têm sido certamente as mais estudadas^{75,102}. Entretanto, apesar da similaridade estrutural destas MOFs, Nasalevich e colaboradores¹⁰³ mostraram que suas propriedades eletrônicas se diferem em grande medida. Por meio de ensaios de espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons e espectroscopia de absorção transiente, os autores comprovaram que, enquanto os orbitais da NH₂-MIL-125 (Ti) promovem uma boa taxa de transferência de cargas fotogeradas seguindo o conceito LCCT (*Linker to Cluster Charge Transfer*), na NH₂-UiO-66 (Zr ou Hf) isso não ocorre da mesma maneira. Como representado na Figura 3-12, os orbitais d do Zr e Hf apresentam energia de ligação tão baixos (em módulo) que não conseguem sobrepor os orbitais π^* do ligante, fazendo com que o processo LCCT seja prejudicado e, conseqüentemente, a separação de cargas não seja efetiva. Com isso, a atividade fotocatalítica destas duas UiOs tende a ser inferior quando comparado à da MIL.

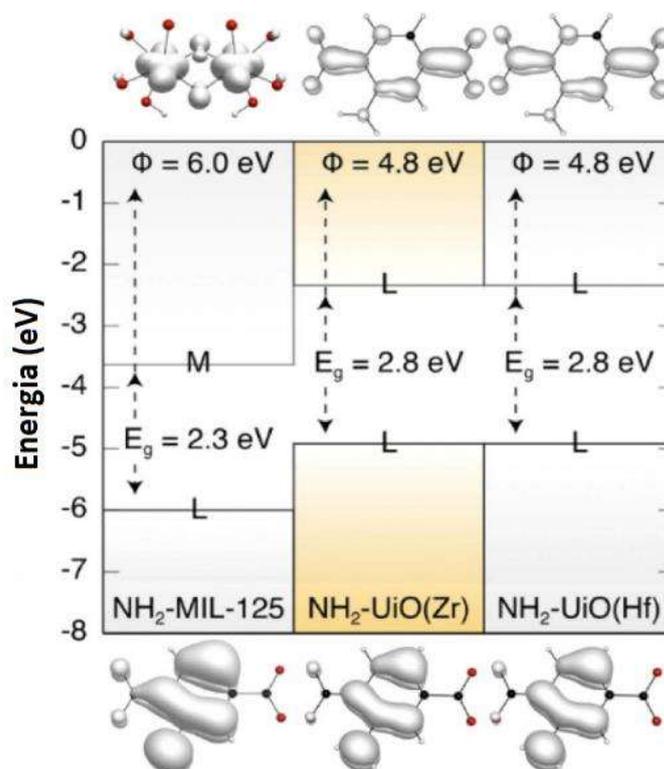


Figura 3-12: Alinhamento eletrônico da banda em relação ao nível de vácuo dos três MOFs considerados aqui nos cálculos de DFT (teoria da densidade funcional), onde são mostrados os orbitais que contribuem para o HOCO (Highest Occupied Crystalline Orbital) e LUCO (Lowest Unoccupied Crystalline Orbital). M e L correspondem à localização desses orbitais no metal ou ligante, respectivamente.¹⁰³

3.4. Síntese de MOFs

Assim como é prática comum na síntese de copolímeros orgânicos, os blocos de construção de uma MOF são cuidadosamente escolhidos de modo que suas propriedades sejam retidas e exibidas pelo material final. O processo de montagem de uma MOF é semelhante às polimerizações orgânicas, na medida em que uma entidade insolúvel é rapidamente formada. Entretanto, tais processos se diferem no grau de reversibilidade da ligação formada, permitindo, durante a formação das MOFs, o desprendimento de “monômeros” incoerentes, seguido de posterior recolocação coerente, possibilitando o crescimento contínuo de cristais sem defeitos⁶³.

Enquanto nos polímeros é a natureza e a concentração dos monômeros que determinam sua processabilidade e demais características mecânicas e óticas, é a conectividade da rede das unidades de construção que determina, em grande parte, as propriedades de uma MOF, principalmente com relação à estrutura de poros destes materiais. A inclusão de centros reativos em uma estrutura aberta também são objetivos comuns para a geração de materiais funcionais.

Conseqüentemente, a síntese de MOFs não requer apenas a seleção e/ou preparo dos módulos desejados, mas também uma previsão de como eles serão conectados para se obter o sólido final. Para auxiliar neste processo, o conceito de unidades secundárias de construção (do inglês *Secondary Building Units* - SBUs) como entidades estruturais foi adotado a partir da análise da estrutura de zeólitas¹⁰⁴. Essas constituem, portanto, figuras geométricas simples que representam os aglomerados inorgânicos ou as esferas de coordenação que são ligadas entre si pelos ligantes orgânicos (tipicamente lineares) para formar a estrutura final. Exemplos de algumas SBUs e ligantes orgânicos comumente encontrados são ilustradas nas Figura 3-13 e Figura 3-14, respectivamente.

As primeiras tentativas de produzir MOFs altamente cristalinos envolveram uma variedade de técnicas usadas anteriormente para produzir cristais de sais inorgânicos simples, geralmente envolvendo a lenta introdução dos blocos de construção a fim de reduzir a taxa de nucleação. Tais métodos incluem: evaporação lenta de uma solução dos precursores; utilização de soluções em camadas; ou difusão lenta de uma solução componente em outra através de uma membrana ou de um gel imobilizador⁶³. Como a necessidade de estruturas mais robustas e estáveis foi reconhecida, novos desafios no crescimento de cristais foram encontrados. A relação inversa entre a força da ligação metalorgânica e a sua reversibilidade, necessária para o crescimento de cristais livres de defeitos, é diretamente responsável por esse obstáculo. Felizmente, as técnicas solvotermiais foram consideradas uma solução conveniente para esse dilema e superaram amplamente os métodos tradicionais que envolvem processos mais demorados. Os precursores são tipicamente combinados como soluções diluídas em solventes polares (e.g. água, álcoois, acetona, acetonitrila, dimetilformamida, etc.) e aquecidos em vasos selados para a geração de pressão autógena, seguindo o conceito de reações em um único recipiente (*one-pot reactions*)⁶³.

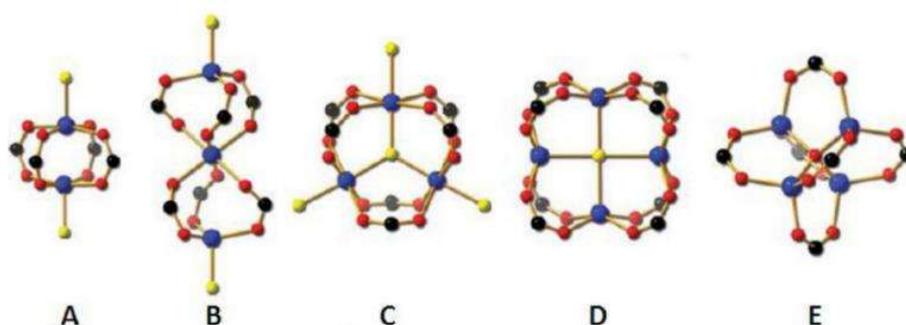


Figura 3-13: Unidades secundárias de construção (SBUs) comumente observadas nas redes metalorgânicas (preto: carbono; vermelho: oxigênio; azul: metal; amarelo: outros). (A) roda de pás (paddle-wheel) binuclear; (B) ampulheta trinuclear; (C) prisma trinuclear; (D) cubóide tetranuclear; (E) octaedro tetranuclear.¹⁰⁵

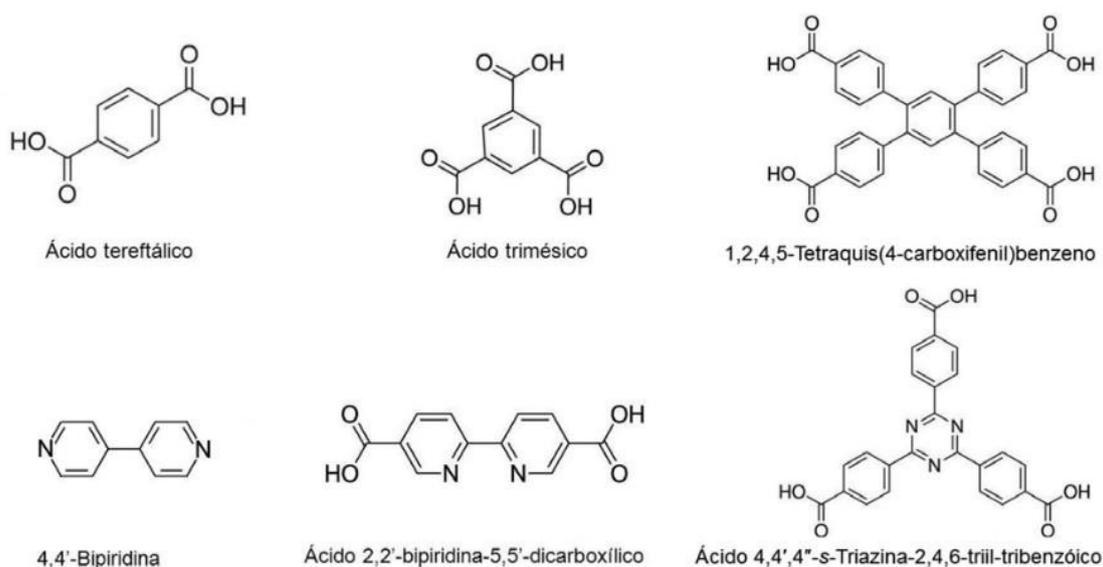


Figura 3-14: Ligantes comumente utilizados na síntese de MOFs.⁶⁴

Outra prática comum, conhecida como síntese modulada, tem como objetivo controlar de forma mais específica o processo e velocidade de cristalização, permitindo a suficiente reorganização da estrutura cristalina. Tal processo será discutido mais detalhadamente no item a seguir.

3.4.1. Controlando a taxa de cristalização de MOFs

Como as MOFs são derivadas da coordenação de duas entidades diferentes, seu processo de cristalização pode ser regulado pelo controle da disponibilidade de uma dessas entidades, o que pode ser feito por diferentes métodos, incluindo a introdução lenta de tais espécies para reduzir a taxa de nucleação dos cristais⁶³. No entanto, em uma abordagem solvotérmica típica, realizada em uma única etapa, é mais comum regular a disponibilidade do ligante orgânico controlando sua cinética de desprotonação/dissolução ou introduzindo ligantes competitivos no meio reacional^{71,106-110}. Na primeira estratégia, pode-se usar ligantes em diferentes formas (e.g. como ácido orgânico ou sal) ou um eletrólito ácido (com um contraíon fracamente coordenador) para inibir a desprotonação do ligante (quando estiver na forma de um ácido orgânico) para que a base conjugada tenha apenas um efeito marginal no processo de coordenação do ligante orgânico^{71,107,108}. No entanto, a maioria dos ácidos usados para esse fim (por exemplo, HCl, H₂SO₄, HNO₃, etc.) têm bases conjugadas que podem ser consideradas duras ou limítrofes, que por sua vez competirão com os ligantes orgânicos carboxilatos pela coordenação com os metais

de elevada valência. Por outro lado, tais ânions terão uma afinidade muito menor por ácidos de Lewis macios (e.g. metais divalentes M^{2+}). Por exemplo, embora a série PCN-224 (Zr-TCPP; TCPP = meso-tetrakis(4-carboxifenil)porfirina) – formada por um ácido duro de Lewis – tenha alta estabilidade em uma ampla faixa de pH, incluindo HCl 1M (pH = 0), é facilmente decomposta em solução com outras bases de Lewis mais duras, como F^- , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} ¹¹¹. Em contrapartida, PCN-602 (Zn-TPPP MOF, TPPP = 5,10,15,20-tetraquis(4-(pirazolato-4-il)-fenil)porfirina) – formado por um ácido macio de Lewis – mostrou excelente estabilidade em solução com esses mesmos ânions nas mesmas condições¹¹². Assim, para evitar a coordenação indesejável desses ânions (bases duras de Lewis) com os íons metálicos (especialmente MOFs baseados em metais de alta valência – M^{3+} / M^{4+}), a síntese modulada tem se mostrado uma alternativa muito útil^{106,110}. Embora tal estratégia também explore a competição de dois ligantes diferentes pelos íons metálicos, ela pode ser entendida como o estabelecimento de um equilíbrio de coordenação de espécies com funcionalidade química similar^{109,113}. Portanto, na síntese modulada de MOFs, um ligante monodentado é introduzido no meio reacional junto com o ligante orgânico multidentado necessário para a formação da estrutura cristalina desejada. A coordenação resultante pode ser ajustada alterando a relação ligante/modulador para produzir cristais de diferentes tamanhos e morfologias^{109,113,114}. Um excesso de modulador tende a inibir a substituição de moduladores por ligantes, diminuindo a taxa de nucleação e o crescimento de cristais, levando a cristais maiores e com menor densidade de defeitos⁷¹. Por exemplo, em dois trabalhos de Kitagawa e colaboradores^{113,114} foi estudado extensivamente o mecanismo de modulação, por meio da introdução de um modulador monocarboxilato para competir com ligantes multicarboxilato na síntese de Cu-MOFs. Eles confirmaram a possibilidade de usar tal estratégia para modificar e controlar a razão de aspecto¹¹³ e o tamanho¹¹⁴ dos cristais de MOF. Logo após, Schaate et al.¹⁰⁹ aplicaram a estratégia de modulação de coordenação à síntese original da UiO-66(Zr)⁸⁵, cujo mecanismo está representado na Figura 3-15. A formação *in situ* de complexos de coordenação intermediários entre o cátion Zr (IV) e os moduladores de ácido monocarboxílico foi proposta como mecanismo de síntese modulada. Tais complexos intermediários, possivelmente aglomerados $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu-OH)_4(RCOO)_{12}]$, formam os Zr-MOFs por meio de reações de troca entre os moduladores e ligantes (Figura 3-15).

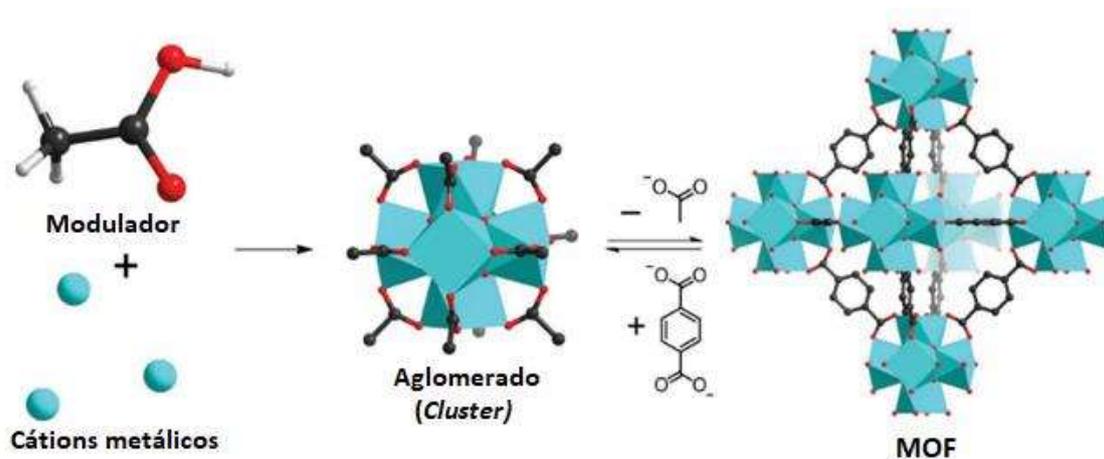


Figura 3-15: Exemplo ilustrativo da síntese modulada na produção de Zr-MOF.⁷¹

Usando altas concentrações de modulador (ácido benzóico ou acético até 50 equivalentes em relação ao precursor metálico $ZrCl_4$), os autores foram capazes de produzir cristais individuais octaédricos bem definidos de uma série de MOFs isoestruturais UiO-66/67/68. Este estudo é de grande importância prática, pois os autores conseguiram sintetizar um monocristal grande o suficiente para permitir a primeira análise estrutural monocristalina de uma MOF baseada em Zr, o que impulsionou o desenvolvimento desta classe de materiais⁷¹. A Figura 3-16a mostra a influência da modulação com ácido benzóico na síntese de UiO-66. Os resultados de DRX e MEV mostraram que a adição de altas quantidades de modulador (maior que 5 equivalentes) produz cristais maiores em comparação com a síntese original sem adição de modulador. Conforme mostrado na Figura 3-16b, Schaate e colaboradores¹⁰⁹ também relataram que a adição de até 150 equivalentes de água ao meio reacional diminuiu gradativamente o diâmetro dos cristais. Essa tendência provavelmente está relacionada à taxa de nucleação mais rápida do UiO-66(Zr) devido à maior disponibilidade de OH^- e O^{2-} , necessários para a formação da SBU hexanuclear Zr-oxo-hidroxo $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]$ ^{107,109}. Assim, como essas estratégias têm efeitos opostos no crescimento do cristal, elas podem ser selecionadas de acordo com as propriedades necessárias para uma aplicação específica.

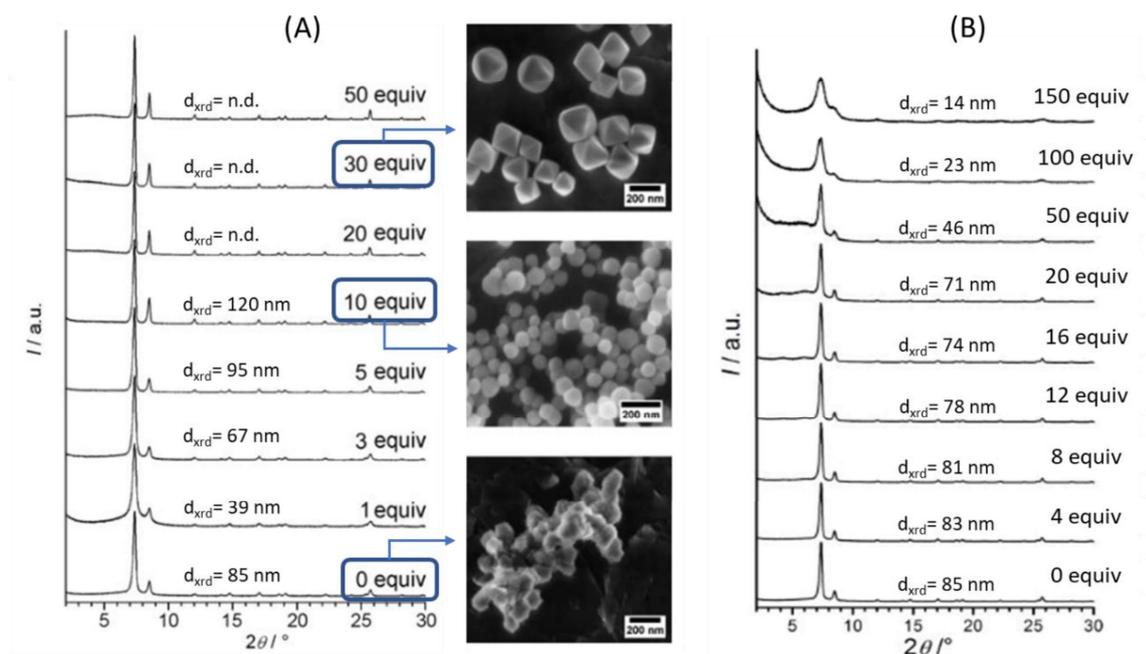


Figura 3-16: Regulação do tamanho do cristalito na síntese do Zr-bdc MOF UiO-66. Modulação com ácido benzóico (A) e influência da água (B) em diferentes quantidades (dadas como equivalentes em relação ao $ZrCl_4$). As barras de escala nas imagens SEM correspondem a 200 nm. (n.d.) - os tamanhos dos cristais não puderam ser determinados pela equação de Scherrer.¹⁰⁹

Curiosamente, Ragon et al.¹⁰⁷ confirmaram a influência da água na cinética de cristalização da UiO-66(Zr) comparando a síntese com quantidades equivalentes de água ou HCl-37%, e com $ZrCl_4$ ou $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ como precursores de Zr. Eles observaram que o $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ favorece a cristalização quando não há adição de H_2O ao meio reacional. Por outro lado, quando H_2O está presente (também proveniente da adição de HCl), uma taxa mais rápida é observada quando $ZrCl_4$ é usado. Comparando o uso de quantidades equivalentes de ambos os aditivos (HCl e H_2O) quando $ZrCl_4$ é usado como precursor, uma taxa de cristalização muito mais rápida é observada quando apenas água é usada, o que está de acordo com o efeito de protonação dos ligantes orgânicos em pH ácido. Tais observações foram verificadas por DRX por dispersão de energia *in situ* e ajudaram a entender a contribuição enganosa da adição de HCl ao meio reacional, acelerando a formação de cristais em sistemas UiO¹¹⁵.

Muitos outros exemplos de síntese modulada também foram aplicados com sucesso nas estruturas típicas de imidazolato zeolítico de ácido/base moles da série ZIF¹¹⁶⁻¹¹⁸. Wiebcke e colaboradores^{116,117} estudaram a cristalização assistida por modulação da ZIF-8 [$Zn(MeIM)_2$] sob diferentes condições de síntese, desde temperatura ambiente até rotas solvotérmicas e também utilizando moduladores com diferentes funcionalidades químicas. Dependendo da

combinação das condições escolhidas, tamanhos de cristal variando de 10nm a 1µm puderam ser obtidos. Eles foram capazes de racionalizar o papel dos moduladores nas etapas de nucleação e crescimento, definindo o mecanismo de modulação primário, seja por coordenação competitiva ou por modulação da desprotonação do ligante MeIM através da variação de pH. Em resumo, em condições solvotérmicas, o modulador formato atuou influenciando a taxa de desprotonação do ligante MeIM, e não como um ligante competitivo no equilíbrio de coordenação com os centros metálico¹¹⁷. No entanto, o uso do mesmo modulador monotópico em sínteses à temperatura ambiente provou atuar no equilíbrio de coordenação. De fato, todos os diferentes moduladores usados à temperatura ambiente competiram no processo de coordenação, especialmente na etapa de nucleação. Por um lado, os moduladores mais ácidos (formato e 1-metilimidazol) atuaram apenas como moduladores de coordenação, retardando a etapa de nucleação e, assim, finalmente produzindo cristais dodecaedros rômnicos de tamanho maiores (correspondendo à morfologia de equilíbrio estável dos cristais ZIF-8). Por outro lado, o modulador mais básico utilizado (n-butilamina) foi capaz de atuar mais como um modulador de pH, acelerando tanto a desprotonação do ligante (MeIM⁺) quanto as reações de troca de ligantes, resultando em maior taxa de nucleação e 55onsequentemente em menor distribuição final do tamanho de cristal, com partículas aproximadamente esféricas menores que 20nm¹¹⁶. No entanto, concentrações crescentes deste modulador tiveram efeito contrário, uma vez que sua função como ligante competitivo torna-se mais relevante. Assim, foi possível concluir nestes estudos que a função dos ligantes monotópicos no equilíbrio dinâmico de coordenação e desprotonação depende de vários parâmetros como pH, taxas de complexação, tipo de contra-ânions produzidos, relação metal/ligante e temperatura¹¹⁷.

Finalmente, como esperado, a temperatura de síntese também desempenha um papel importante na cristalização. Conforme observado por Ragon et al.¹⁰⁷ na síntese de UiO-66 (Zr-carboxilato) e por Moh et al.¹¹⁹ na síntese de ZIF-8 (Zn-azolato), quanto maior a temperatura de síntese, menores os tempos de cristalização e indução para uma determinada condição de síntese. Em ambos os estudos, os resultados indicam que o processo de nucleação (favorecido em temperaturas mais altas) é a etapa limitante. No entanto, a cinética de crescimento dos cristais parece dominar a formação dos núcleos, o que leva a cristais maiores em temperaturas mais altas¹⁰⁸. A Tabela 3-4 resume a influência dos diferentes parâmetros de síntese discutidos até agora. Observe que não foi possível estabelecer uma tendência em relação aos diferentes tipos de solventes utilizados na síntese de MOFs. No entanto, algumas conclusões interessantes a esse respeito foram obtidas para redes ZIF-8¹²⁰. Observe também que a influência do modulador

representa apenas os casos em que um equilíbrio de coordenação competitiva favorável é estabelecido, excluindo-se os casos em que o modulador atua como um agente terminador. No último caso, o resultado oposto é observado, suprimindo o crescimento do cristal em todas as direções, produzindo nanopartículas 3D, ou em direções preferenciais, levando a estruturas 1D ou 2D^{121–123}.

Tabela 3-4: Influência dos diferentes parâmetros de síntese na taxa de cristalização e tamanho dos cristais de MOFs. Observe que esta tabela serve apenas como um guia geral, uma vez que exceções podem ser aplicadas.

Influência	Concentração precursores	Água (H ₂ O)	Temperatura	Ácido ^[a]	Modulador ^[b] (em concentrações elevadas)
Taxa de Cristalização	124 ↑	107,125 ↑	107,119 ↑	107 ↓	113,114 ↓
Tamanho do Cristal	114,126 ↑	107 ↓	108 ↑	107 ↑	109,114 ↑

As referências são indicadas no lado esquerdo das setas. [a] Desconsiderando a contribuição da água presente na solução ácida. [b] Considerando que o modulador não coordena de forma mais intensa do que o próprio ligante.

3.4.2. Ativação da rede

A última etapa no processo de fabricação de uma MOF com porosidade permanente, e talvez a mais crítica de todo o processo, é a "ativação" da estrutura, podendo ser entendida como a remoção de moléculas "hóspedes" (de solvente ou outros produtos químicos usados durante a síntese), sem comprometer sua integridade estrutural e, portanto, a porosidade. Forças capilares significativas podem criar uma grande tensão superficial durante a ativação, que por sua vez pode produzir estruturas completamente ou parcialmente colapsadas, invalidando todo o processo de síntese realizado até então¹²⁷. Em muitos casos, as áreas superficiais e volume de poros observados experimentalmente são significativamente menores do que os previstos em simulações, o que geralmente é justificado por uma ativação incompleta ou um colapso parcial da estrutura. Em seguida, as estratégias mais utilizadas e eficazes para ativar MOFs serão discutidas: convencional (aquecimento sob vácuo); troca de solventes; processamento supercrítico de CO₂ (scCO₂), ou secagem supercrítica; e liofilização. A Figura 3-17 ilustra a sequência de transformações físicas que cada estratégia de ativação utiliza.

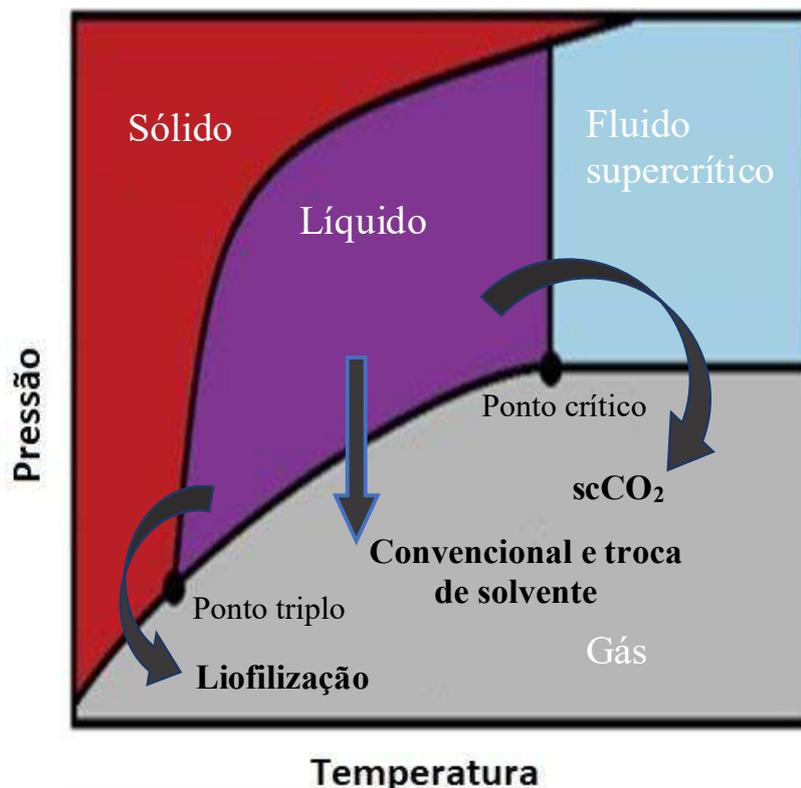


Figura 3-17: Diagrama de fases ilustrando as transformações físicas envolvidas nas diferentes ativações possíveis de MOF: convencional, troca de solvente, troca por scCO₂ e liofilização.¹²⁷

- Ativação convencional

A ativação convencional corresponde à remoção de solvente e/ou outras moléculas hóspedes por simples tratamento térmico, com ou sem auxílio de vácuo. Isso é realizado de maneira análoga às estratégias comumente usadas para ativar zeólitas e carbonos. Exemplos de MOFs em que a utilização da ativação convencional foi bem sucedida incluem isoestruturas da UiO-66 ([Zr₆(O)₄(OH)₄(BDC)₁₂]^{14,128}. Este bom resultado só foi possível porque estes materiais exibem alta estabilidade térmica e química, o que confere boa estabilidade estrutural aos protocolos de ativação convencionais. Por outro lado, tal metodologia de ativação tem encontrado grande dificuldade em acessar a porosidade total de muitas outras MOFs, que geralmente apresentam estrutura mais lábil. De fato, esse foi um desafio inicial neste campo, sendo observado até mesmo a completa perda de cristalinidade e estrutura de poros após a ativação¹²⁹. A razão disso é que, como parte do material passa da fase líquido para vapor, são criadas tensões superficiais significativas, que em muitos casos não são superadas pelas forças moderadas da ligação de coordenação em muitas MOFs. Assim, outras estratégias de ativação foram sendo

desenvolvidas com o intuito de garantir, com a ativação, as elevadas áreas superficiais e porosidades comumente observadas na maioria destes materiais.

- *Ativação por troca de solvente*

Uma estratégia de ativação alternativa e eficaz é trocar o solvente de alto ponto de ebulição (como o DMF), necessário para a síntese da maioria das MOFs relatadas, por um solvente de ponto de ebulição mais baixo após a cristalização da rede, seguido de uma ativação mais branda sob vácuo, sendo tal processo geralmente chamado de troca de solventes. Solventes com baixo ponto de ebulição têm interações intermoleculares mais fracas e, portanto, minimizam a tensão superficial e as forças capilares durante o processo de ativação. Li e colaboradores⁶⁵ foi um dos primeiros grupos a demonstrar que a troca de solventes poderia ser efetivamente usada para melhorar a ativação das MOFs. Neste estudo, a estrutura batizada de MOF-5 [$Zn_4O(BDC)_3$] foi sintetizada em DMF-clorobenzeno (pontos de ebulição de 153 e 132°C, respectivamente). A estrutura pôde ser ativada após a troca do DMF-clorobenzeno por clorofórmio ($CHCl_3$ – ponto de ebulição 61°C) e subsequente aplicação de vácuo (5×10^{-5} torr) por 3 h à temperatura ambiente, sem que houvesse perda de periodicidade da rede. O resultado foi um sólido microporoso com uma área superficial específica de Langmuir de $2900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Nelson *et al.*¹³⁰, em uma análise mais detalhada de duas MOFs isoreticulares da MOF-5 (IRMOF-3 e IRMOF-16, Figura 3-18), utilizou três métodos de ativação para estas estruturas, dentre as quais inclui a convencional e a troca de solventes. Sob ativação convencional, a IRMOF-3 mostrou uma área BET de $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, enquanto não foi observada captação de N_2 para a IRMOF-16. Ao trocar o DMF (solvente utilizado na síntese) por clorofórmio, as áreas superficiais foram aumentadas para $1800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na IRMOF-3 e $470 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ na IRMOF-16. Embora o impressionante aumento, eram esperadas áreas superficiais ainda maiores, para ambas estruturas, de acordo com modelos teóricos. Assim, embora a troca de solventes seja um grande salto tecnológico comparado à ativação convencional e tenha sido amplamente utilizada com sucesso, ainda leva, em alguns casos, a materiais com porosidades inferiores às previstas na estrutura de cristal único. Dessa forma, neste mesmo estudo¹³⁰, foi comparado também o desempenho da ativação supercrítica por CO_2 , gerando resultados consideravelmente superiores comparado às outras duas metodologias.

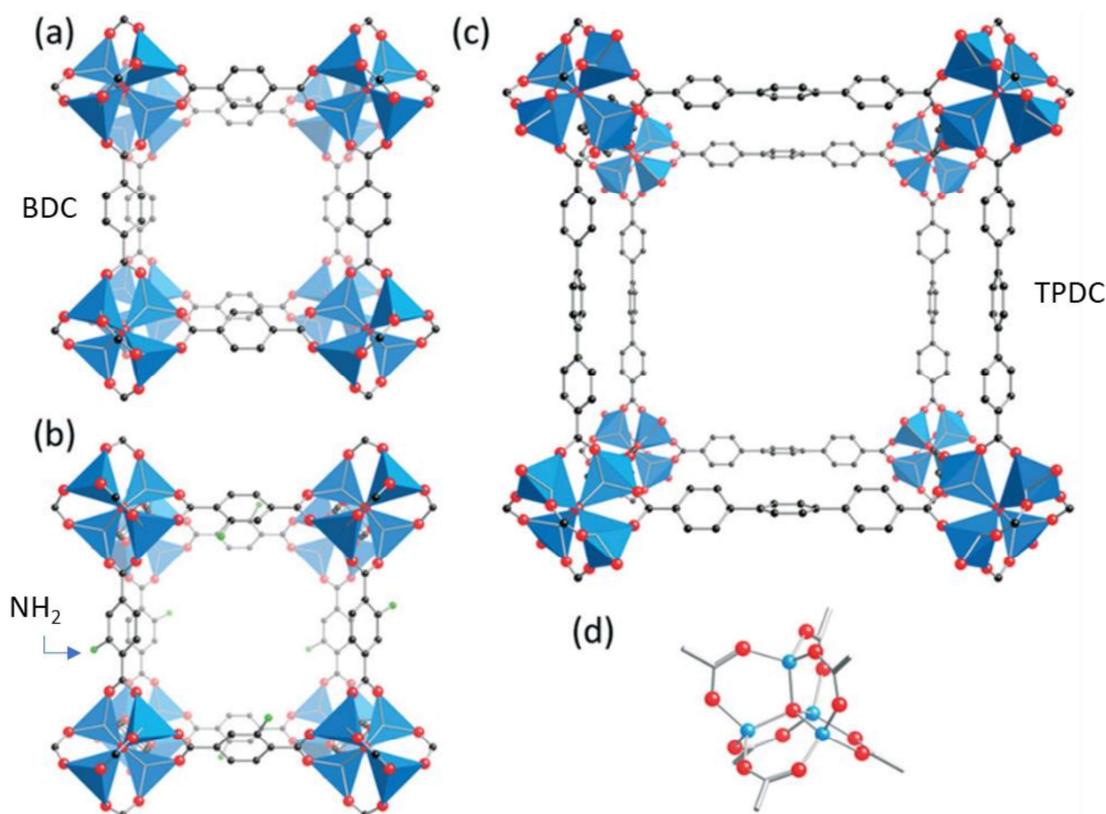


Figura 3-18: Representações estruturais de (a) MOF-5 e seus MOFs isoreticulares (b) IRMOF-3, com grupo amino, e (c) IRMOF-16, com ligante estendido (TPDC). (d) Nó metálico Zn₄O das três estruturas. Átomos de Zn são representados pelos tetraedros ou esferas em azul, os átomos de O são mostrados em vermelho, os átomos de C em preto e os átomos de N em verde. Os átomos de H não são mostrados para melhor clareza da estrutura.¹²⁷

- Ativação supercrítica por CO₂ (scCO₂)

O uso de ativação scCO₂ é uma estratégia relativamente recente no campo das MOFs e se baseia no processo de troca de solventes (discutido acima). Inicialmente, solventes como EtOH, ou outros solventes miscíveis em CO₂ líquido e compatíveis com o instrumento, são utilizados para se fazer a troca do solvente utilizado na síntese (e.g. DMF). Em seguida, o EtOH é trocado por CO₂ líquido em alta pressão (> 73atm) por algumas horas. A seguir, a temperatura da amostra é elevada acima da temperatura supercrítica do CO₂ (i.e. 31°C). Finalmente, o aparelho scCO₂ é ventilado lentamente enquanto mantém a temperatura acima do ponto crítico. O principal avanço conceitual no emprego desta tecnologia é o fato de conseguir remover o solvente da estrutura pela sua direta transformação em fase gasosa, a partir da fase supercrítica, evitando a transformação líquido-gás e as forças capilares associadas que podem ser destrutivas à rede.

Como mencionado anteriormente, Nelson e colaboradores¹³⁰ compararam este método com a ativação convencional e a troca de solventes. A Tabela 3-5 mostra as áreas superficiais então

obtidas de quatro MOFs distintas sob as diferentes ativações. Com os resultados obtidos, fica claro a grande contribuição deste tipo de ativação na obtenção de estruturas com porosidades mais próximas do teórico, aumentando consideravelmente o potencial prático destes materiais. Entretanto, comparando novamente as estruturas isoreticulares IRMOF-3 e IRMOF-16 (Figura 3-18), percebe-se que a área superficial específica da última deveria ser superior ao da primeira, devido ao maior tamanho das cavidades, como observado em outras estruturas⁷¹. Contudo, como mostrado na Tabela 3-5, apesar do grande aumento de área superficial quando utilizado a ativação supercrítica, esta ainda se mostrou insuficiente para chegar próxima à porosidade máxima (ou teórica) da IRMOF-16, com volume de poros próximo a $4.485\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ e área superficial específica de $6225\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ¹³¹.

Vários outros exemplos de sucesso na produção de MOFs altamente porosos, por meio da ativação supercrítica, podem ser encontrados na literatura, como por exemplo a NU-109¹³², NU-110¹³² e MOF-210⁶⁸, com impressionantes áreas superficiais de 7010, 7140 e $6240\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e volume de poros de 3,75, 4,40 e $3,60\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 3-5: Área superficial específica BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) de diferentes materiais submetidos a diferentes processos de ativação. As MOFs 5 e 6 apresentam o mesmo núcleo Zn_4O apresentado nas IRMOF, mas com diferentes ligantes e estruturas de coordenação.¹³⁰

MOF	Convencional	Troca de solvente	Supercrítica
IRMOF-3	10	1800	2850
IRMOF-16	n.d.	470	1910
5	5	135	400
6	5	36	430

- Ativação por liofilização

A liofilização, tecnologia comum em processos biológicos, foi recentemente adaptada para a ativação de MOFs¹³³. Tendo como inspiração o processo scCO_2 , visa também uma diminuição das tensões no momento de remoção do solvente da rede metalorgânica. Como pode-se supor, tal técnica se baseia no congelamento da estrutura (juntamente com o solvente) com a posterior sublimação do solvente sob vácuo. Na metodologia inicialmente proposta por Ma *et al.*¹³³, uma

amostra de Cu-MOF foi sintetizada e inicialmente lavada com MeOH, CH₂Cl₂ e por fim com benzeno ($T_e = 80^\circ\text{C}$ e $T_f = 5,5^\circ\text{C}$), deixado-a, em seguida, embebida em benzeno para promover a troca de solvente. A amostra foi então submetida a um ciclo de congelamento a 0°C seguido de descongelamento, repetido 3 vezes. Ao final, a amostra foi colocada em banho de gelo sob vácuo dinâmico por 24h (temperatura e pressão abaixo do ponto triplo do solvente). Por fim, o banho de gelo é removido e a amostra é primeiramente apenas mantida em vácuo por outras 24h e então aquecida a 60°C (ainda sob vácuo) por mais 16h. Com isso, o benzeno sublima (transformação de fase sólida diretamente para gás) e, portanto, evita a transição de fase líquido-gás e as forças capilares associadas. A Figura 3-19 mostra uma representação esquemática do processo e resultados obtidos com ensaios de sorção de N₂, comparando com o material ativado por troca de solvente convencional. É possível observar a evidente melhora na porosidade do material, tanto em termos de volume quanto de área superficial, quando utilizado a liofilização. Dessa forma, pode-se certamente concluir que tal processo de ativação foi mais eficaz em diminuir o colapso da estrutura porosa durante a remoção do solvente do que a ativação por simples troca de solvente.

Apesar do benzeno ter sido inicialmente usado, outros solventes também podem ser utilizados para liofilização. He e colaboradores¹³⁴, por exemplo, em um estudo realizado alguns anos após o descrito anteriormente, demonstrou que o ciclohexano pode substituir o benzeno, o que é de grande interesse prático por o benzeno ser um agente cancerígeno. Comparando a ativação realizada com a troca convencional de solvente, um material com uma área superficial cerca de 11 vezes superior pôde ser produzido (de $24\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ para $266\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Tal estudo avaliou ainda a influência da ativação supercrítica por CO₂, obtendo uma área superficial de $497\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Apesar da grande melhora comparado ao método mais tradicional de ativação, nem a liofilização nem o scCO₂ chegou próximo ao valor teórico calculado da MOF avaliada neste estudo, de $1723\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, o que deixa claro a necessidade de um maior avanço nas técnicas de ativação, principalmente para aplicações em MOFs lábeis.

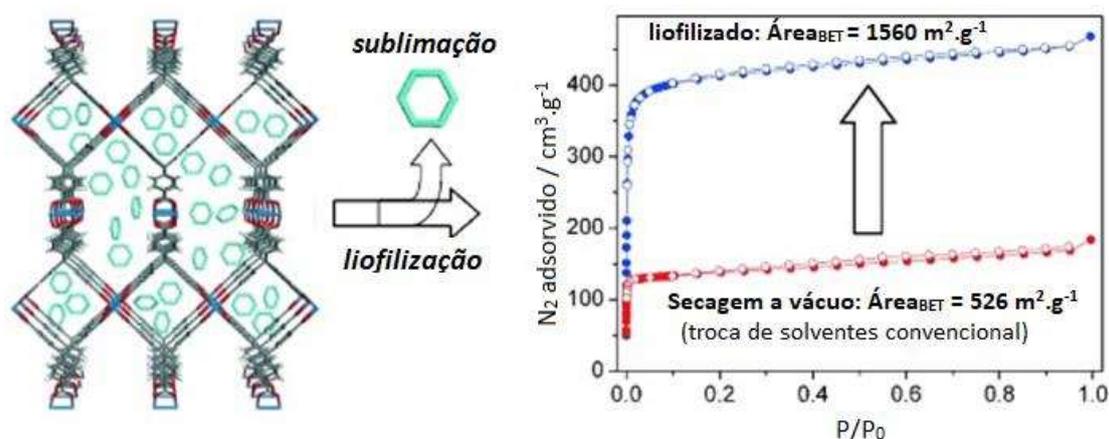


Figura 3-19: Representação esquemática do processo de liofilização em MOFs (esquerda), com o solvente benzeno, e comparação entre este processo e a de simples troca de solvente (direita), em termos de área superficial obtida após ativação.¹³³

A técnica de liofilização pode ainda ser utilizada para a modelagem macro-estrutural de MOFs, ou seja, para modelar MOFs sem o uso de um componente secundário e, assim, produzir MOFs “puras” sem ser na forma de pó¹³⁵. Isso é possível, por exemplo, fazendo-se o congelamento de uma suspensão de MOF de forma unidirecional (técnica conhecida como *freeze-casting*), seguido de liofilização para a produção de um monólito com macroporosidade orientada (Figura 3-20), além da micro/meso-porosidade intrínseca das MOFs¹³⁶. Além disso, como discutido acima, a liofilização também auxiliou a manutenção de uma maior cristalinidade, como evidenciado pelos padrões de difração obtidos.

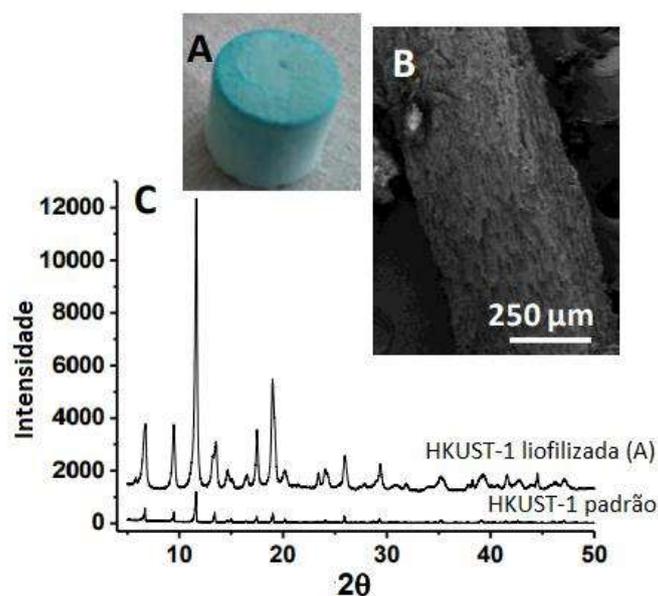


Figura 3-20: Monólito HKUST-1 liofilizado preparado a partir da solução aquecida de DMSO a 80°C (A); SEM com baixa ampliação (B); padrão DRX (C) do monólito comparado ao das partículas HKUST-1 preparadas pelo método solvotermal.¹³⁶

3.4.3. Síntese e propriedades de MOFs do sistema M^{4+} -carboxilato

Como brevemente discutido anteriormente, a síntese de MOFs pode ser realizada seguindo uma metodologia mais simples (em uma ou poucas etapas) ou mais complexa (necessitando várias etapas e grandes escalas de tempo). Aqui, focaremos em metodologias tipicamente mais simples ou que possibilitem uma adaptação mais simplificada, visando a sua aplicação industrial.

- Zr-MOFs

Um exemplo desta família de MOF é a Zr-BDC (UiO-66), desenvolvida por Cavka *et al.* (2008)¹⁴, que constitui o primeiro exemplo desta família a apresentar alta estabilidade térmica, mecânica e química. Tal síntese foi realizada seguindo uma reação em um único recipiente (*one-pot reaction*). A síntese padrão foi realizada dissolvendo $ZrCl_4$ (0,053g, 0,227mmol) e ácido 1,4-benzenodicarboxílico (H_2BDC) (0,034g, 0,227mmol) em N,N'-dimetilformamida (DMF) (24,9g, 340mmol) à temperatura ambiente. A mistura assim obtida foi selada e colocada em um forno pré-aquecido a 120°C por 24h, promovendo uma cristalização em condições estáticas. Após resfriamento ao ar até à temperatura ambiente, o sólido resultante foi filtrado, lavado repetidamente com DMF e seco à temperatura ambiente. A rede Zr-BDC pôde ser obtida ao variar a razão $H_2BDC / ZrCl_4$ de 0,5 a 3 e ao triplicar a concentração de reagentes. Sua estrutura tem fórmula $Zr_6O_4(OH)_4(BDC)_6$, sendo que BDC = 1,4-benzeno-dicarboxilato (ou tereftalato). Apresenta cavidades tipicamente octaédricas (~1,1nm) e tetraédricas (~0,9nm), com aberturas triangulares de aproximadamente 0,6nm, conforme estimado a partir de dados cristalográficos¹³⁷. MOFs isoreticulares, Zr-BPDC (UiO-67) e Zr-TPDC (UiO-68), também foram sintetizados fazendo a substituição do ligante BDC por quantidades molares equivalentes de ligantes mais longos (BPDC e TPDC) a fim de obter cavidades maiores (Figura 3-7), com aberturas de 6 (BDC), 8 (BPDC) e 10 (TPDC)Å, e maior área superficial específica, sem perda de estabilidade quando comparadas à estrutura original¹⁴. Algumas adaptações desta síntese obtiveram resultados promissores, como por exemplo a utilização de moduladores (e.g. ácido acético e ácido benzoico) para um melhor controle da taxa de nucleação e crescimento dos cristais¹⁰⁹ e inserção de ligantes com grupos amino (e.g. NH_2 -BDC) para as mais diversas finalidades, mas principalmente para uma maior atividade fotocatalítica (e.g. redução de CO_2 ⁹⁹ e produção de H_2 ¹³⁸) devido à expansão da fotoresposta para comprimentos de onda superiores a 400 nm^{71,139} e melhor interação com CO_2 (devido à interação dipolar-quadrupolar) para captação e separação de gases¹⁴⁰. A inserção de tais grupos amino nos ligantes da rede

metalorgânica à base de Zr serviu também, seguindo a tendência de outras MOFs, como sítios específicos para realização de modificações pós-sintética^{141,142}.

Como já discutido na seção 3.4.1, um estudo realizado por Ragon *et al*¹⁰⁷ avaliou a influência de diversas variáveis como o tipo de precursor ($ZrCl_4$ ou $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) e adição de ácido (HCl) e H_2O , em diferentes razões, na cinética de cristalização (*in situ*) da UiO-66 sob tratamento solvotermal a 150°C. Foi observado que a presença de ácido acelerou o processo de cristalização, sobretudo devido à água presente no próprio ácido adicionado. Tal constatação vai de encontro com as observações feitas quando se utilizou o $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (um reagente hidratado), já que este apresentou maior cinética de cristalização comparado ao $ZrCl_4$ quando nenhum aditivo (H_2O ou HCl) foi utilizado. Sob adição de tais aditivos, o oposto foi observado. Isso sugere que a acidificação da solução tem menor influência do que a adição de água e que, na presença de água, a cristalização se torna mais favorável quando o $ZrCl_4$ é utilizado como precursor. Descrevem ainda uma abordagem para o aumento de escala de produção, sem a utilização de tratamento solvotermal, aplicando apenas um sistema de aquecimento sob refluxo a 150°C. Otimizando o processo obteve-se um rendimento da reação de 67%, com rendimento espaço-tempo STY (*space-time yield*) de $490 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dia}^{-1}$, e formação de um sólido altamente cristalino. Um outro estudo do mesmo grupo descreve uma adaptação mais verde da síntese da família UiO, não fazendo uso do DMF (comumente utilizado nas sínteses de MOFs) e utilizando água como solvente¹²⁸. Neste estudo, avaliou-se a cristalização e estabilidade de estruturas semelhantes à UiO-66, mas com ligantes benzeno-tri ou tetra-carboxilatos substituindo o tradicional benzeno-dicarboxilato com o intuito de produzir uma estrutura com sítios ácidos extras. A formação de estruturas cristalinas estáveis foi possível fazendo-se um ajuste das razões molares ácido/água, ligante/metal e temperatura do tratamento hidrotermal. Razões molares de 1:1 Zr/ligante e 7,5:1 HCl/Zr produziram estruturas que cristalizavam em menos de 30min em temperaturas entre 140-150°C, para ambos ligantes. Katz *et al.*¹⁴³ também estudaram a adição de HCl na cristalização das MOFs UiO-66/67 e seus derivados funcionalizados. Neste estudo, os autores observaram que a adição de ácido acelerou a síntese das redes, mas não exatamente pela mesma razão discutida por Ragon. Neste caso, o HCl teve, aparentemente, maior importância no mecanismo, já que a adição exclusiva de água produziu os piores resultados dentre as UiO-66-NH₂ sintetizadas. Constataram ainda que, sob elevadas adições de ácido (i.e. 1ml de HCl para cada 15ml de DMF, 125mg de $ZrCl_4$ (0,54mmol) e 123mg de BDC (0,75 mmol)), um material com alta área superficial (maior que teoricamente calculado) foi obtido. A explicação para isso foi a provável substituição de ligantes BDC da rede UiO-66 por ligantes

OH, o que foi comprovado por testes termogravimétricos e espectroscopia no infravermelho, produzindo uma estrutura com menor número de conexões (i.e. 8 ao invés de 12). Argumentaram, ainda, que a adição de ácido possibilita o aumento de escala da produção, de forma mais simples e sem perda de cristalinidade e porosidade da estrutura.

A síntese modulada da família UiO foi inicialmente testada por Schaate *et al.*¹⁰⁹. Neste estudo, diferentes frações de ácido acético ou benzoico foram adicionadas ao meio reacional com respeito à quantidade molar de ZrCl₄, com metodologia similar ao descrito por Cavka *et al.* (2008)¹⁴, onde também foram avaliadas adições equivalentes de ácido inorgânico e água. Na síntese da UiO-66, ambos os moduladores tiveram uma influência semelhante na estrutura cristalina final. A adição de até três equivalentes de modulador diminuiu o tamanho dos cristais (evidenciado por DRX), ao passo que para quantidades maiores uma inversão desta tendência foi observada, chegando à formação de cristais octaédricos bem definidos e próximos a 200nm (evidenciado por MEV) quando adicionado 50 equivalentes. As áreas superficiais medidas apresentaram, entretanto, grande diferença entre os dois moduladores. Tal diferença foi creditada à destruição da rede, com consequente perda de cristalinidade e porosidade, provocado pela eliminação do modulador de maior volume (ácido benzoico) durante a ativação do material a 300°C. Assim, o ácido acético, devido ao seu menor volume, foi indicado como mais adequado na síntese da rede de menor tamanho de poro UiO-66, produzindo uma porosidade permanente muito superior ao ácido benzóico. Para outros exemplares da família UiO, com ligantes mais extensos, não há necessariamente essa preferência por um modulador menor, já que as cavidades maiores são suficientemente grandes para proporcionar uma boa mobilidade ao ácido benzóico dentro da rede, possibilitando a sua remoção durante a ativação sem danificar a estrutura do material. Como provado neste estudo, a utilização de ácido benzóico foi, na verdade, mais eficiente que a de ácido acético na síntese da UiO-67. Neste caso, diferentemente do observado na síntese da UiO-66, a adição de modulador (acima de 5 equivalentes) foi mandatória para a produção de uma rede cristalina característica e garantir a reprodutibilidade da síntese. A adição de ácido inorgânico (HCl 37%) provou ser ineficiente em auxiliar a cristalização da rede, mostrando a necessidade da modulação com ligantes carboxilatos. A adição de água, juntamente com modulador, não provocou mudança significativa na estrutura da UiO-67. A presença de água na síntese da UiO-66 (sem modulador) teve um efeito de diminuição do tamanhos dos cristais e aumento da aglomeração dos mesmos, o que está associado a uma maior taxa de nucleação dos núcleos inorgânicos [Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄]. Já para o material funcionalizado com grupos amino UiO-66-NH₂, a presença de água,

numa proporção de pelo menos 4 equivalentes, se mostrou necessária para a formação e cristalização da rede. Quantidades muito superiores de água (> 20 equivalentes), entretanto, apresentaram ser nocivas à cristalização da rede. Fixando a quantidade de água em 4 equivalentes a cristalização da rede parece não ter tido nenhuma influência na quantidade de modulador usado (tamanho dos cristalitos aproximadamente constante em 100nm), mesmo quando utilizado quantidades elevadas correspondente a 30 equivalentes. Já a síntese da MOF UiO-68-NH₂ parece se beneficiar tanto da adição de água (3 equivalentes) quanto de ácido benzóico (30 equivalentes), produzindo cristais tão grandes quanto 100µm, possibilitando análises de cristal único.

Embora haja diversos relatos de análogos isoestruturais da UiO-66, baseados geralmente no alongamento ou funcionalização de ligantes semelhantes ao BDC, eles apresentam frequentemente a mesma unidade inorgânica de construção: $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(COO)_{12}]$. Por outro lado, alguns estudos de Zr-MOFs baseados em ligantes tetratópicos (4 grupos carboxilatos) também foram realizados^{70,71,144}. Interessantemente, diferentes fases foram obtidas, contendo agrupamentos inorgânicos semelhantes $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4]$, mas com diferente número de conexão. Por exemplo, um agrupamento $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(OH)_4(H_2O)_4(COO)_8]$ (conexão igual a 8) foi observado na PCN-222, no qual quatro carboxilatos equatoriais foram substituídos por quatro pares de ligantes terminais OH⁻/H₂O⁷⁰. Embora a conexão entre os núcleos inorgânicos seja reduzida, a estabilidade destas Zr-MOFs não é comprometida. Por exemplo, PCN-222 e seu análogo isoestrutural, NU-1000, podem sobreviver em soluções concentradas de HCl, demonstrando a forte tolerância dos nós Zr-O em relação à eliminação de ligantes^{70,144}.

A principal diferença entre estas estruturas isoreticulares é o ligante tetratópico utilizado: meso-tetrakis(4-carboxilato fenil) porfirina (TCPP) no caso da PCN-222 e 1,3,6,8-tetrakis(p-benzoato ou ácido benzóico) pireno (TBAPi) no caso da NU-1000. A síntese desta última, assim como em alguns casos específicos da primeira (quando o centro da porfirina é funcionalizado com metal), pode demandar a realização de múltiplas etapas, como originalmente proposto, devido aos complicados e demorados processos de síntese dos ligantes^{70,144}. Entretanto, uma vez concluída esta etapa, a etapa seguinte (formação da MOF) pode ser realizada de forma bem simples, usando o já mencionado método em um único recipiente, como exemplificado na Figura 3-21. Como ambos os ligantes já são encontrados comercialmente, a síntese dessas redes pode ser realizada de forma bem direta.

Embora a maioria das MOFs sejam adequadas para armazenamento e separação de gases, o pequeno tamanho de poro, que em sua maioria está presente na região microporosa ($< 2\text{nm}$), diminui a difusão e limita o acesso de grandes moléculas orgânicas aos locais ativos presentes na rede interna de uma MOF. Portanto, o desenvolvimento de MOFs que apresentem locais redox acessíveis e alta estabilidade, especialmente em meios aquosos, são indispensáveis em um grande número de aplicações, como em catálise heterogênea. Assim, o estudo das duas MOFs supracitadas (NU-1000 e PCN-222, Figura 3-21) tem se mostrado de grande interesse no campo das MOFs por serem umas das poucas estruturas estáveis (inclusive em condições mais agressivas) com mesoporosidade (vazios $> 2\text{nm}$) intrínseca. De fato, os poros maiores, de geometria hexagonal, têm dimensões superiores a 3nm , para ambas estruturas^{70,144,145}, sendo que a PCN-222 pode chegar a tamanhos de até $3,7\text{nm}$ ⁷⁰.

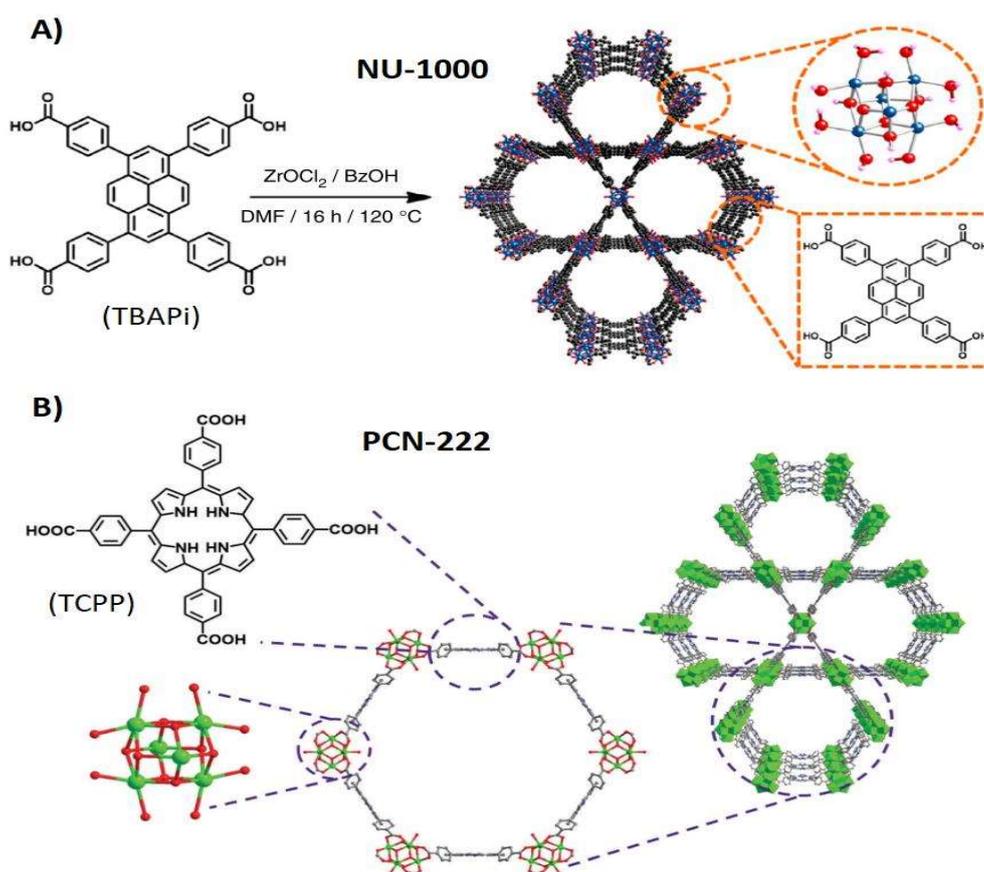


Figura 3-21: Zr-MOFs isoestruturais. A) Exemplo de alguns possíveis parâmetros na síntese da NU-1000¹⁴⁶. B) PCN-222 formado fazendo-se a troca do ligante tetrapótico¹⁴⁷. Azul (A) e verde (B) representam átomos Zr; vermelho representa O e OH; cinza representa átomos de carbono.

- Ti-MOFs

Como já mencionado, o universo das Ti-MOFs ainda é bem restrito, contando apenas com alguns poucos exemplares estáveis. O primeiro material estável dessa classe de MOF foi a MIL-125, sintetizada por Dan-Hardi *et al.*¹⁵, e tem a sua estrutura ortorrômbica representada na Figura 3-22. É possível identificar a presença de dois vazios na estrutura, análogos aos sítios tetraédricos e octaédricos de uma estrutura cúbica compacta. Tais vazios apresentam diâmetros acessíveis de aproximadamente 12,5 e 6,1Å, com aberturas na faixa de 5-7Å. A área superficial específica estimada por algoritmo Monte Carlo foi de 2140m².g⁻¹, enquanto que a experimentalmente determinada correspondeu a uma área BET de 1550m².g⁻¹. A metodologia aplicada na obtenção da MOF de SBU Ti₈O₈(OH)₄[COO]₁₂, descrita a seguir, foi resultado de várias tentativas mal-sucedidas, dentre as quais diferentes precursores e metodologias foram experimentadas. Primeiramente, 1,5mmol (250mg) de ácido tereftálico (BDC) foram misturados a 1mmol de isopropóxido de titânio em uma solução de 4,5ml de dimetilformamida e 0,5ml de metanol. Em seguida, a mistura foi levemente agitada durante 5min à temperatura ambiente e depois introduzida em um recipiente de Teflon de 23ml, o qual foi colocado em uma bomba de digestão PAAR metálica a 150°C durante 15h. Já à temperatura ambiente, o sólido branco foi recuperado por filtração, lavado duas vezes com acetona e seco ao ar à temperatura ambiente. O solvente residual livre foi removido por calcinação a 200°C durante 12h.

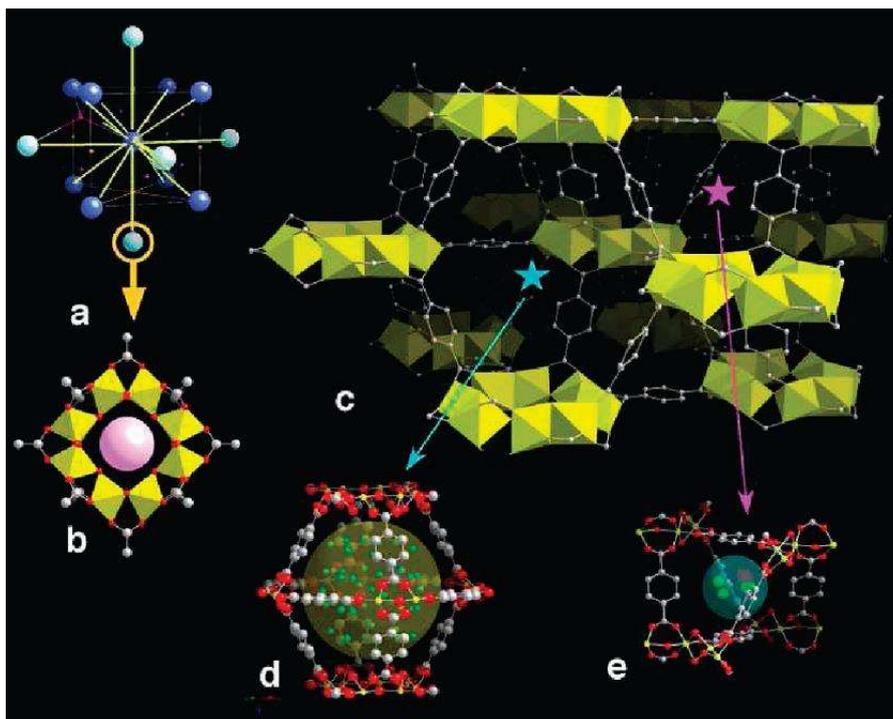


Figura 3-22: (a) Vista em perspectiva próxima de um arranjo cúbico de corpo centrado (cc); a coordenação 12 é evidenciada por linhas amarelas. (b) Vista do octâmero cíclico formado por octaedros de Ti compartilhando vértices e arestas, correspondente às esferas azuis vistas em (a). (c) Vista em perspectiva da MIL-125 obtida com a troca das esferas em (a) pelos respectivos octâmeros, mostrando que o octâmero central está coordenado a 12 outros; as estrelas rosa e azul indicam, respectivamente, os centros de “lacunas” octaédrica (d) e tetraédrica (e) na MIL-125. Em (d) e (e) o código de cores é o seguinte: carbono, cinza; oxigênio vermelho; água verde; titânio, amarelo.¹⁵

Algumas modificações na metodologia descrita acima são possíveis, como a utilização de diferentes precursores de Ti, como titanato de tetrabutyl $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, e a utilização de ligantes derivados do BDC, como $\text{NH}_2\text{-BDC}$, produzindo materiais isoestruturais de semelhante estabilidade⁹⁷. A inserção de grupos amino na estrutura da MIL-125 foi capaz de induzir o efeito fotocatalítico na região do visível, comprovado pela redução de CO_2 na presença de trietanolamina como sacrifício (fonte de elétrons ao processo redox)⁹⁷. Mesmo sob radiação UV uma melhor atividade da versão aminada comparada à original foi observada, o que foi creditado à maior interação com o CO_2 . A presença destes grupos amino também foi capaz de induzir a produção de gás hidrogênio a partir de íons H^+ na presença de platina sob radiação visível⁹⁶, seguindo mecanismo LCCT (*linker-to-cluster charge-transfer*) descrito na Figura 3-23, utilizando solução aquosa 0,01 mol/L de trietanolamina como fonte doadora de elétrons. Interessantemente, observou-se que a atividade fotocatalítica se manteve praticamente inalterada ao longo de 9h de teste, mesmo com consideráveis mudanças (deterioração parcial) na estrutura cristalina e de poros do catalisador. Como também demonstrado, a utilização de grupos amino pode ser, entretanto, maléfica à fotodegradação de compostos orgânicos mais

estáveis. Quando a trietanolamina foi substituída por outros doadores de elétron (i.e. trietilamina, ácido etilenodiaminotetracético e metanol), o catalisador Pt/Ti-MOF-NH₂ não foi capaz de promover a reação de evolução de H₂. A possível causa de tal observação foi creditada ao fraco poder de oxidação do ligante orgânico BDC-NH₂⁹⁶. Em contrapartida, no estudo original de Dan-Hardi *et al.*¹⁵, quando a MIL-125 (sem grupos amino) foi exposta à radiação UV-Vis na presença de moléculas orgânicas (metanol, etanol ou álcool benzílico), um intenso efeito fotocromico foi observado, o que se deve à transformação de Ti⁴⁺ em Ti³⁺ induzida pela oxidação de tais compostos orgânicos. Tal efeito, comparado ao TiO₂ P25, foi consideravelmente mais intenso, o que foi creditado a um maior tempo de persistência no estado Ti³⁺, símbolo de uma provável atividade fotocatalítica superior devido à separação elétron-buraco mais eficiente.

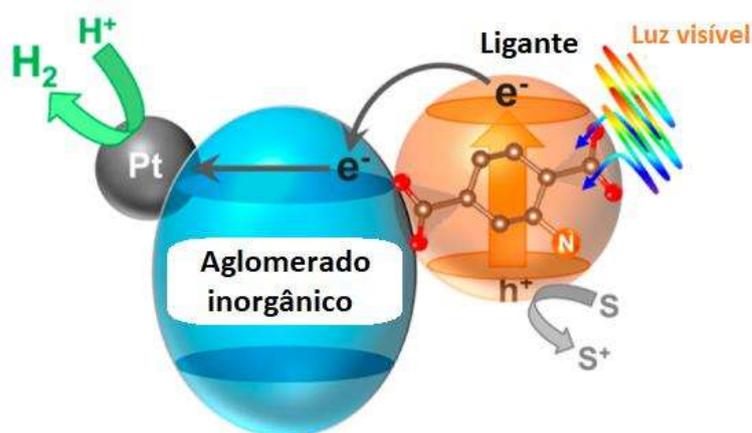


Figura 3-23: Ilustração esquemática da reação de produção fotocatalítica de hidrogênio sobre Pt suportado em Ti-MOF-NH₂ (foto-depositado) com base no mecanismo LCCT.⁹⁶

Em relação à etapa de ativação da MIL-125, apesar da maioria dos trabalhos terem usado troca de solventes com seguinte remoção por aquecimento à temperaturas próximas a 200°C^{15,97,148}, alguns outros realizaram esta etapa à temperaturas mais brandas utilizando vácuo^{96,149}. A troca de solventes foi realizada tanto por simples lavagem, como proposto por Dan-Hardi, quanto pelo aquecimento do solvente (e.g. Soxhlet)^{97,98}. Kim *et al.*¹⁴⁹ demonstrou também ser possível a realização do tratamento solvotermal de uma maneira menos convencional, utilizando aquecimento por microondas, na síntese da MIL-125. Neste estudo, diferentemente do observado por Horiuchi 2012⁹⁶, a versão aminada da MIL-125 apresentou alta estabilidade em água, mesmo por longos períodos de 48h. A versão não aminada, por sua vez, se mostrou instável, mesmo apresentando maior hidrofobicidade. Foi possível observar ainda que, enquanto as amostras produzidas por método solvotermal padrão apresentaram partículas com

morfologia em forma de discos/pastilhas bem definidos de aproximadamente $5\mu\text{m}$ (com e sem grupos amino), as amostras com grupo amino tratadas por microondas apresentaram uma redução de quase uma ordem de magnitude, creditado ao rápido aquecimento e menores tempos de tratamento utilizados¹⁴⁹. Em ambos os casos, entretanto, apenas microporosidade foi observada nos ensaios de sorção de N_2 . Já Guo *et al.*¹⁴⁸, apesar de sintetizar MIL-125 seguindo o protocolo padrão, apresentou uma certa distorção na intensidade dos picos obtidos por DRX quando comparado ao teórico e o comumente obtido nos outros estudos supracitados. Além disso, é evidente a morfologia indefinida vista por microscopia eletrônica, apresentando fragmentos de diferentes tamanhos e formas. A única diferença relevante identificada na metodologia aplicada foi na etapa de lavagem do material, na qual, em certo momento, foi utilizada água deionizada. Como discutido anteriormente, alguns estudos já haviam apontado para uma certa instabilidade desta Ti-MOF em presença de água, o que pode ser a explicação para o ocorrido. Interessantemente, devido a essa “degradação parcial” da estrutura, uma grande quantidade de mesoporos pôde ser observada nos ensaios de sorção de N_2 . Como o objetivo do estudo em questão era avaliar a cinética de adsorção e capacidade de remoção do corante Rodamina B em solução, a existência de mesoporos pode ter sido útil na execução desta tarefa, mesmo tal material tendo apresentado uma área superficial BET significativamente menor ($845\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Entretanto, apesar de ter sido apontado como um candidato promissor à adsorção de Rodamina B, a sua capacidade de adsorção ($60\text{mg}.\text{g}^{-1}$) foi muito inferior ao relatado por outros adsorventes mais clássicos como a sílica (e.g. $382\text{mg}.\text{g}^{-1}$)¹⁵⁰.

Em um estudo recente desenvolvido por Sohail *et al.*¹⁵¹, uma alta capacidade de adsorção de água foi verificada pela MIL-125-NH₂, mesmo a baixas pressões parciais ($0.550\text{g}.\text{g}^{-1}$ a $p/p_0 = 0.30$), devido ao formato em S da isoterma de adsorção. A melhor resposta observada, que superou a de diversos MOFs e até de adsorventes mais clássicos como sílica, foi obtida pela amostra tratada por refluxo (ao invés de tratamento solvotermal, apesar desta produzir amostras com melhor cristalinidade) e utilizando o precursor tetrabutóxido de titânio ao invés de isopropóxido de titânio. O precursor tetrabutóxido produziu, em geral, cristais com morfologia mais bem definida e maior área superficial específica e volume de poros. Comparado à MIL-125, a versão aminada apresentou um salto na capacidade de adsorção com pressões parciais inferiores (de $0,05$ para $0.55\text{g}.\text{g}^{-1}$ a $p/p_0 = 0.30$), além de apresentar maior capacidade de adsorção para qualquer faixa de pressão parcial. Tais características foram creditadas à maior hidrofiliabilidade conferida pelos grupos amino. Além disso, a capacidade de adsorção e dessorção

do adsorvente se mostrou estável ao longo de 10 ciclos, por um tempo total de aproximadamente 60h.

Motivados pela criação de uma outra Ti-MOF estável, que também apresentasse fotoatividade na região do visível, Wang *et al.*⁸⁴, usando uma montagem cooperativa de aglomerados (*cluster cooperative assembly*), realizaram com sucesso a síntese de uma nova Ti-MOF, batizada de MTM-1, cuja estrutura está representada na Figura 3-24. A estrutura é formada por aglomerados hexaméricos $[\text{Ti}_6\text{O}_6][\text{iPrO}]_6^{6+}$ (iPrO = isopropóxido), de coordenação 6, ligados a dímeros Cu_2I_2 , de coordenação 4, por meio de isonicotinato (INA^-), dando origem à rede $[\text{Ti}_6\text{O}_6][\text{iPrO}]_6[\text{INA}]_6[\text{Cu}_2\text{I}_2]_{1.5}$. A característica especial desta estrutura reside da existência de vazios grandes o suficiente para serem considerados mesoporos, com diâmetro médio de aproximadamente 3nm, acessíveis por janelas de 1,1nm de abertura. A síntese foi feita de maneira bem direta, adicionando 0,5mmol de ácido isonicotínico (0,066g) e 0,5mmol de CuI (0,095g) em 5ml de acetonitrila. Em seguida, 0,5mmol do precursor isopropóxido de titânio (153 μl) foi adicionado e a solução resultante foi tratada solvotermalmente por 2 dias a 100°C. Os cristais vermelho-escuros obtidos (com 60% de rendimento) foram então lavados com acetonitrila e o solvente evacuado à temperatura ambiente. Experimentalmente, o material obtido apresentou área superficial BET de 1023 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poros DFT de 2,2nm, estabilidade térmica superior a 300°C e band gap de 1,59eV. A realização de testes fotocatalíticos visando a degradação do corante azul de metileno mostraram ainda uma boa estabilidade em água e à luz, sendo possível a realização de 3 ciclos sem variação significativa de performance. Tais testes mostraram ainda que a conversão de praticamente todo o azul de metileno, assistida por H_2O_2 foi possível em poucos minutos sob radiação visível. A rapidez de degradação sugere que a porosidade intrínseca da MTM-1 é acessível mesmo a moléculas grandes como o azul de metileno.

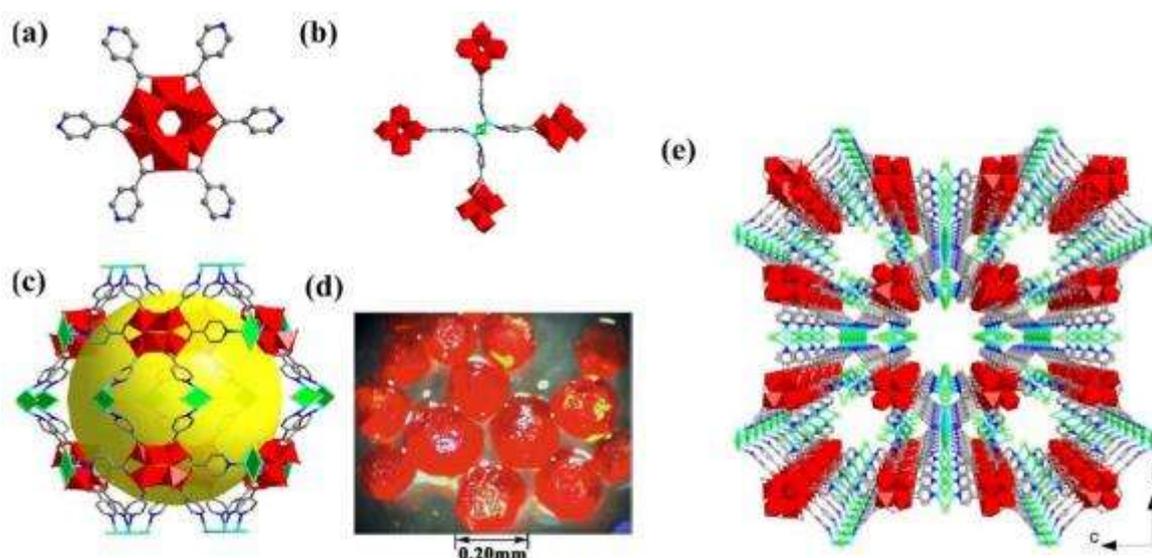


Figura 3-24: (a) Estrutura da unidade em forma hexagonal $\{Ti_6O_6\}[iPrO]_6[INA]_6\}$. (b) Coordenação das unidades hexagonais com os dímeros Cu_2I_2 . (c) Vista das celas (mesoporos). (d) Imagem dos cristais obtidos. (e) Representação 3D da rede porosa MTM-1.⁸⁴

Em dois trabalhos complementares, Nguyen e colaboradores^{152,153} realizaram a síntese de novas Ti-MOFs, a MOF-901 e a sua parente isoestrutural MOF-902, cujas estruturas, bem como procedimento experimental simplificado, estão representados na Figura 3-25, onde se nota que estas estruturas são também baseadas nos mesmos aglomerados hexaméricos $[Ti_6O_6][iPrO]_6^{6+}$ da MTM-1. Este aglomerado foi primeiramente encontrado de forma isolada por Hong e Chun¹⁵⁴ numa tentativa de replicar o octâmero da MIL-125 com diferentes solventes. A metodologia proposta na síntese da MOF-902 é semelhante à da MOF-901, mas com algumas modificações (além do ligante) que produziram um rendimento muito superior ao relatado anteriormente (89% contra 34% da 901). As estruturas obtidas apresentaram poros de 1,4 e 1,6nm, áreas superficiais específicas BET de 400 e 550m².g⁻¹ e *band gap* de 2,65 e 2,50eV, respectivamente, para a MOF-901 e 902. Embora a porosidade destes materiais tenha sido bem inferior ao reportado para MOFs comuns (> 1000m².g⁻¹), eles apresentaram alta atividade fotocatalítica, sobretudo a MOF-902, na polimerização catalítica de diversos monômeros. A performance da MOF-902 foi superior a catalisadores mais tradicionais, como o TiO₂ comercial P25, e MOFs mais conhecidas como a UiO-66, UiO-66-NH₂, MIL-125 (Ti) e MIL-125-NH₂ (Ti). Além disso, apresentou alta estabilidade térmica (superior a 400°C) e química, inclusive em água.

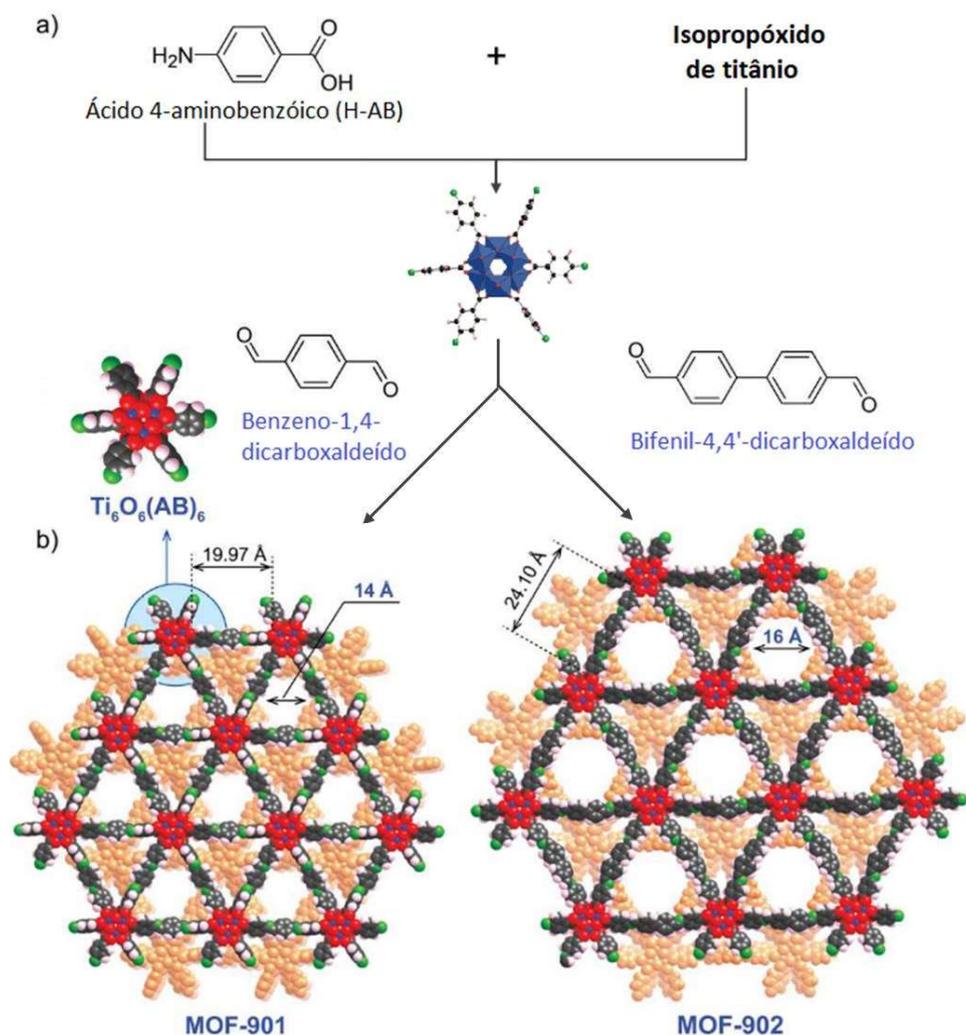


Figura 3-25: Procedimento sintético que descreve a estratégia para produzir as MOF-901/902 com base na geração de dos mesmos aglomerados Ti-oxo, mas ligados a aldeídos (ligantes) de diferentes comprimentos por condensação de imina (a) e modelo da estrutura cristalina da MOF-901 e da estrutura isoreticular MOF-902 que contém ligante aldeído de cadeia mais longa (b). Código de cores: Ti, azul; C, preto; O, vermelho; N, verde; H, rosa; e segunda camada, laranja. As unidades metóxido presentes nos aglomerados foram removidas para maior clareza.^{152,153}

3.5. Síntese de compósitos MOF-partículas inorgânicas

O estudo das propriedades catalíticas das MOFs, apesar de recente, vem despertando interesse cada vez maior na comunidade científica. Entretanto, a fotoatividade e estabilidades química e termo-mecânica muitas vezes apresentada por esses materiais ainda não condiz com valores necessários para sua aplicação e comercialização. Em fotocatalise, o principal fator comumente atribuído a essa limitação está associado à intrínseca baixa eficiência de fotogeração e separação de cargas destes materiais híbridos. Entretanto, como demonstrado, estes materiais são reconhecidamente superiores aos semicondutores inorgânicos em relação à capacidade e

facilidade em se obter um uso eficaz da luz solar através de modificações nos íons metálicos ou ligantes orgânicos, graças à versatilidade de coordenação dos cátions metálicos, à disponibilidade de diferentes ligantes orgânicos e a possibilidade de modular a composição, a estrutura e, portanto, as propriedades das MOFs. Dessa maneira, a combinação de MOFs com outros materiais tem se mostrado uma estratégia com grande potencial, capaz de potencializar as características únicas das MOFs e ao mesmo tempo garantir maior estabilidade e/ou atividade.

A interação metal/semicondutor já é uma prática um tanto comum no universo de semicondutores inorgânicos por promover uma melhor separação de cargas, devido à transferência dos elétrons fotogerados presentes na banda de condução do semi-condutor para o metal e a formação da barreira de Schottky na junção entre as fases. Em MOFs, a mesma estratégia pode ser utilizada, como bem avaliado por Sun *et al.*¹⁵⁵. Neste estudo, os efeitos da dopagem da MIL-125-NH₂ com metais nobres Pt e Au foram comparados com a MOF original em termos de produção fotocatalítica de H₂ e redução de CO₂ a partir de íons formato (metanato). A dopagem foi feita por infiltração de solução (com [PtH₂Cl₆]·6H₂O - 1%*m/m* Pt ou [AuHCl₄]·4H₂O - 1%*m/m* Au) da MOF previamente ativada, seguido de tratamento de H₂ a 160°C por 2h. Como pode ser observado na Figura 3-26, apesar de não ter havido mudança significativa no *band gap* da MIL-125-NH₂ com a dopagem metálica (a), sugere-se que houve uma mudança significativa no comportamento das cargas fotogeradas como demonstrado nas demais figuras. Os gráficos (b) e (c) mostram que a redução das espécies químicas avaliadas (sobretudo de H⁺ em H₂) sofre grande influência da dopagem realizada, principalmente quando feita por Pt. As figuras (d-f) mostram, por espectros de ressonância eletrônica ESR (*Électron Spin Resonance*), que a introdução das nanopartículas de metal nobre foram responsáveis pela introdução de defeitos e que, sob radiação, as Pt-MOF apresentaram um comportamento único, relacionado à formação de sítios Ti³⁺ (assistida pela presença de H₂) responsáveis pela maior atividade na redução do CO₂.

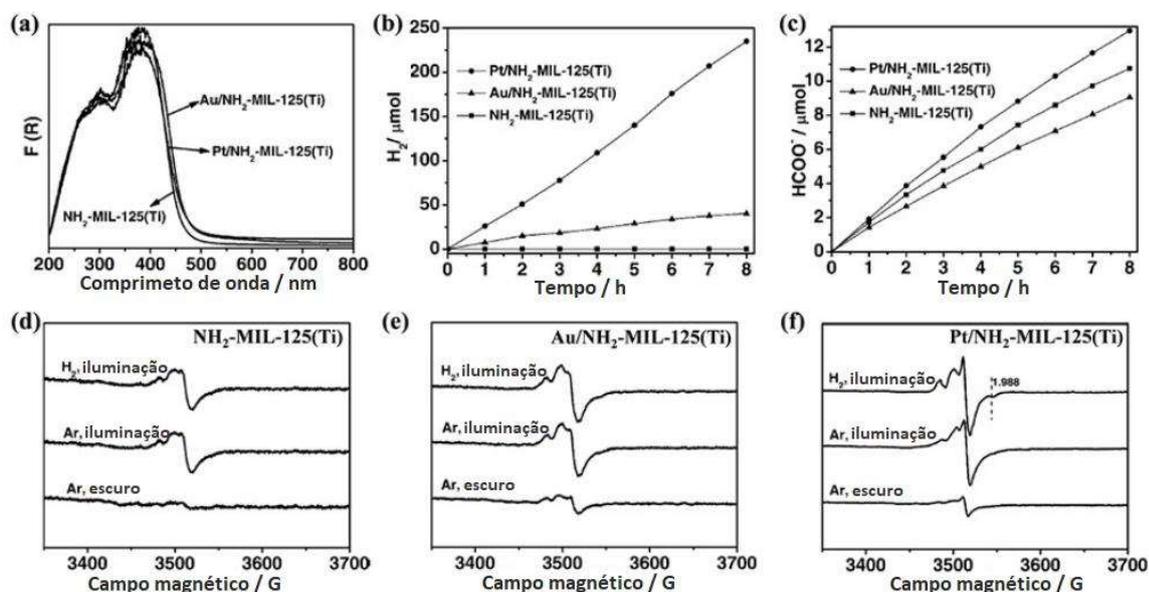


Figura 3-26: (a) Espectros de absorção UV-Vis da NH₂-MIL-125 (Ti) e dos materiais resultantes da dopagem com Au e Pt. Evolução catalítica de H₂ (b) e de HCOO⁻ (c) sobre as amostras preparadas sob irradiação com luz visível ($\lambda > 420$ nm). (d-f) Espectros ESR da NH₂-MIL-125 (Ti) e das amostras dopadas, em diferentes condições.¹⁵⁵

Comparativamente, Horiuchi *et al.*⁹⁶ avaliaram a dopagem de Pt em duas MOFs distintas, a MIL-125(Ti) e a UiO-66(Zr), ambas funcionalizadas com grupos amino e ambas mostrando forte absorção na região do visível. Sob as mesmas condições experimentais, foi confirmada a evolução de H₂ apenas quando o sistema Pt@MIL-125-NH₂ foi utilizado, o que foi justificado pelo potencial mais negativo da banda de condução dos aglomerados Zr-O e também evidenciado pela não identificação de sinais característicos à formação de Zr³⁺ nos espectros ESR, o que demonstra a não ocorrência do mecanismo LCCT.

A formação de materiais compósitos à base de MOFs para fotocatalise também se baseia na combinação destes materiais com outros semicondutores inorgânicos (óxidos metálicos atuando como co-catalisadores ou catalisadores principais), sendo o mais comum o TiO₂ por sua já reconhecida alta fotoatividade e estabilidade. A síntese de compósitos MOF-óxidos metálicos nano-estruturados (MOF-OM) segue a mesma abordagem da preparação de compósitos MOF-nanopartículas metálicas (MOF-NM). No entanto, a formação das nanopartículas não requer a comum etapa de redução (tratamento sob H₂) vista em MOF-NMs. Seguindo esta lógica, Li *et al.*¹⁵⁶ conseguiram, com sucesso, realizar uma nanodeposição de TiO₂ amorfo na MIL-125-NH₂ para uma melhora significativa da atividade fotocatalítica, como ilustrado na Figura 3-27. Neste caso, a utilização da titânia amorfa serve como um co-catalisador no sentido de auxiliar a transferência de elétrons fotogerados por radiação visível nos domínios da MOF para a banda

de condução do TiO_2 . No estado amorfo, é reconhecido que a titânia tem baixíssima fotoatividade, o que está associado a uma baixa eficiência de geração de cargas e alta taxa de recombinação. Tal mecanismo foi confirmado por meio dos dados da Figura 3-28, em que além da maior fotoatividade e eficiência na degradação da tetraciclina pelo compósito comparado à MOF original, é evidenciado a quase nula atividade do TiO_2 amorfo sob radiação visível. A síntese do compósito foi feita de maneira simples e direta a partir da $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ pré-sintetizada e ativada a 150°C sob vácuo por 12h. Assim, 0,4g da Ti-MOF foram dispersos em 40ml de MeOH sob ultrassom por 20min; posteriormente, $500\mu\text{L}$ (melhor resultado obtido dentre outros volumes testados) de tetrabutóxido de titânio foram lentamente gotejados sob agitação vigorosa por 1h em temperatura ambiente (visando lenta difusão para dentro dos poros da MOF). Após esse tempo, a temperatura é rapidamente elevada a 85°C e a mistura é mantida sob refluxo por 12h para hidrolisar completamente o precursor e, com isso, formar TiO_2 amorfo dentro da estrutura porosa. Ao final, o produto amarelo obtido é coletado por centrifugação e lavado com MeOH várias vezes e finalmente seco a 60°C .

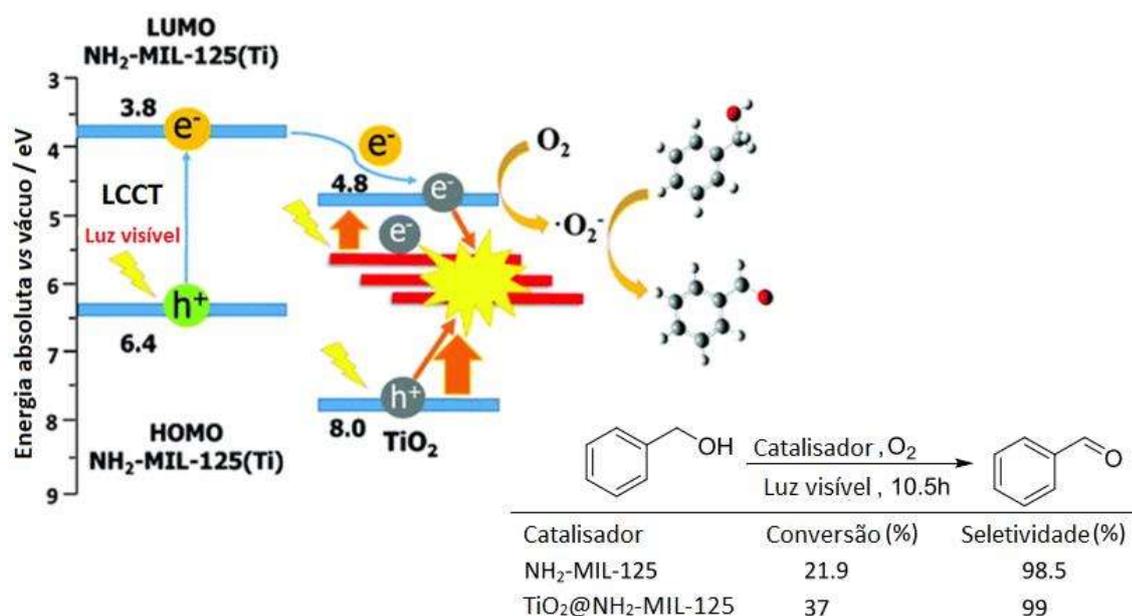


Figura 3-27: Representação esquemática da propriedade fotoeletroquímica da $\text{TiO}_2@\text{MIL-125-NH}_2$ aplicada na oxidação seletiva de álcool benzílico em benzaldeído.¹⁵⁶

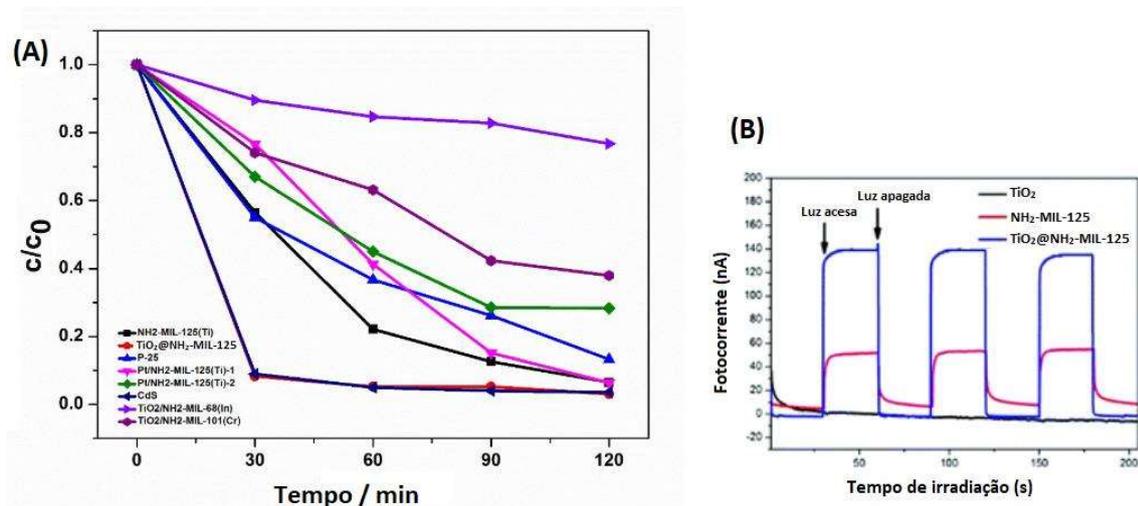


Figura 3-28: (a) Degradação da tetraciclina sobre diferentes fotocatalisadores. (b) Resposta fotocorrente periódica ON / OFF sob irradiação com luz visível.¹⁵⁶

Em contrapartida, Wang *et al.*¹⁵⁷ fizeram a síntese de um compósito a partir de nanopartículas esféricas de TiO₂ cristalino pré-sintetizadas (~500nm) com posterior formação da MOF CPO-27-Mg, produzindo o compósito com teores de MOF entre 26-69%. Apesar da síntese do compósito ter sido feita em uma única etapa, sob condições solvotermiais, análises em diferentes tempos de síntese mostraram que a cristalização da MOF ocorre preferencialmente de forma heterogênea a partir da superfície das nanopartículas, como representado na Figura 3-29. A síntese deste compósito foi justificada pela excelente capacidade de adsorção de CO₂ pela MOF e a alta capacidade fotocatalítica do TiO₂. Com isso, os autores conseguiram promover um aumento significativo na taxa de redução de CO₂ em CH₄ e CO, como mostrado na Figura 3-30, com valores ótimos obtidos pelo compósito formado com 39% de MOF. O compósito se mostrou estável, mantendo performance semelhante ao ser reutilizado. A partir de uma metodologia similar, utilizando TiO₂ pré-sintetizado em formato de grandes nanofolhas, Crake *et al.*⁹⁹ formaram o compósito TiO₂/NH₂-UiO-66, o qual também apresentou melhora fotocatalítica na redução de CO₂, com valores ótimos obtidos para o compósito formado com 20% de MOF. Em ambos os casos, as partículas de TiO₂ utilizadas eram relativamente grandes, com áreas superficiais inferiores a 100m².g⁻¹.

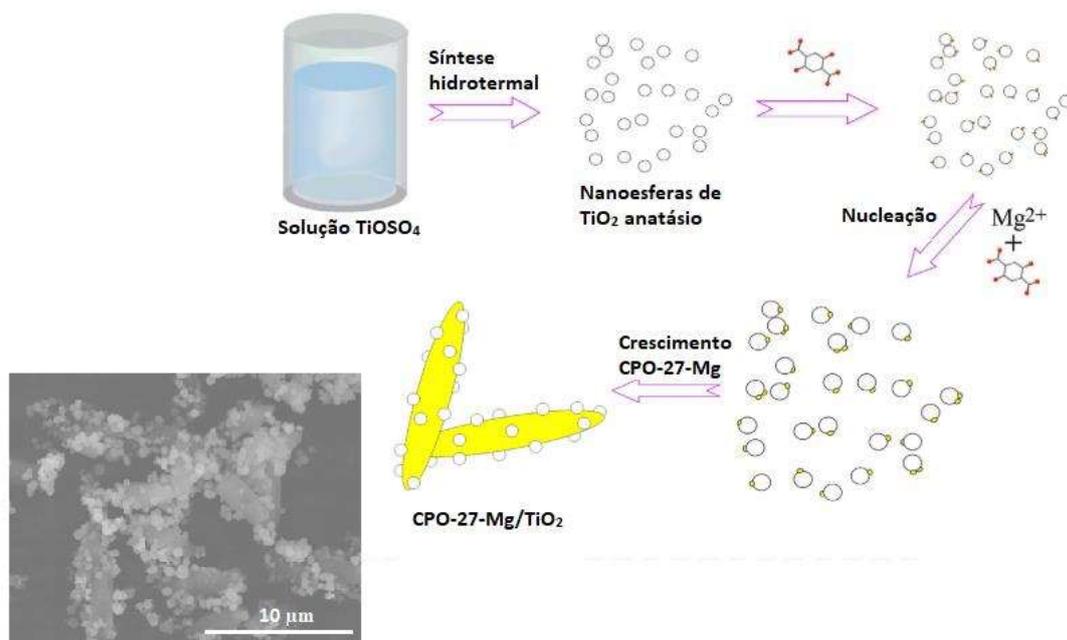


Figura 3-29: Representação esquemática da formação do compósito CPO-27-Mg/TiO₂.¹⁵⁷

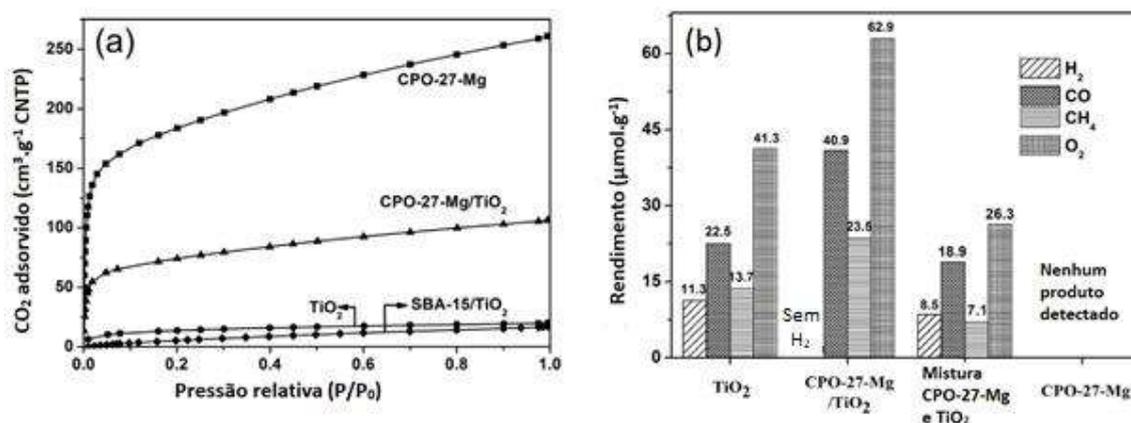


Figura 3-30: Propriedades do compósito comparado aos componentes separados. (a) Isotermas de adsorção de CO₂ nas CNTP e (b) rendimento fotocatalítico da formação de diferentes produtos.¹⁵⁷

3.6. Perspectivas gerais

Como já apontado, o desenvolvimanto relativamente recente das MOFs, sobretudo da família dos metais tetravalentes, bem como a carência de trabalhos que envolvam a obtenção de defeitos de forma controlada em MOFs com microporosidade intrínseca, faz com que muitas possibilidades de aplicação ainda possam ser exploradas. A geração de defeitos com subsequente formação de mesoporos poderia aumentar significamente a eficiência de processos dependentes de transferência de massa, como processos catalíticos e de separação de gases.

Além disso, a característica híbrida e a grande versatilidade destes materiais fazem com que compósitos com materiais mais tradicionais possam ser facilmente obtidos, acelerando significativamente a aplicação das MOFs em escala industrial. Dessa maneira, se mostra imperativo um estudo que elucide a influência da mesoporosidade em MOFs e compósitos nos processos dependentes de transferência de massa, como nos exemplos supracitados. A mesoporosidade pode ser obtida, por exemplo, controlando-se a taxa de cristalização da MOF através das diversas variáveis de síntese, como a taxa de hidrólise do precursor e a utilização de moduladores.

Já a obtenção de compósitos pode ser realizada, por exemplo, ao se combinar as MOFs sintetizadas com materiais já utilizados em processos fotocatalíticos (e.g. TiO_2 e GO). Acredita-se que uma melhor performance pode ser alcançada a partir de uma maior interação e acesso aos sítios ativos ao longo de toda a estrutura. Assim, estruturas compósitas MOF- TiO_2 , por exemplo, apresentariam maior fotoatividade devido à transferência de massa facilitada pela rede micro/mesoporosa presente na MOF, garantindo uma maior acessibilidade de espécies reativas nos domínios das nanopartículas de TiO_2 incorporadas.

4. Métodos de Caracterização

4.1. Análise Termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram conduzidas no analisador térmico Exstar 7200, utilizando atmosfera de N₂ (vazão de 20ml.min⁻¹). A perda de massa dos materiais analisados foi registrada em temperaturas entre 30 e 700°C, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. Para a realização das análises foi utilizado cadinho de platina e cerca de 20mg do material. A derivada primeira das curvas termogravimétricas obtidas foi realizada para evidenciar detalhes presentes na curva TGA.

4.2. Difração de Raio X

Esta técnica foi utilizada, principalmente, para a comprovação de obtenção da MOF pretendida, por meio da periodicidade característica da rede e da avaliação qualitativa da cristalinidade. Para a sua execução, foi utilizado o equipamento Philips-PANalytical PW 1710 presente no Laboratório de Difração de Raios X do DEMET-UFMG, com radiação CuK α ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) e passo de 0,03°/s. Para a estimativa do tamanho dos cristalitos ($D - \text{\AA}$) foi utilizada a equação de Scherrer¹⁵⁸, onde K é uma constante adimensional (0,9)¹⁵⁹, 2θ é o ângulo de difração (°), λ é o comprimento de onda da radiação utilizada (\AA), e β é a largura à meia altura (FWHM – *full width at half maximum* – radianos) do pico de difração considerado:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4-1)$$

4.3. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada como uma técnica complementar à difração de raio X por permitir uma melhor identificação das diferentes fases formadas pelos compósitos MOF-TiO₂. As medidas foram realizadas no Espectrômetro WiTec Alpha300, utilizando laser verde (~532nm), potência de 1mW, com um mínimo de 6 pontos com 6 acumulações de 10s e varredura de 50 a 2000cm⁻¹. Enquanto as bandas associadas à fase anatásio (TiO₂) ocorrem na faixa entre 100 e 700cm⁻¹, a UiO-66 aparece ente 800 e 1700cm⁻¹.

4.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para se ter um melhor entendimento da morfologia das partículas sintetizadas, de forma visual por meio das imagens geradas. Os testes foram conduzidos em microscópio Tecnai G2-20 - SuperTwin FEI a uma tensão de aceleração de 200kV. Esse equipamento possui resolução de linha de 0,10nm, resolução de ponto de 0,24nm e capacidade de aumento de até 1.100.000 vezes.

4.5. Ensaio de Sorção de Nitrogênio

Essa técnica consiste na avaliação do volume de gás adsorvido a uma temperatura constante de -196°C sobre uma amostra em função da pressão parcial de N₂. A partir das isotermas obtidas, informações acerca da estrutura de poros dos materiais examinados podem ser obtidas. Como as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas são dependentes da área superficial específica do material, essa técnica se mostra bastante útil na caracterização dos materiais preparados nesse estudo. Os testes foram realizados em um analisador BELSORP-max usando amostras degaseificadas sob vácuo a 100°C por 12h.

A área de superfície específica (SSA) foi avaliada pelo modelo multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller), descrito nas equações 4-2 e 4-3,

$$\frac{x}{V_a(1-x)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} x + \frac{1}{V_m \cdot c} \quad (4-2)$$

Onde $x = p/p_0$, V_a é o volume adsorvido para um determinado valor de x , c é a constante BET e V_m é o volume da monocamada a ser calculado, em $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. O cálculo foi realizado seguindo dois critérios de consistência do método^{160,161}: (1) Na faixa de pressão escolhida para o cálculo de c e V_m , $V_a(1 - x)$ deve sempre aumentar com o aumento de x (p/p_0); (2) a linha reta ajustada ao gráfico BET deve ter um intercepto positivo para produzir um valor significativo para o parâmetro c ($c > 0$).

O valor assim obtido de V_m é usado para calcular a área superficial específica A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) por meio da Eq. 4-3:

$$A_{BET} = \frac{V_m \cdot a_0 \cdot N_A}{V_{CNTP}} \quad (4-3)$$

Onde a_0 é a área da seção transversal da molécula de adsorbato ($0,162\text{nm}^2$ ou $1,62 \times 10^{-19}\text{m}^2$ para o N_2), N_A é o número de Avogadro e V_{CNTP} é o volume ocupado pelo adsorbato nas condições normais de temperatura e pressão, $22400\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

A teoria do funcional da densidade não-local (NLDFT) e o método de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) foram empregados para avaliar a distribuição de tamanho de poros dos materiais examinados. As frações de microporosidade e mesoporosidade das amostras testadas foram estimadas a partir da Eq. (4-4) e (4-5), onde V_{micro} , V_{meso} e V_{total} representam, respectivamente, os volumes de microporos, mesoporos e poros totais ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

$$\text{Microporosidade} = \frac{V_{\text{micro}}}{V_{\text{total}}} \quad (4-4)$$

$$\text{Mesoporosidade} = \frac{V_{\text{meso}}}{V_{\text{total}}} \quad (4-5)$$

4.6. Espectroscopia UV-Vis – Cálculo do Band Gap

Visando um melhor entendimento sobre a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, a energia de *band gap* (E_g) desses compostos foi também avaliada. E_g é frequentemente estimada por meio da espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis). Para tal, uma esfera integradora deve ser utilizada para se obter o espectro de refletância (R) do semicondutor em função do comprimento de onda da radiação incidente. O cálculo de E_g é geralmente realizado a partir da transformação de R em uma função $F(R)$ (Equação 4-6), utilizando o método de Kubelka–Munk modificado⁴².

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2 \cdot R} \quad (4-6)$$

E_g pode ser estimado a partir da regressão da porção linear da curva gerada quando a função $(F(R).h.\nu)^m$ é representada em função de $h.\nu$, onde h é a constante de Planck (4.14×10^{-15} eV.s), ν é a frequência do fóton incidente (Hz) e m é uma constante cujo valor depende do tipo de transição experimentada pelo elétron quando é promovido da banda de valência para a de condução. Tipicamente, m assume valor igual a $\frac{1}{2}$ para uma transição indireta permitida e 2 para uma transição direta permitida. Para o TiO_2 e $UiO-66$ tem sido frequentemente utilizado m igual a $\frac{1}{2}$ por gerar resultados mais consistentes^{42-45,162,163}.

Os ensaios de espectroscopia UV-Vis foram conduzidos no equipamento Shimadzu UV-2600, utilizando resolução de 1cm^{-1} e acessório de refletância difusa. Os espectros foram obtidos entre 190 e 800nm utilizando $BaSO_4$ como referência.

4.7. Medidas de potencial zeta PZ (ζ)

O potencial zeta ζ é o potencial elétrico no plano de cisalhamento de nanopartículas e pode ser utilizado para se inferir a magnitude da repulsão ou da atração eletrostática, sendo um dos parâmetros fundamentais no entendimento da interação entre diferentes materiais. Medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento ZetaPlus (Brookhaven Instruments Corporation, EUA) à temperatura ambiente. As partículas testadas foram inicialmente dispersas em água deionizada ($C = 0,10\text{mg.ml}^{-1}$) utilizando banho de ultrassom por 5min. Em seguida, o pH foi ajustado com soluções aquosas de HCl e NaOH (0,1M) e novamente dispersas antes da leitura. Primeiramente, realizou-se a medida do tamanho das partículas por DLS no mesmo equipamento, para que os resultados fossem utilizados na etapa seguinte de medição do potencial zeta. Pelo menos 20 medições de cada suspensão foram realizadas.

4.8. Ensaios de Estabilidade à Água e Radiação

Estes ensaios têm o intuito de avaliar a estabilidade das MOFs em meio aquoso, com e sem a incidência de radiação UV-Visível (lâmpada Xenon), por meio de testes de DRX. Para avaliar a estabilidade em água, as amostras foram suspensas em água destilada por 24h e diretamente secas (a partir da suspensão) a 100°C . Para avaliar a estabilidade à radiação, as amostras foram suspensas em água destilada e mantidas sob radiação por 3h. Em seguida, as amostras foram lavadas com EtOH e secas a 100°C . Por fim, as amostras foram caracterizadas por DRX

4.9. Testes de Adsorção e Fotocatálise

Nestes testes, o monitoramento da remoção do contaminante inicialmente presente foi feito por meio da amostragem de alíquotas da solução ao longo do tempo. Para a identificação da concentração nas alíquotas foi utilizada a Lei de Beer-Lambert, que estabelece que a fração de radiação incidente absorvida é proporcional ao número de moléculas absorventes em seu caminho¹⁶⁴. Essa lei é descrita pela Equação (4-7), onde I_0 representa a intensidade da luz incidente, I a intensidade da luz transmitida através da solução, A a absorbância medida, c a concentração do soluto (mol/L), b o caminho óptico a ser percorrido pela luz (cm) e ϵ a absorção molar ou o coeficiente de extinção molar da substância avaliada ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

$$\text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = A = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (4-7)$$

Como o coeficiente de extinção molar é de difícil predição, uma curva de calibração ou de trabalho para a substância a ser analisada é geralmente construída usando soluções padrão com concentrações conhecidas do analito. Uma vez que a curva de calibração (preferencialmente linear) é estabelecida para uma determinada substância, a concentração dessa substância em uma solução pode ser estabelecida de forma indireta, a partir da absorbância lida no equipamento.

Para a utilização da técnica, considerando que a concentração inicial do poluente a ser utilizado seja 20mg/L, uma curva de calibração com pontos entre 0 e 20mg/L foi utilizada para identificar as concentrações das alíquotas obtidas. O comprimento de onda utilizado foi escolhido a partir do espectro de absorbância obtido na faixa de 190 a 800nm, por meio da espectroscopia UV-Vis. Por exemplo, o comprimento de onda de 664nm pode ser considerado a melhor opção por corresponder ao máximo de absorção das moléculas do corante azul de metileno MB (Figura 4-1) e assim possibilitar análises com maior sensibilidade¹⁶⁵⁻¹⁶⁷. As medidas das alíquotas utilizadas tanto para a calibração quanto para avaliação da fotodegradação da solução foram realizadas no espectrômetro Shimadzu UV-2600.

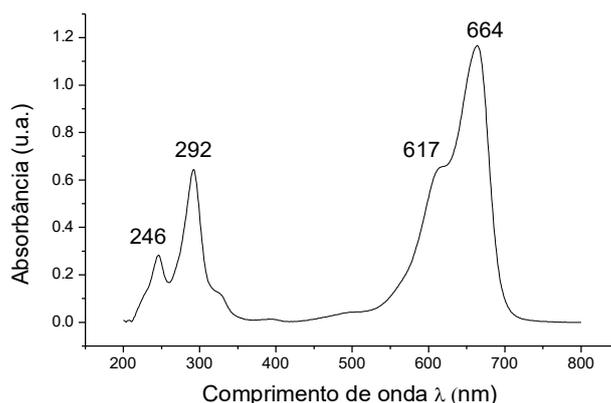


Figura 4-1: Espectro de absorvância nas regiões UV-Vis de solução 10mg/L de azul de metileno (MB).

5. Otimização da Estrutura Cristalina e Porosa da MOF UiO-66

Até o momento, apenas alguns poucos trabalhos avaliaram a influência da rota de síntese na estrutura e no comportamento de adsorção da UiO-66^{89,90,168,169}. Além disso, apenas algumas condições de síntese foram avaliadas nesses estudos, indicando a necessidade de um maior entendimento de como os parâmetros estruturais influenciam o comportamento de adsorção desta classe de MOF.

Portanto, neste capítulo, avaliamos experimentalmente o comportamento de adsorção das amostras UiO-66 preparadas por rota solvotérmica. As condições de síntese foram variadas visando a obtenção de amostras com diferentes estruturas e diferentes níveis de defeitos, visando materiais com propriedades adsorptivas superiores. Poluentes orgânicos como corantes (laranja ácido 7, AO7 e azul de metileno, MB) e um anti-inflamatório não esteróide (ibuprofeno, IBU) foram utilizados nos testes de adsorção como poluentes padrão.

5.1. Materias e Métodos

5.1.1. Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados neste estudo como recebidos e sem tratamento adicional: tetracloreto de zircônio ($ZrCl_4$ / Aldrich / $\geq 99,5\%$), ácido tereftálico (H_2BDC / Aldrich / 98%), N,N-Dimetilformamida (DMF / Exodo / $\geq 99,8\%$), ácido clorídrico (HCl /

Vetec / 37%), ácido acético glacial (HAc / Synth / $\geq 99,7\%$), etanol absoluto (EtOH / Synth / $\geq 99,5\%$) e água Milli-Q deionizada. Para os testes de adsorção foram utilizados como poluentes laranja ácido 7 (AO7 / Sigma-Aldrich), azul de metileno (MB / Synth) e ibuprofeno (IBU / Florian – Produtos Farmacêuticos, Brasil).

5.1.2. Síntese

As amostras de UiO-66 foram sintetizadas usando um protocolo modificado do procedimento padrão descrito por Cavka et al.¹⁴ e ilustrado na Figura 5-1 . Tipicamente, $ZrCl_4$ (1,6mmol) e H_2BDC (1,6mmol) foram inicialmente misturados com DMF (40ml). $ZrCl_4$, H_2BDC e DMF atuaram como precursor de metal, ligante orgânico e solvente orgânico, respectivamente. Soluções com H_2O , HCl ou HAc (em 40ml de DMF) foram posteriormente adicionadas à solução previamente preparada. O efeito desses aditivos nas propriedades estruturais e no comportamento de adsorção dos MOFs preparados foi então investigado. A razão molar aditivo/Zr foi ajustada entre 0 e 150. Para evitar soluções excessivamente ácidas e minimizar a influência de grandes quantidades de água adicionadas ao meio reacional, a razão molar de aditivo/Zr foi limitada entre 0 e 33 quando HCl (37%) foi usado. As soluções obtidas foram despejadas em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon e mantidas a $120^\circ C$ por 24 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material cristalino obtido foi lavado com DMF e depois com EtOH. O precipitado obtido foi subsequentemente sonicado por 30min em EtOH (50ml) antes de secar e finalmente ativado ao ar a $100^\circ C$. Os materiais preparados foram designados como UiO-66 (X_Y), onde X está associado à razão molar aditivo/ligante e Y corresponde ao aditivo utilizado (H_2O , HCl ou HAc). Para fins de referência, uma amostra livre de aditivos foi preparada e referida como UiO-66. Além disso, outra amostra de referência foi sintetizada reproduzindo a metodologia descrita por Katz et al.¹⁴³, aqui designado como UiO--66 (22_HCl_Katz) devido à razão molar HCl/Zr utilizada. Este método de síntese, que utiliza excesso de ligante, tornou-se um padrão em muitos outros estudos porque tem demonstrado produzir MOFs com altas áreas de superfície específica (cerca de $1580m^2.g^{-1}$) e alta capacidade de adsorção^{90,143}.

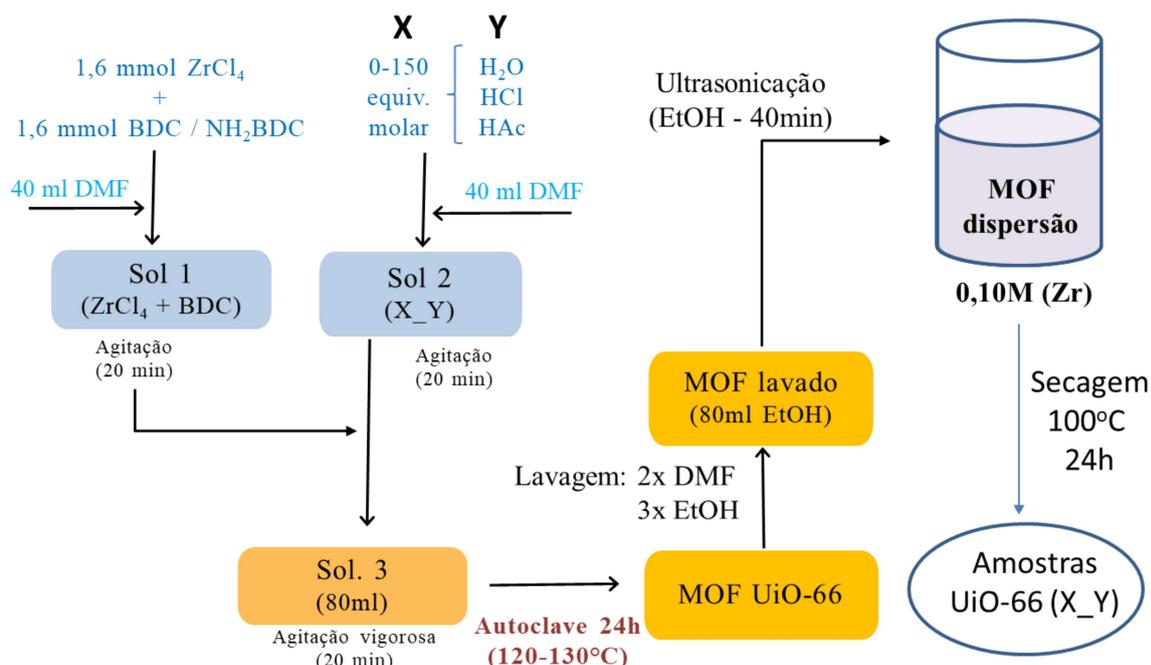


Figura 5-1: Metodologia empregada na síntese das amostras UiO-66.

Por fim, amostras também foram obtidas aumentando a concentração de precursor de metal e ligante orgânico em relação ao teor de solvente por um fator de cinco. Neste caso, quantidades equimolares (8,0mmol) de $ZrCl_4$ e H_2BDC foram inicialmente misturados com 40ml de DMF. O procedimento de síntese usado é o mesmo do relatado anteriormente. As amostras obtidas por este método foram rotuladas com o termo “5x”. Conforme será verificado posteriormente, a adição de água resultou no compromisso ideal entre propriedades estruturais desejáveis, comportamento de adsorção e viabilidade de síntese. Por esse motivo, essas amostras foram obtidas usando apenas H_2O como aditivo. Neste meio reacional altamente concentrado, outra MOF à base de Zr-BDC pôde ser obtida na ausência de aditivo, denominada MIL-140A¹⁶⁰; foi relatado que esta estrutura forma uma fase monoclinica com um sistema de poros unidimensional^{160,170}.

5.1.3. Testes de Adsorção

Testes de adsorção em batelada foram realizados à temperatura ambiente usando soluções aquosas contendo AO7, MB ou IBU. A carga de adsorvente nessas soluções foi inicialmente mantida constante em $200mg.L^{-1}$, enquanto a concentração de AO7, MB e IBU foi fixada em $20mg.L^{-1}$, a menos que especificado de outra forma. O pH inicial dessas soluções aquosas se manteve aproximadamente constante em torno de 5 durante os testes de adsorção. O

comportamento cinético de adsorção das amostras preparadas neste estudo foi avaliado usando o modelo de Lagergren. A lei cinética de pseudo-enésima ordem de Lagergren é expressa na Eq. (5-1), onde k_n representa a constante de velocidade para a adsorção de ordem n , q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1}) e q_t é a quantidade adsorvida (mg.g^{-1}) no tempo t (min)¹⁷¹.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n(q_e - q_t)^n \quad (5-1)$$

A integração da Eq. (5-1) de $t = 0$ e $t = t$ ($q_0 = 0$ e $q_t = q_t$) leva à Eq. (5-2) para uma lei de pseudo-segunda ordem ($n = 2$), onde k_2 é dado em $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Este modelo tem sido efetivamente utilizado para descrever sistemas de adsorção semelhantes ao estudado neste trabalho^{27,148,168,172}.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (5-2)$$

Alíquotas coletadas dessas soluções durante os testes de adsorção foram centrifugadas a 3000rpm por 10min. O sobrenadante foi então transferido para cubetas de quartzo e examinado por espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em um espectrômetro Shimadzu UV-2600 com uma resolução de 1nm. A absorção de luz em 193nm, 484nm e 664nm foi usada como referência para IBU, AO7 e MB, respectivamente. A adsorção desses poluentes nos adsorventes preparados ($q_t - \text{mg.g}^{-1}$) foi calculada a partir da Eq. (5-3), onde C_0 e C_t representam a concentração inicial ($t_0 = 0$) e a concentração no tempo t (mg.L^{-1}), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g). A eficiência de remoção ($R - \%$) foi determinada a partir da Eq. (5-4), onde C_e representa a concentração no equilíbrio ($t = t_e$).

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (5-3)$$

$$R = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (5-4)$$

5.2. Resultados e Discussão

5.2.1. Influência dos aditivos H₂O, HCl e HAc

- Caracterização estrutural

Os padrões de difração DRX e micrografias MET obtidas para as amostras de UiO-66 são mostrados abaixo (Figura 5-2 e Figura 5-3). O padrão DRX da referência UiO-66 e as outras amostras sintetizadas mostram um alto grau de similaridade, indicando que esses materiais mantêm a mesma estrutura cristalina típica. A referência UiO-66 possui partículas na faixa de tamanho de 120-180nm de acordo com imagens MET. Em geral, quanto maior a quantidade de H₂O utilizada, menor o tamanho de partícula da amostra preparada; UiO-66 (10_H₂O), UiO-66 (50_H₂O) e UiO-66 (150_H₂O) têm partículas na faixa de 30-50nm, 15-25nm e 8-12nm, respectivamente. Esse comportamento está relacionado à rápida taxa de nucleação dos clusters Zr₆O₄(OH)₄ (SBU) quando altas concentrações de H₂O são utilizadas, o que favorece a formação da rede UiO-66^{107,109}. Por um lado, a adição de HCl até 11eq. diminuiu o tamanho dos cristais da MOF preparada; esse comportamento também pode ser observado pelo alargamento do pico de XRD em $2\theta \approx 7.3^\circ$ quando UiO-66 (2,2_HCl) e UiO-66 (11_HCl) são comparados com UiO-66. Por outro lado, adições maiores desse ácido causaram um aumento dramático no tamanho das partículas. Este comportamento aparentemente contraditório pode ser devido ao efeito combinado da diminuição do pH e da presença de água na solução de HCl (37% em peso de pureza). Em pH baixo, a taxa de nucleação de UiO-66 é retardada porque a desprotonação de H₂BDC (pK_a = 3,54) é inibida⁸⁰. No entanto, como discutido anteriormente, a adição de água tem efeito oposto, favorecendo a nucleação de SBUs. Assim, o HCl tem um efeito variável no tamanho dos cristais das MOFs preparadas, dependendo da concentração utilizada. Este comportamento controverso de HCl também foi discutido de forma semelhante em outro trabalho¹⁰⁷. A adição tanto de H₂O quanto HCl causaram uma perda da forma octaédrica comumente observada para cristais de UiO-66 (Figura 5-3b a 3e). O mesmo comportamento não foi observado para HAc e a adição deste modulador até 150eq. levou a grandes cristais octaédricos de cerca de 415nm de tamanho (Figura 5-3f). Comportamento semelhante também foi relatado em outros estudos^{107,109,173}. O pico marcado com uma estrela

nos padrões DRX exibidos na Figura 5-2c está associado a uma fase minoritária de origem desconhecida, observada nas amostras derivadas de HAC.

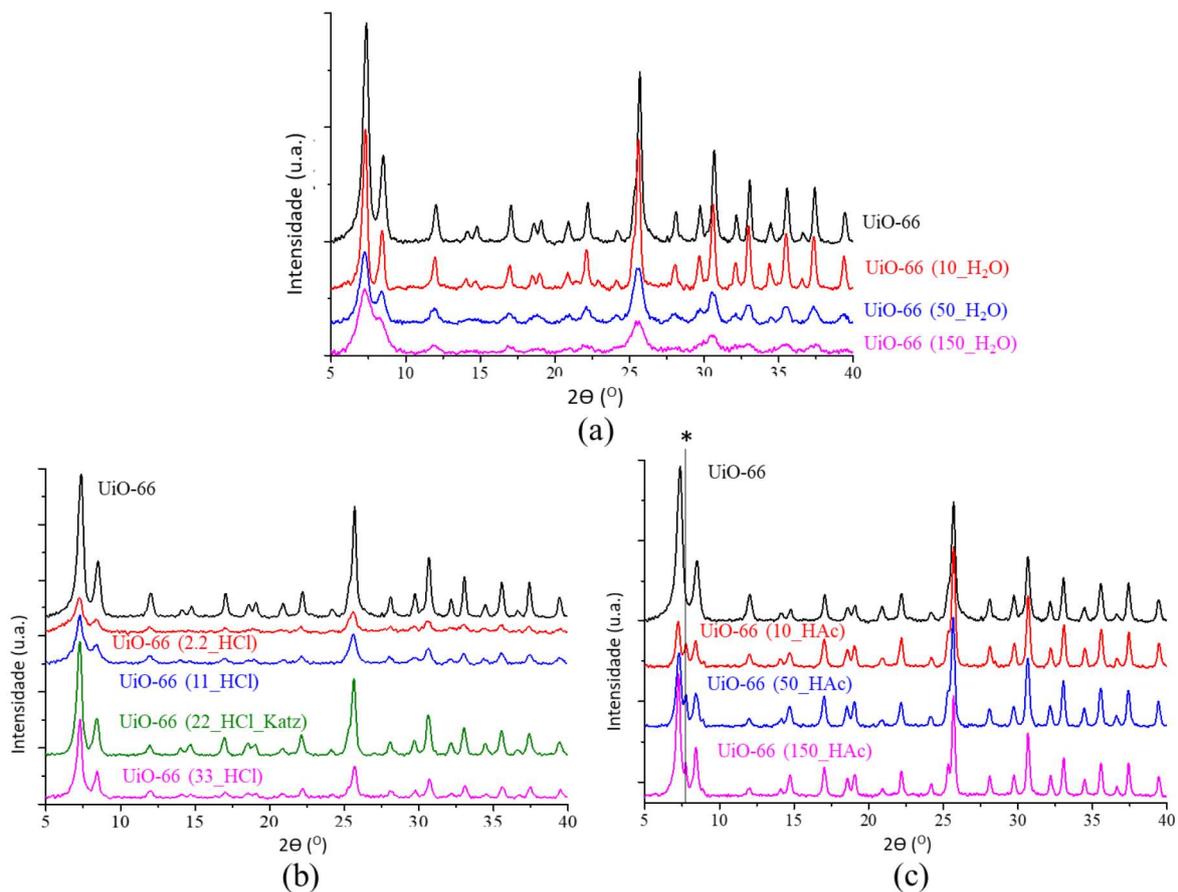


Figura 5-2: Padrões de difração DRX de amostras sintetizadas com: (a) H_2O , (b) HCl , e (c) HAc . O pico marcado com o símbolo “*” está associado à presença de fases minoritárias não identificadas.

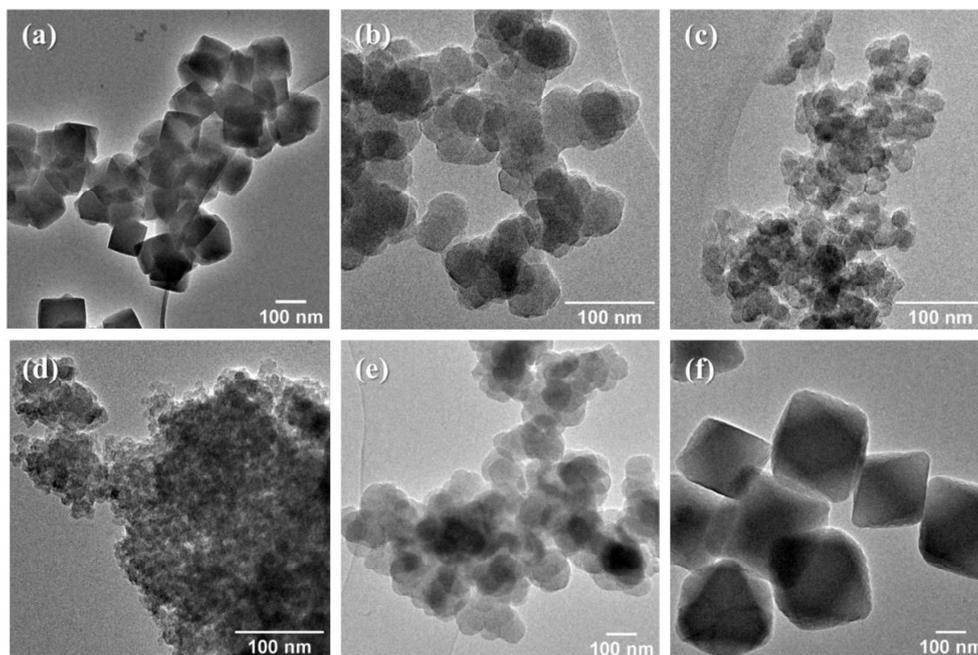


Figura 5-3: Micrografias eletrônica de transmissão MET de algumas amostras. (a) UiO-66, (b) UiO-66 (10_H₂O), (c) UiO-66 (50_H₂O), (d) UiO-66 (150_H₂O), (e) UiO-66 (33_HCl), and (f) UiO-66 (150_HAc).

A

Tabela 5-1 traz as propriedades texturais obtidas nos testes de sorção de N₂ (Figura 5-4 e Figura 5-5). A amostra padrão UiO-66 possui estrutura microporosa (microporosidade = 0,9), ASE = 948m².g⁻¹ e V_{total} = 0,41cm³.g⁻¹. Esses valores estão de acordo com os descritos em outros trabalhos^{160,174}. O uso de H₂O a 10eq. causou um aumento dramático em ASE para 1255m².g⁻¹ e V_{total} para 0,64cm³.g⁻¹. Essas mudanças estruturais foram acompanhadas por um aumento da mesoporosidade de 0,10 para 0,22. Adições de H₂O a 50eq. ou 150eq. causaram um aumento na fração de mesoporosidade para cerca de 0,8, mas uma diminuição na ASE para 831m².g⁻¹ e 782m².g⁻¹. A maior mesoporosidade de UiO-66 (50_H₂O) e UiO-66 (150_H₂O) em comparação com UiO-66 e UiO-66 (10_H₂O) também pode ser visualmente observada nas isotermas de sorção de N₂ (Figura 5-4), conforme evidenciado por loops de histerese mais amplos, e pela distribuição BJH gerada na Figura 5-5. A IUPAC reconhece que o loop de histerese é devido à condensação capilar de N₂ nos mesoporos¹⁶. Esse aumento na mesoporosidade foi acompanhado por um aumento no V_{total} para 1,42cm³.g⁻¹ e 0,90cm³.g⁻¹, respectivamente. O uso de HAc e HCl a 10eq. e 11eq., respectivamente, diminuíram a microporosidade do UiO-66 de 0,90 para 0,80. No entanto, adições incrementais desses ácidos aumentam a microporosidade e ASE da rede, atingindo valores acima de 1300m².g⁻¹.

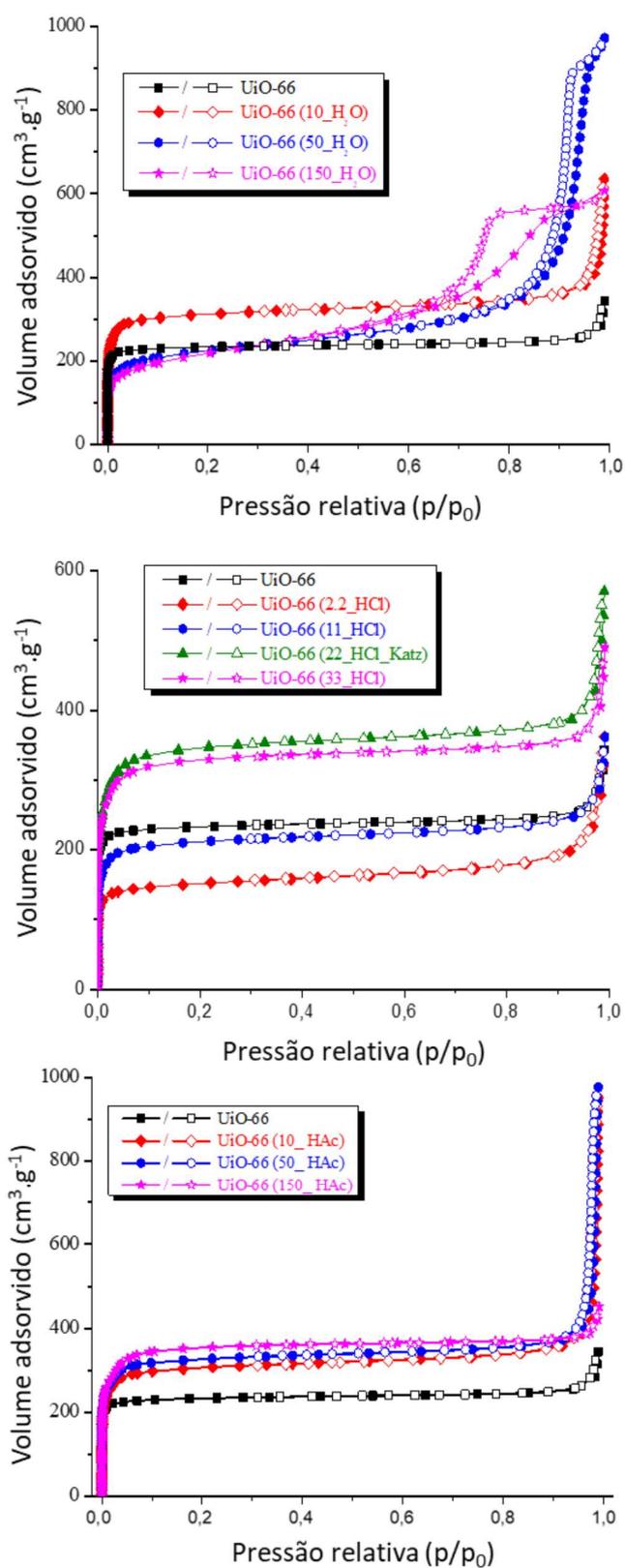


Figura 5-4: : Isothermas de sorção de N₂ obtidas para as amostras (a) UiO-66 (X_H₂O); (b) UiO-66 (X_HCl); (c) UiO-66 (X_HAc). Os símbolos fechados e abertos estão associados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente.

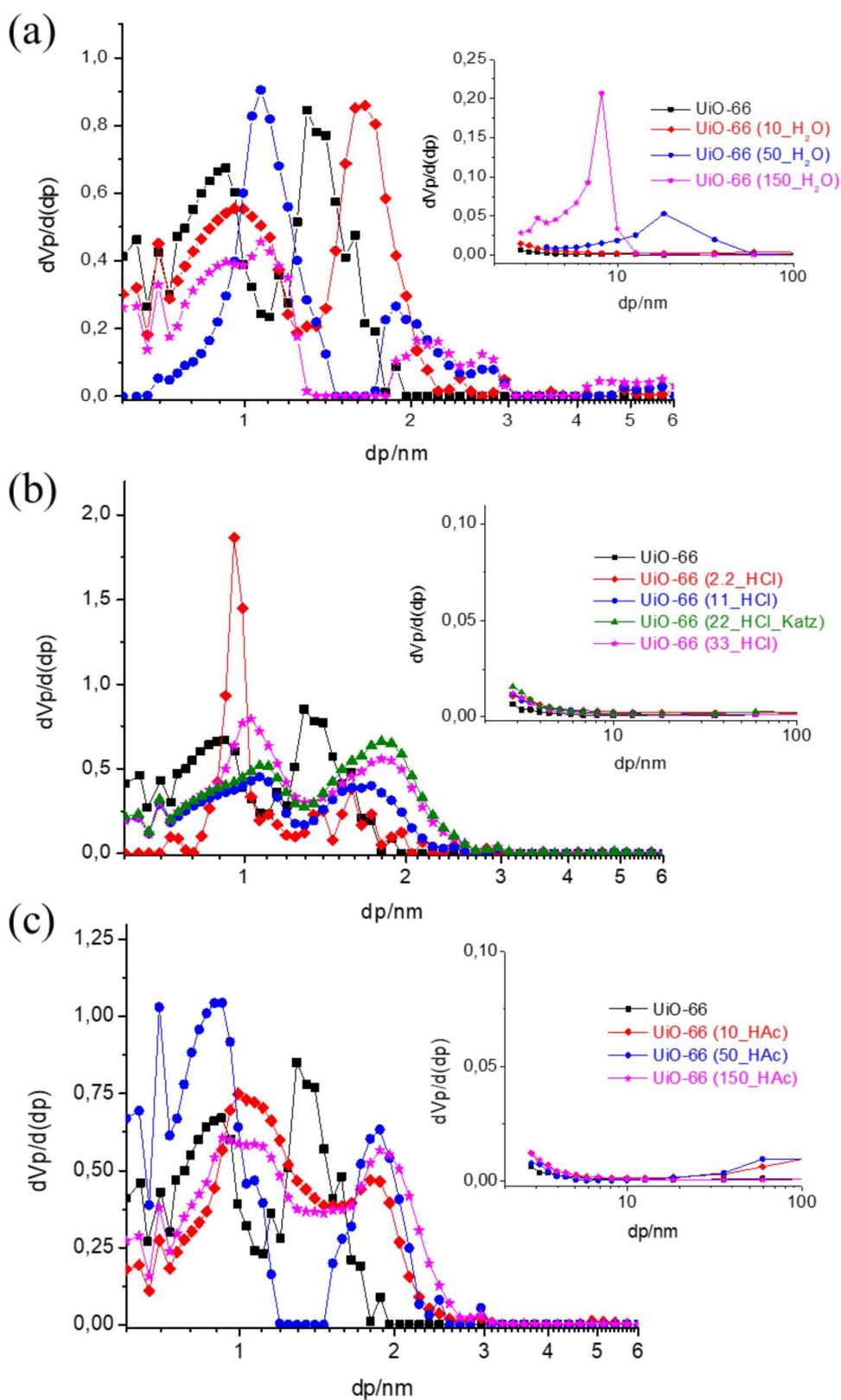


Figura 5-5: Distribuição de poros das amostras (a) $UiO-66 (X_{H_2O})$; (b) $UiO-66 (X_{HCl})$; (c) $UiO-66 (X_{HAc})$. (Esquerda) distribuição de microporos a partir do modelo NLDFT; (Direita) distribuição de mesoporos a partir do modelo BJH.

Tabela 5-1: Propriedades texturais avaliadas a partir da sorção de N_2 (Figura 5-4 e Figura 5-5).

Amostra	ASE ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Micro- porosidade (V_{micro}/V_{total})	Meso- porosidade (V_{meso}/V_{total})
UiO-66	948	0,37	0,04	0,41	0,90	0,10
UiO-66 (10_H ₂ O)	1255	0,50	0,14	0,64	0,78	0,22
UiO-66 (50_H ₂ O)	831	0,28	1,14	1,42	0,20	0,80
UiO-66 (150_H ₂ O)	782	0,20	0,70	0,90	0,22	0,78
UiO-66 (2.2_HCl)	593	0,23	0,12	0,35	0,66	0,34
UiO-66 (11_HCl)	833	0,33	0,08	0,41	0,80	0,20
UiO-66 (22_HCl_Katz)	1349	0,55	0,10	0,65	0,85	0,15
UiO-66 (33_HCl)	1292	0,51	0,07	0,58	0,88	0,12
UiO-66 (10_HAc)	1223	0,52	0,12	0,64	0,81	0,19
UiO-66 (50_HAc)	1305	0,58	0,12	0,70	0,83	0,17
UiO-66 (150_HAc)	1356	0,56	0,04	0,60	0,93	0,07

A partir dos resultados descritos até aqui, pode-se observar que a preparação da MOF UiO-66 com pequenos cristais leva a amostras com baixa microporosidade e menor ASE. Por outro lado, espécimes com grandes cristais apresentam elevada ASE. Esta tendência foi observada para todos os aditivos utilizados neste estudo. Por exemplo, adicionando apenas 10eq. de H₂O obtém-se amostras com tamanho de cristal de cerca de 40nm e 1255m².g⁻¹. Aumentar esta concentração para 50eq. ou 150eq. resulta na formação de materiais com cristais de 20nm e 10nm, com ASE de 831m².g⁻¹ e 782m².g⁻¹, respectivamente. No caso de HCl e HAc, uma quantidade maior de aditivo resulta em um aumento de ASE. O alto valor de ASE de UiO-66 (22_HCl_Katz) foi atribuído à presença de defeitos relacionados a falta de ligantes na estrutura da MOF; Katz *et al.*¹⁴³ estimaram que cerca de 1/3 dos ligantes estão ausentes neste material. O mesmo raciocínio pode ser aplicado quando a água é usada como aditivo, onde os grupos hidroxila e Cl do precursor ZrCl₄ podem substituir parcialmente os ligantes BDC¹⁷⁵. Alcançar alta ASE requer a formação controlada de defeitos, mantendo a integridade da estrutura. No

entanto, o uso de grandes quantidades de água não é eficaz para esta finalidade. Finalmente, foi discutido que a alta ASE obtido com a adição de HAc está mais provavelmente relacionado a defeitos gerados pela ausência de SBUs (aglomerados metálicos)¹⁷⁶.

- Testes de adsorção com AO7

O corante AO7 foi inicialmente utilizado como contaminante em testes de adsorção utilizando amostras de UiO-66 preparadas com vários aditivos. Ao longo dos experimentos, o pH se manteve estável em torno de 5 e não foram observadas alterações significativas. A Tabela 5-2 resume a taxa de adsorção avaliada (k_2) e a capacidade de absorção (q_e) com base nas curvas de adsorção obtidas (Figura 5-6). Pode-se observar que o modelo cinético de pseudo segunda ordem se ajustou bem aos dados experimentais, apresentando um valor de ajuste (R^2) próximo de 1. Em geral, o uso de H₂O, HCl ou HAc teve um efeito positivo sobre o comportamento de adsorção da UiO-66. Conforme mencionado anteriormente, esses aditivos podem causar a formação de defeitos, como falta de ligantes e/ou núcleos inorgânicos ausentes na estrutura da MOF, que por sua vez podem aumentar o volume total de poros e melhorar o desempenho de adsorção. Como pode ser notado, tal melhora não foi observada para a UiO-66 (150_HAc), pois este material apresentou menor capacidade de adsorção que a UiO-66 (51,8mg.g⁻¹ vs. 80,2mg.g⁻¹), apesar de apresentar uma cinética mais rápida (1,18 vs. 0,54g.mg⁻¹.min⁻¹). Este resultado pode ser considerado inesperado uma vez que a UiO-66 (150_HAc) é a amostra com maior ASE dentre as obtidas neste trabalho (1356m².g⁻¹). No entanto, como mencionado anteriormente, o uso de HAc é frequentemente associado à presença de defeitos do tipo SBUs ausentes na estrutura da MOF. De acordo com Zhang *et al.*⁹⁰, os íons de zircônio que formam a SBU atuam como sítios ativos e podem se coordenar com os grupos sulfônicos contidos no AO7 por meio da interação ácido-base de Lewis. Assim, a menor capacidade de adsorção observada em amostras preparadas com altas quantidades de HAc pode ser de fato atribuída à presença de um maior número de defeitos deste tipo (SBUs faltantes), resultando em um menor número de sítios ativos disponíveis para adsorção de AO7.

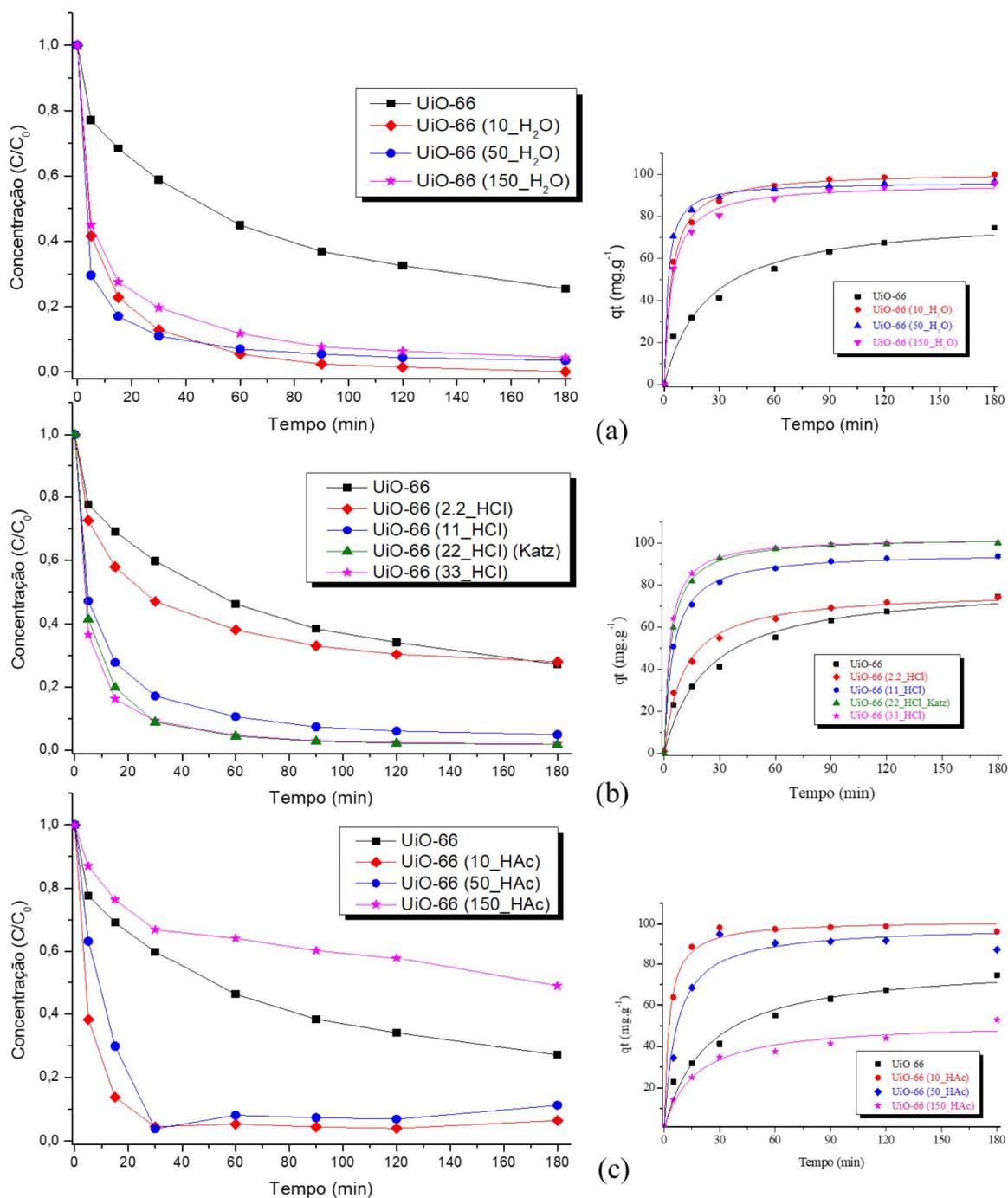


Figura 5-6: Cinética de adsorção das diferentes amostras UiO-66 (X_Y) em soluções aquosas contendo AO7 (pH 5 à temperatura ambiente). Em (a) amostras com H_2O ; em (b) amostras com HCl e em (c) amostras com HAc . Esquerda: variação da concentração do poluente com o tempo; os segmentos de reta que conectam os pontos de dados são apenas para referência. Direita: variação da capacidade de adsorção com o tempo e ajuste cinético de pseudo-segunda-ordem. A concentração de adsorvente e poluente foi mantida em 200mg.L^{-1} e 20mg.L^{-1} , respectivamente.

Tabela 5-2: Resumo da adsorção de AO7 em diferentes amostras UiO-66 (X_Y) usando cinética de pseudo-segunda ordem, com a eficiência de remoção avaliada ao final de 180min.

Amostra	$k_2 \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	Eficiência de Remoção (%)
UiO-66	0,54	80,2	0,97	75
UiO-66 (10_H ₂ O)	2,47	101,0	1,00	100
UiO-66 (50_H ₂ O)	5,27	96,3	1,00	97
UiO-66 (150_H ₂ O)	2,52	95,5	0,99	96
UiO-66 (2.2_HCl)	1,24	76,9	0,99	74
UiO-66 (11_HCl)	2,20	95,6	1,00	95
UiO-66 (22_HCl_Katz)	2,68	102,8	1,00	98
UiO-66 (33_HCl)	3,25	102,6	1,00	98
UiO-66 (10_HAc)	3,72	101,5	0,99	93
UiO-66 (50_HAc)	1,51	98,9	0,96	90
UiO-66 (150_HAc)	1,18	51,8	0,97	51

Para confirmar os mecanismos de adsorção, testes de potencial zeta ζ e termogravimetria TGA foram realizados em amostras selecionadas (Figura 5-7). Três eventos térmicos principais são observados nas curvas TGA (a). A perda de massa em temperaturas de até 150°C tem sido atribuída à remoção de água e solvente (DMF) fisissorvidos. A perda de massa em temperaturas entre 150-350°C tem sido associada à desidratação reversível dos aglomerados inorgânicos $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. A perda de massa na faixa de temperatura entre 350-700°C tem sido relacionada a um colapso estrutural da rede UiO-66¹⁷⁷. Este último evento pode ser usado para avaliar a presença de defeitos do tipo ligantes faltantes na rede UiO-66; quanto maior a perda de massa nessa faixa de temperatura, maior a presença de ligantes na estrutura da MOF e, portanto, menor o número desse tipo de defeito pode ser esperado. A perda de massa associada a este último evento foi medida em relação à massa inicial a 400°C e classificada da seguinte forma: UiO-66 (150_HAc) = 48,4% > UiO-66 = 47,7% >> UiO-66 (10_H₂O) = 44,9% > UiO-66 (33_HCl) = 44,2%. Em (b), os potenciais zeta são todos positivos na faixa de pH onde foram realizados os testes de adsorção (pH \approx 5), sobretudo para as amostras sintetizadas utilizando ácido como aditivo (HCl e HAc).

Os resultados foram, portanto, consistentes com a observação anterior de que o uso de HAc está mais provavelmente relacionado à criação de defeitos de cluster (SBUs) ausentes na estrutura UiO-66, em vez de defeitos do tipo ligantes faltantes. Por outro lado, o uso de H₂O e HCl a 10eq. e 33eq. causaram uma falta de ligantes na rede da MOF, afetando positivamente seu comportamento de adsorção devido à presença de sítios ativos mais acessíveis. Para o sistema UiO-66/AO7, potenciais zeta mais positivos não necessariamente corresponderam a maior adsorção da molécula aniônica AO7, como seria de se esperar. Novamente, UiO-66 (150_HAc) deveria ter a maior capacidade de adsorção, mas não foi o caso. Assim, os resultados de TGA e potencial zeta confirmam que o principal mecanismo de adsorção é baseado em interações mais específicas, em vez de apenas interações eletrostáticas superficiais. Nesse caso, o AO7 se coordena com o cluster de Zr facilmente acessível, graças aos defeitos de ligantes faltantes na estrutura, por meio da interação ácido-base de Lewis⁹⁰.

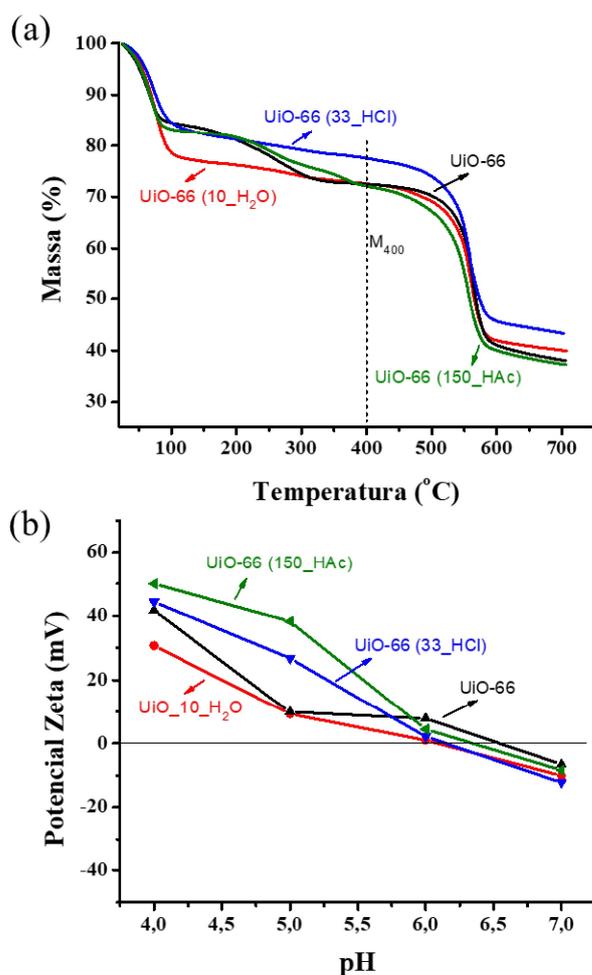


Figura 5-7: Medidas de (a) Termogravimetria e (b) Potencial Zeta de amostras selecionadas

De modo geral, a performance de adsorção mais promissora foi observada em amostras preparadas com baixas quantidades de H₂O (até 50eq.) ou altas adições de HCl (acima de 11eq.). Em ambos os casos, o poluente foi quase completamente removido da solução após 180min de adsorção. UiO-66 (10_H₂O) e UiO-66 (33_HCl) foram ainda capazes de remover cerca de 95% de AO7 nos primeiros 60min de adsorção. Dentre as amostras preparadas com H₂O, vale destacar que a UiO-66 (50_H₂O) apresentou cinética de adsorção mais rápida que a UiO-66 (10_H₂O) ($5,27 \times 10^{-3}$ vs. $2,47 \times 10^{-3} \text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$), embora o contrário foi observado em relação à capacidade de adsorção (96,3 vs. 101mg.g^{-1} , respectivamente). Esse resultado pode ser devido à grande diferença na estrutura de poros dessas amostras (Tabela 5-1). O volume de poros e a mesoporosidade avaliados para UiO 66 (10_H₂O) são muito inferiores aos da UiO-66 (50_H₂O). Por outro lado, UiO 66 (10_H₂O) apresentou uma ASE muito superior (1255 vs. $831 \text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Esses resultados suportam fortemente a correlação entre a cinética de adsorção e difusão do poluente dentro da estrutura porosa do MOF, que por sua vez é influenciada pela presença de defeitos. Além disso, a capacidade de adsorção depende não apenas da acessibilidade das SBUs (que atuam como sítios específicos para a adsorção de espécies aniônicas), mas também da abundância de tais sítios ativos, que por sua vez está associado a uma elevada ASE e presença de defeitos do tipo ligante faltante, como discutido anteriormente.

5.2.2. Influência da concentração dos precursores ZrCl₄ e H₂BDC

Quando utilizado uma maior concentração do meio reacional, uma nova fase cristalina pôde ser observada, correspondente à rede da MOF designada como MIL-140A. A seguir será discutido em maiores detalhes as diferenças entre as duas MOFs e as condições específicas de obtenção desta nova rede cristalina

- Caracterização estrutural

A Figura 5-8 mostra os padrões de difração DRX, bem como micrografias MET, das amostras preparadas com um aumento de 5 vezes na concentração dos precursores (metal e ligante orgânico) em relação à quantidade de solvente. A princípio, foi observado que a síntese neste meio mais concentrado e sem adição de água como aditivo produziu um material (aqui designado como MIL-140A) cuja fase majoritária corresponde à rede cristalina da MOF MIL-

140A. Entretanto, a rede UiO-66 ainda está presente como fase minoritária. Por esse motivo, os picos de difração foram indexados com os planos das duas estruturas cristalinas distintas, correspondentes à MIL-140A e UiO-66. A amostra UiO-66 obtida anteriormente na síntese mais diluída também foi incluída para fins de comparação. Embora UiO-66 e MIL-140A tenham os picos de difração principais em posições 2Θ semelhantes, a última tem seus picos principais deslocados para valores 2Θ maiores¹⁷⁸. A coexistência dessas MOFs na amostra MIL-140A pode também ser observada na Figura 5-8b, na qual placas retangulares são características da rede MIL, enquanto que cristais octaédricos são típicos da UiO¹⁷⁸.

Com a adição de H₂O no meio reacional, espécimes em que UiO-66 é a única fase presente foram obtidos. Conforme já observado anteriormente na síntese mais diluída, o aumento da concentração de água diminui o tamanho das partículas (Figura 5-8c a 8e). Esse comportamento também pode ser observado nos padrões DRX exibidos na Figura 5-8a, onde o alargamento do pico principal em 2Θ igual a $7,3^\circ$ ocorre com o aumento da concentração de água. A adição de H₂O em concentrações de até 10eq. levou a amostras com padrões bem resolvidos, enquanto aumentos adicionais nessa concentração resultaram em amostras com picos mal resolvidos, típico de nanocristais. Mais uma vez, a água parece desempenhar um papel fundamental na cristalização da UiO-66.

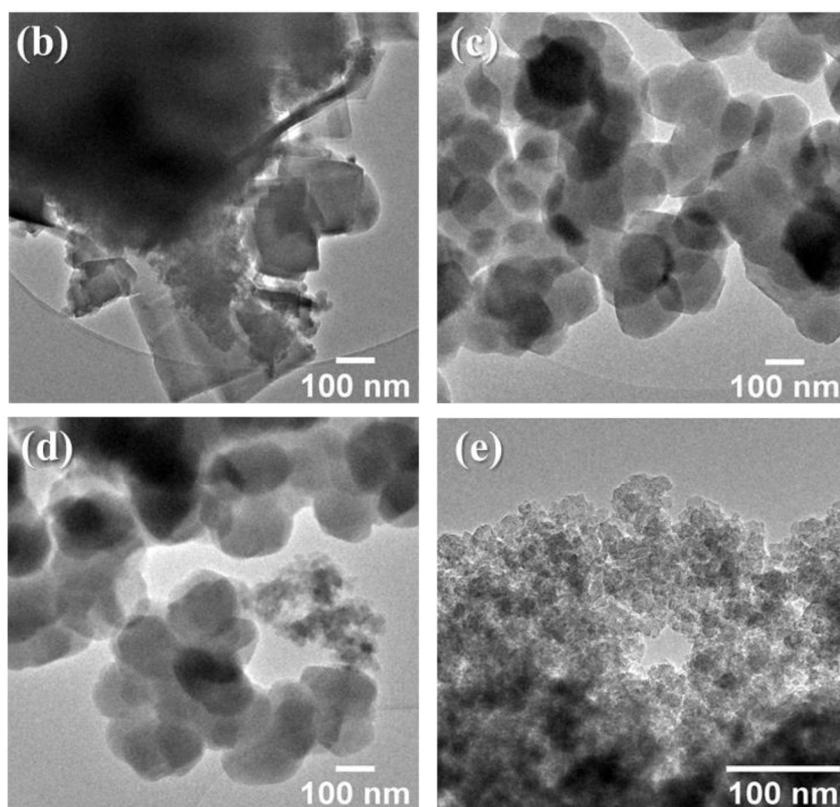
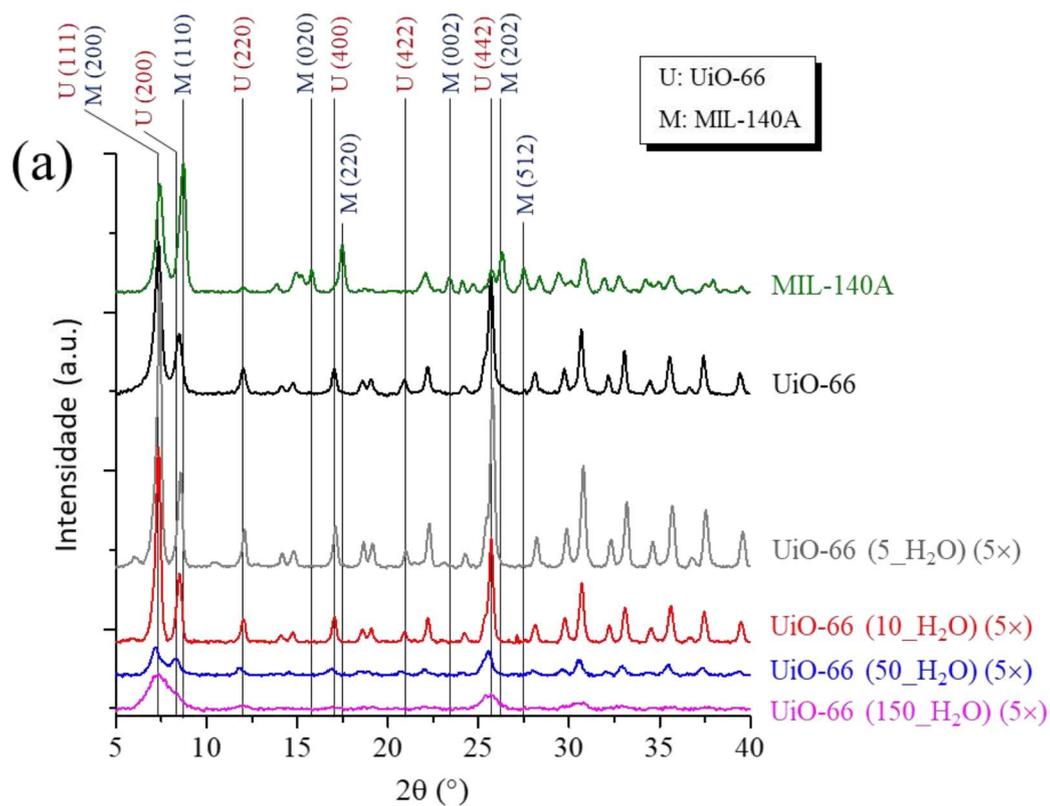


Figura 5-8: (a) DRX de amostras obtidas após aumento de 5 vezes na concentração de $ZrCl_4$ e H_2BDC . O padrão DRX da amostra UiO-66 obtida anteriormente também é exibida como referência. Os picos de difração destacados foram indexados de acordo com o trabalho de Butova et al.¹⁷⁸. Micrografias MET de (b) MIL-140A, (c) UiO-66 (5_H₂O) (5x), (d) UiO-66 (10_H₂O) (5x) e (e) UiO-66 (50_H₂O) (5x).

A Figura 5-9 mostra as isotermas de sorção de N_2 (a) e distribuições de tamanho de poro NLDFT (b) das amostras preparadas após o aumento da concentração dos precursores $ZrCl_4$ e H_2BDC . A Tabela 5-3 resume os parâmetros texturais obtidos a partir desses testes. A ASE teórica calculada para MIL-140A e UiO-66 foram de aproximadamente $360m^2.g^{-1}$ e $1125m^2.g^{-1}$, respectivamente¹⁷⁸. Os valores obtidos neste trabalho foram $597m^2.g^{-1}$ e $948m^2.g^{-1}$. Essa diferença pode ser decorrente da presença de defeitos estruturais nessas amostras, além da existência de fases adicionais na amostra MIL-140A. A adição de até 10eq. de água aumentou a microporosidade das amostras preparadas (Tabela 5-3) e deslocou sua distribuição de diâmetro de poros para valores maiores (Figura 5-9b). Como resultado, UiO-66 (5_ H_2O) (5x) e UiO-66 (10_ H_2O) (5x) apresentaram ASE de $1280m^2.g^{-1}$ e $1241m^2.g^{-1}$, respectivamente. O uso de água em concentrações mais altas (ou seja, 50eq. ou 150eq.) resultou em amostras com mesoporosidades mais altas (até 0,78), mas ASE muito menores (tão baixo quanto $567m^2.g^{-1}$). Da Figura 5-9b também pode ser visto que os microporos, que na rede da UiO-66 são tipicamente formados por “gaiolas” tetraédricas e octaédricas, são ampliados para todas as amostras sintetizadas em água em comparação com a UiO-66 padrão. Em particular, a amostra UiO-66 (5_ H_2O) (5x) apresentou a maior expansão da gaiola tetraédrica, garantindo uma maior acessibilidade das moléculas de corante AO7 nos pontos preferenciais de adsorção, neste caso formado pelas SBUs. Esse comportamento é discutido com mais detalhes nas seções seguintes.

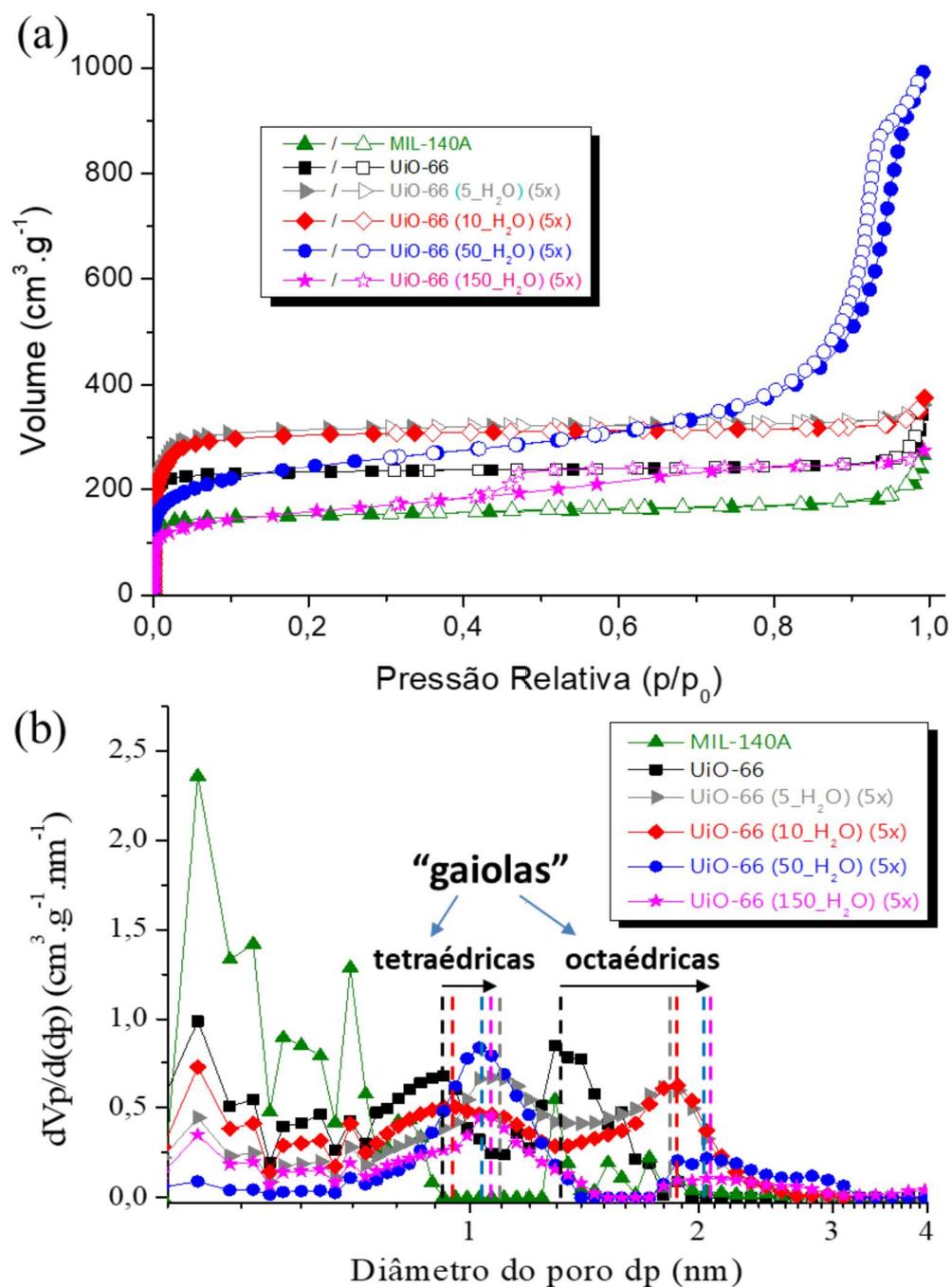


Figura 5-9: (a) isotermas de sorção de N_2 e (b) distribuições de tamanho de poros NLDFT de amostras obtidas após um aumento de 5 vezes na concentração de ZrCl_4 e H_2BDC em relação ao solvente. Os símbolos fechado e aberto estão relacionados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente. As amostras UiO-66 e MIL-140A também são representadas para fins de comparação.

Tabela 5-3: Propriedades texturais das amostras preparadas com H₂O (aditivo) e alta concentração do meio reacional (5x).

Amostra	SSA (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	Micro- porosidade (V _{micro} /V _{total})	Meso- porosidade (V _{meso} /V _{total})
UiO-66	948	0,37	0,04	0,41	0,90	0,10
MIL-140A	597	0,24	0,07	0,31	0,77	0,23
UiO-66 (5_H ₂ O) (5x)	1280	0,49	0,04	0,53	0,92	0,08
UiO-66 (10_H ₂ O) (5x)	1241	0,47	0,04	0,51	0,92	0,08
UiO-66 (50_H ₂ O) (5x)	890	0,31	1,11	1,42	0,22	0,78
UiO-66 (150_H ₂ O) (5x)	567	0,18	0,22	0,40	0,45	0,55

- Testes de adsorção com AO7

O comportamento de adsorção das amostras preparadas com alta concentração de precursores está mostrado na Figura 5-10 e resumido na Tabela 5-4. Pode-se observar novamente que o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou um ótimo ajuste dos dados experimentais, gerando ajustes (R^2) maiores ou iguais a 0,97. A amostra MIL-140A apresentou menor capacidade de adsorção (q_e) do que a UiO-66 sintetizada em meio mais diluído, o que certamente está relacionado ao fato dos microporos, ASE e V_{total} da MIL serem tipicamente menores em comparação à UiO ($597\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ vs. $948\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ e $0,31\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ vs. $0,41\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, respectivamente). Tais características estão associadas a um menor número de locais de adsorção na superfície da MIL-140A, o que contribui para um pior desempenho de adsorção. Em relação aos materiais UiO-66 (X_H₂O) (5x) obtidos, o aumento da concentração do precursor afeta positivamente o comportamento de adsorção, desde que a adição de água seja mantida em até 10 equivalentes. UiO-66 (5_H₂O) (5x) foi a amostra com melhor desempenho de adsorção, apresentando uma cinética de adsorção muito superior às demais ($k_2 = 0,078\text{g}.\text{mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Este material foi capaz de remover 97% de AO7 em apenas 5min de adsorção e 99% após 15min. Vale lembrar que esta MOF exibiu uma ASE muito elevada ($1280\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) e a maior expansão da gaiola tetraédrica para cerca de 1,1nm (Figura 5-9b), o que foi atribuído à presença de defeitos do tipo ligantes ausentes. Considerando as dimensões da molécula AO7 ($1,57 \times 1,00 \times 0,54\text{nm}^3$)¹⁷⁹, também ilustrado na Figura 5-10c, pode-se inferir que

a expansão observada permite o acesso longitudinal das moléculas de corante nas pequenas gaiolas. Isso, por sua vez, não apenas aumenta a mobilidade das moléculas orgânicas dentro da estrutura microporosa, mas também aumenta o número de locais de adsorção acessíveis (com base nas interações ácido-base de Lewis). A combinação de ambas as características explica a alta eficiência de adsorção da amostra UiO-66 (5_H₂O) (5x), tanto em termos de k_2 quanto q_e . Além disso, mostrou um padrão DRX bem resolvido com picos estreitos (Figura 5-8a), o que sugere a existência de uma estrutura altamente cristalina. O mesmo não foi observado para as amostras com elevadas adições de H₂O: UiO-66 (50_H₂O) (5x) e UiO-66 (150_H₂O) (5x). Essas amostras tiveram uma diminuição acentuada em ASE, o que é consistente com os piores desempenhos de adsorção observados.

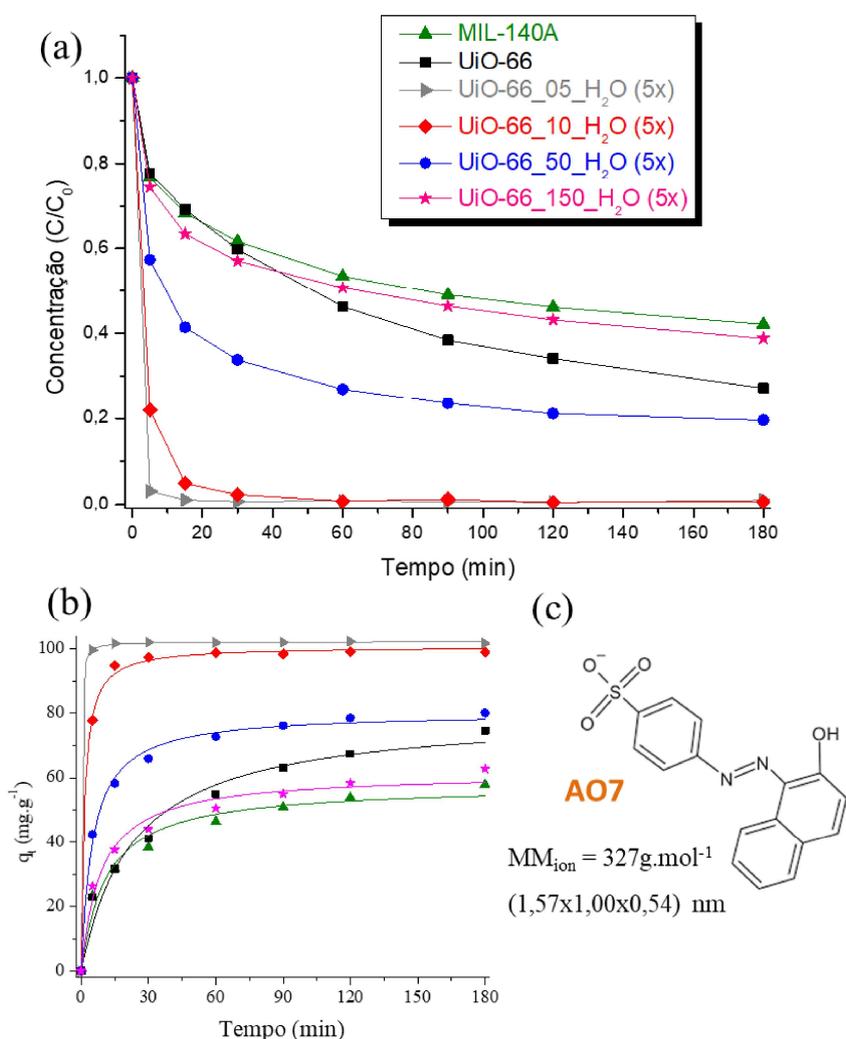


Figura 5-10: Comportamento de adsorção de amostras obtidas aumentando em cinco vezes a concentração dos precursores. As curvas associadas com UiO-66 e MIL-140A também são mostradas para fins de referência. As linhas sólidas exibidas em (a) são linhas retas conectando os pontos de dados, enquanto as linhas sólidas em (b) foram obtidas após a aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem aos dados experimentais. (c) Representação da estrutura do AO7 usado como poluente de referência. A concentração de adsorvente e poluente foi mantida em 200mg.L^{-1} e 20mg.L^{-1} , respectivamente.

Tabela 5-4: Resumo da cinética de adsorção de AO7 em amostras sintetizadas com H₂O e um aumento de 5 vezes na concentração do precursor, avaliada com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, com a eficiência de remoção medida em 180min.

Amostra	$k_2 \times 10^{-3}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R ²	Eficiência de Remoção (%)
MIL-140A	1,56	57,8	0,97	58
UiO-66	0,54	80,2	0,97	75
UiO-66 (5_H ₂ O) (5x)	78,31	102,1	1,00	100
UiO-66 (10_H ₂ O) (5x)	7,23	100,7	1,00	100
UiO-66 (50_H ₂ O) (5x)	2,47	80,3	0,99	80
UiO-66 (150_H ₂ O) (5x)	1,83	61,5	0,98	61

Como a UiO-66 (5_H₂O) (5x) mostrou o comportamento de adsorção mais promissor, testes adicionais foram realizados com esta amostra. Nesses testes, a concentração de adsorvente na solução inicial foi sistematicamente variada, de 50mg.L⁻¹ a 200mg.L⁻¹ (Tabela 5-5 e Figura 5-11). Adicionalmente, a concentração do corante foi aumentada de 20mg.L⁻¹ para 50mg.L⁻¹, a fim de obter uma cinética de adsorção mais representativa. Quando o adsorvente foi adicionado na menor concentração de 50mg.L⁻¹, a UiO-66 (5_H₂O) (5x) mostrou uma excelente capacidade de adsorção de mais de 300mg.g⁻¹ após apenas 60 min de teste. Notavelmente, esse desempenho excede o de estudos relatados anteriormente, especialmente sob condições de teste semelhantes^{90,180}.

Tabela 5-5: Cinética de pseudo-segunda ordem da adsorção de AO7 na amostra otimizada UiO-66 (5_H₂O) (5x) em diferentes concentrações. Eficiência de remoção calculada em 180min.

Concentração do adsorvente (mg.L ⁻¹)	$k_2 \times 10^{-3}$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)	R ²	Eficiência de Remoção (%)
50	0,47	341,10	0,99	34
100	0,70	295,10	0,99	59
150	1,21	262,50	1,00	78
200	1,67	230,00	1,00	92

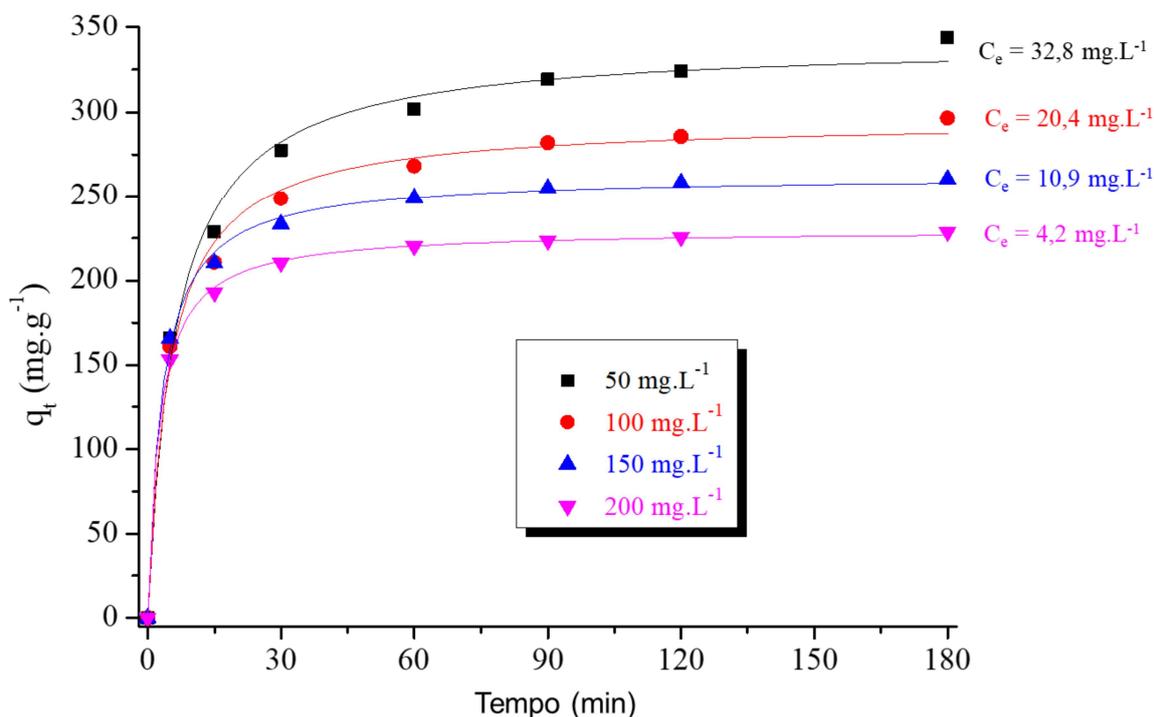


Figura 5-11: Cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção da UiO-66 (5_H₂O) (5x) obtidas após variação de sua concentração entre 50mg.L⁻¹ e 200mg.L⁻¹. C_e é a concentração do poluente no equilíbrio. Os testes foram conduzidos utilizando AO7 como poluente de referência (50mg.L⁻¹).

5.2.3. Adsorção preferencial de espécies aniônicas

Para investigar de forma mais completa o comportamento de adsorção da UiO-66 (5_H₂O)(5x), esta amostra foi usada em testes de adsorção conduzidos com soluções aquosas contendo diferentes poluentes: AO7, MB ou IBU. A UiO-66, obtida segundo procedimento padrão de síntese mais diluída, também foi empregada nesses testes para fins de comparação. Ambos MB e AO7 são corantes orgânicos com tamanhos moleculares comparáveis de 1,63x0,79x0,40nm³ e 1,57x1,00x0,54nm³, respectivamente¹⁷⁹. Entretanto, MB é catiônico enquanto AO7 é aniônico. O ibuprofeno (IBU), um anti-inflamatório não esteroideal e um dos medicamentos mais utilizados no mundo, é um composto de grande preocupação global em termos ambientais, sendo considerado um contaminante emergente^{28,181}. Tem característica aniônica e dimensões moleculares significativamente menores que as dos corantes AO7 e MB (IBU = 1,03x0,52x0,43nm³)¹⁸². A Figura 5-12 mostra o comportamento de adsorção de UiO-66 e UiO-66 (5_H₂O)(5x), bem como a estrutura das diferentes moléculas testadas. Pode-se observar

que a adsorção das espécies aniônicas IBU e AO7 foi maior na UiO-66 (5_H₂O)(5x) em relação à UiO-66, seguindo a mesma tendência observada anteriormente para o AO7 (Tabela 5-4). No entanto, um comportamento oposto foi observado para o poluente catiônico MB. Com isso, a UiO-66 (5_H₂O)(5x) apresentou seletividades ideais AO7/MB e IBU/MB de 9,6 e 8,7, respectivamente, indicando uma maior afinidade pela adsorção de AO7 e IBU quando comparado ao MB. Essas seletividades são muito superiores àquelas obtidas para o UiO-66 padrão (2,2 e 2,6, respectivamente).

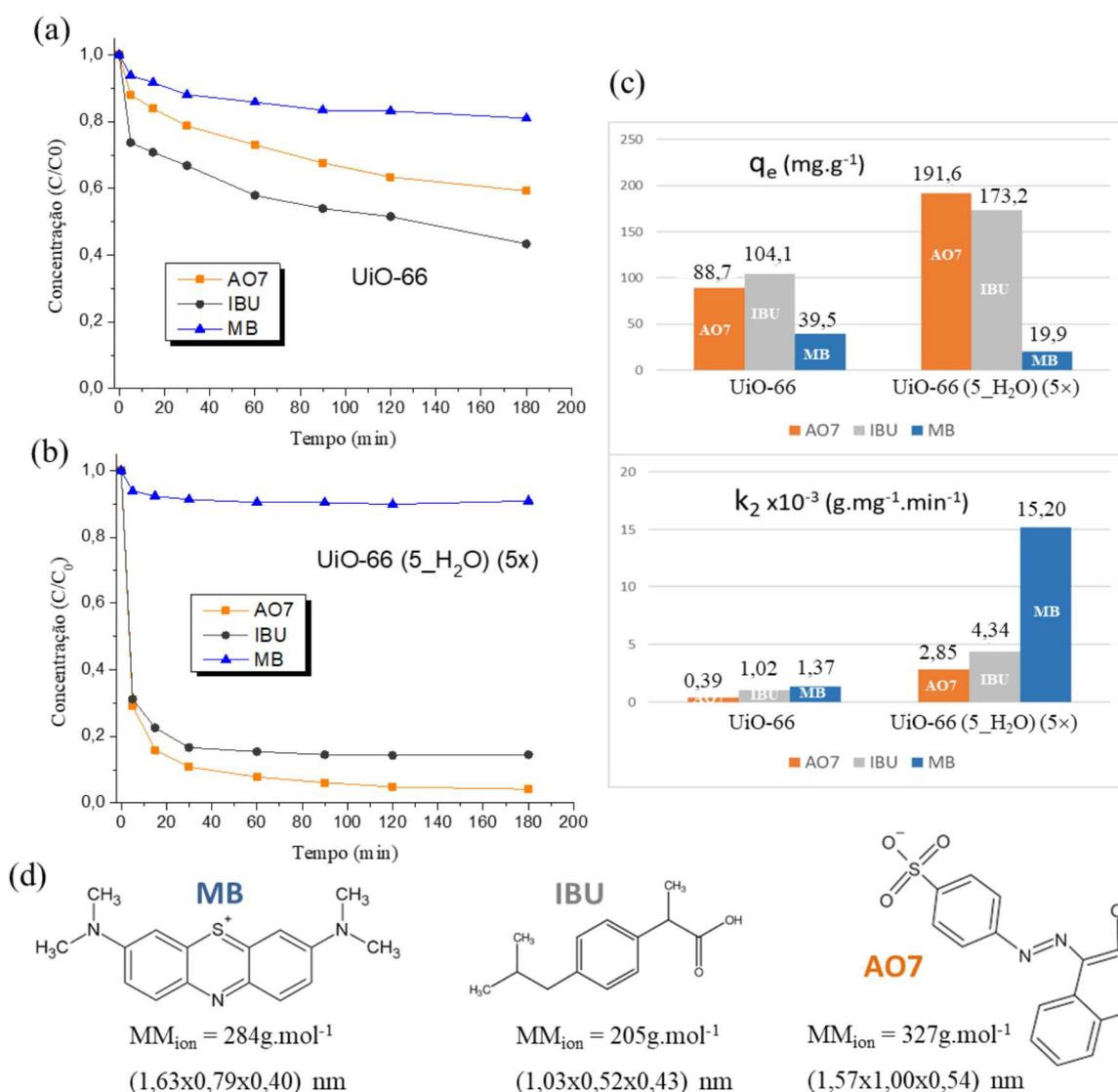


Figura 5-12: Comportamento de adsorção de (a) UiO-66 e (b) UiO-66 (5_H₂O)(5x) em soluções aquosas contendo AO7, IBU e MB. A concentração de adsorvente e poluentes foi mantida em 100mg.L⁻¹ e 20mg.L⁻¹, respectivamente. (c) Comparação da constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (k_2) e capacidade de absorção no equilíbrio (q_e) avaliada para essas MOFs. (d) Representações estruturais dos diferentes poluentes utilizados.

Pode-se observar que a adsorção de MB foi muito menos pronunciada em comparação com AO7 e IBU, sugerindo que interações eletrostáticas também podem desempenhar um papel importante no mecanismo de adsorção desses poluentes em UiO-66 quando comparamos espécies de cargas opostas. A Figura 5-13 mostra o potencial zeta medido em função do pH para UiO-66 e UiO-66 (5_H₂O)(5x). O potencial zeta desses materiais em pH 5 é positivo e igual a 10 ± 4 mV (UiO-66) e 15 ± 10 mV (UiO-66 (5_H₂O)(5x)). Embora a carga superficial por si só não possa explicar o desempenho de adsorção de amostras diferentes, conforme descrito na seção anterior 5.2.1 (Testes de adsorção com AO7), certamente pode ajudar a justificar as diferenças de adsorção quando cargas opostas são consideradas. A superfície positivamente carregada da MOF inicia uma interação eletrostática com as moléculas presentes no meio, repelindo espécies catiônicas como o MB, enquanto permite a penetração de moléculas aniônicas como o AO7 e IBU em sua rede microporosa. Posteriormente, interações mais específicas podem ocorrer, dando origem a uma melhor capacidade de adsorção de espécies aniônicas, conforme discutido acima. Assim, a maior positividade da superfície da amostra otimizada UiO-66 (5_H₂O)(5x) contribui para sua maior seletividade em comparação com a UiO-66, obtida seguindo a síntese padrão.

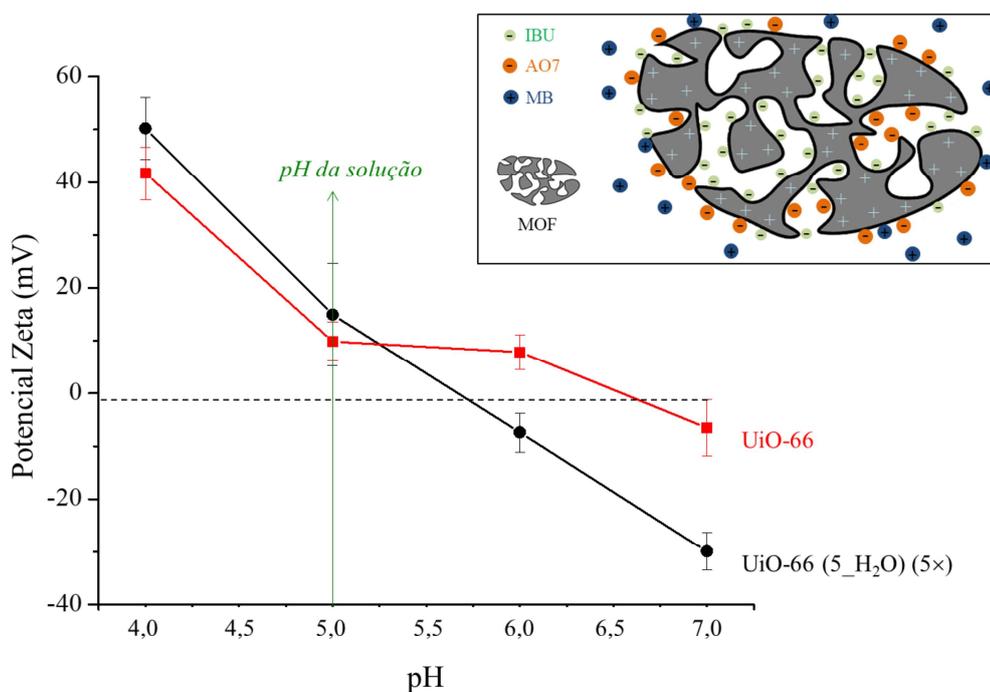


Figura 5-13: Potencial Zeta em função do pH para UiO-66 e UiO-66 (5_H₂O)(5x). Inserção: representação esquemática comparando o mecanismo de adsorção de AO7, IBU e MB na estrutura porosa otimizada da UiO-66 (5_H₂O)(5x).

Conforme discutido anteriormente, a estrutura porosa desempenha um papel fundamental no processo de adsorção, favorecendo a difusão de moléculas alvo na estrutura micro/mesoporosa do adsorvente e acelerando o processo de adsorção. Esse comportamento ocorre tanto para as espécies aniônicas (AO7 e IBU) quanto para as catiônicas (MB), conforme evidenciado pelas constantes de taxa cinética aumentadas observadas para UiO-66 (5_H₂O) (5x) (Figura 5-12c), que possui uma estrutura porosa otimizada quando comparado à UiO-66. Além disso, o comportamento de adsorção da UiO-66 e UiO 66 (5_H₂O) (5x) foi diferente em relação aos poluentes aniônicos; enquanto a taxa k_2 e capacidade q_e de adsorção da UiO-66 é maior quando se usa IBU, o oposto é observado para a UiO-66 (5_H₂O) (5x) com o AO7 sendo mais adsorvido em termos mássicos. Isso pode ser atribuído à maior acessibilidade do IBU aos sítios ativos de adsorção na UiO-66 devido ao seu menor tamanho molecular em comparação com o AO7. Por outro lado, como a UiO-66 (5_H₂O) (5x) possui microporos maiores, esse efeito é menos pronunciado. De fato, sua capacidade de adsorção é maior para o AO7, embora a acessibilidade do IBU seja também maior, conforme sugerido por seu tamanho e confirmado pela constante cinética mais elevada. Entretanto, é importante observar que quando esses valores são convertidos para capacidade molar, a capacidade de adsorção da UiO-66 (5_H₂O) (5x) seria de 0,59mmol.g⁻¹ para o AO7 e 0,84mmol.g⁻¹ para o IBU. Estes valores obtidos podem ser considerados mais representativos uma vez que a adsorção ocorre preferencialmente em um número finito de sítios ativos. Nesse caso, tanto a cinética quanto a capacidade de adsorção seriam maiores para IBU em comparação com AO7. As diferenças de adsorção sugeridas aqui são ilustradas esquematicamente na inserção da Figura 5-13.

Para facilitar a comparação com a literatura existente, a Tabela 5-6 mostra as capacidades de adsorção de vários adsorventes, incluindo estruturas de MOF semelhantes, como as isoestruturas de UiO-66 e adsorventes mais tradicionais como a sílica. Pode-se observar que a amostra otimizada UiO-66 (5_H₂O) (5x) tem uma excelente capacidade de adsorção de poluentes aniônicos, mesmo em concentrações relativamente baixas de poluentes no equilíbrio (até 33mg.L⁻¹). Os únicos outros estudos que relataram capacidades de adsorção semelhantes ou superiores usaram concentrações de poluentes muito mais altas do que as usadas aqui, o que estava além do escopo deste estudo. Nosso material otimizado mostrou não apenas uma melhoria significativa na capacidade de adsorção, mas também um aumento notável na seletividade ideal de adsorção. A capacidade de adsorção AO7/MB aumentou de 2,2 para 9,6 (em relação ao valor calculado de q_e) em comparação com UiO-66 regular, indicando um aumento superior a 4 vezes em termos de seletividade.

Tabela 5-6: Comparação do desempenho de adsorção das amostras preparadas neste estudo e outras relatadas na literatura.

Adsorvente	Poluente	Condição de adsorção C_{eq} em $mg.L^{-1}$	Resultados de Adsorção		Ref.
			Q_e e Q_{max} $mg.g^{-1}$ ($mmol.g^{-1}$)	k_2 em $\times 10^{-3} g.mg^{-1}.min^{-1}$	
UiO-66	AO7 –	Isoterma Langmuir C_{eq} até 230 (298K)	$Q_{max} = 332$ (1,02)		90
		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 28$	$Q_e = 220$ (0,67); $k_2 = 0,025$		
UiO-66	AO7 –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 39$	$Q_e = 107$ (0,33); $k_2 = N/S$		180
UiO-66 (NH ₂)		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 41$	$Q_e = 85$ (0,26); $k_2 = N/S$		
UiO-66(Ce)	AO7 –	Isoterma Langmuir C_{eq} até 130	$Q_{max} = 427$ (1,31)		183
	MO –	Isoterma Langmuir C_{eq} até 150	$Q_{max} = 298$ (0,98)		
UiO-66	MB +	Isoterma Langmuir C_{eq} até 160	$Q_{max} = 249$ (0,88)		184
	MO –	Isoterma Langmuir C_{eq} até 500	$Q_{max} = 176$ (0,58)		
UiO-66-P	MB +		Isoterma Langmuir C_{eq} até 500	$Q_{max} = 22$ (0,08)	
	MO –	$Q_{max} = 3,5$ (0,01)			
UiO-66	MO –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 6$	$Q_e = 70$ (0,23); $k_2 = N/S$		168
	MB +	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 7$	$Q_e = 67$ (0,24); $k_2 = N/S$		
UiO-66 (HCl)	MO –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 2$	$Q_e = 85$ (0,28); $k_2 = N/S$		168
	MB +	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 17$	$Q_e = 13$ (0,05); $k_2 = N/S$		
UiO-66-NO ₂	MB +	Isoterma Langmuir C_{eq} até 160	$Q_{max} = 41,7$ (0,15)		185
	MO –	Isoterma Langmuir C_{eq} até 160	$Q_{max} = 14,9$ (0,05)		
-UiO-66	IBU –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 1,8$	$Q_e = 73$ (0,36); $k_2 = 11$		89
-D_UiO-66		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 0,3$	$Q_e = 79$ (0,39); $k_2 = 558$		
-UiO-66	IBU –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 3$	$Q_e = 128$ (0,62); $k_2 = 0,56$		186
-NH ₂ -UiO-66		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 6,5$	$Q_e = 51$ (0,25); $k_2 = 0,85$		
Silica	MB +	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 8$	$Q_e = 37$ (0,13); $k_2 = N/S$		187
	DIP –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 79$	$Q_e = 8,5$ (0,03); $k_2 = N/S$		
Carvão ativado CPAC	IBU –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 0,5$	$Q_e = 89$ (0,43); $k_2 = 5,2$		182
Zeólita	MB +	Isoterma Langmuir C_{eq} até 135(298K)	$Q_{max} = 78$ (0,27)		188
	CV +	Isoterma Langmuir C_{eq} até 185(298K)	$Q_{max} = 86$ (0,23)		
UiO-66 (5_H ₂ O) (5x)	AO7 –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 33$	$Q_e = 341$ (1,04); $k_2 = 0,5$		Este trabalho
		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 20$	$Q_e = 295$ (0,90); $k_2 = 0,7$		
UiO-66 (5_H ₂ O) (5x)	IBU –	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 0,8$	$Q_e = 192$ (0,59); $k_2 = 2,9$		Este trabalho
		Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 2,9$	$Q_e = 173$ (0,84); $k_2 = 4,3$		
UiO-66 (5_H ₂ O) (5x)	MB +	Cinética – pseudo 2ª ordem $C_{eq} = 18$	$Q_e = 20$ (0,07); $k_2 = 15$		Este trabalho

5.3. Conclusão

Neste capítulo, mostramos que tanto a cristalinidade quanto a estrutura porosa desempenham um papel importante na capacidade de adsorção de poluentes orgânicos na estrutura da MOF UiO-66. Variando-se as condições de síntese, foi possível observar que quanto maior a ASE e a cristalinidade, maior o número de sítios ativos para adsorção, aumentando assim a capacidade de adsorção de espécies aniônicas. Os canais microporosos intrínsecos da estrutura também foram considerados críticos para a acessibilidade do adsorvato aos locais ativos. Um número ideal de defeitos, na forma de ligantes faltantes, levou a estruturas de microporos expandidas com ASE aumentada e sítios ativos expostos de Zr catiônicos. Como resultado, pôde ser obtido materiais com maior capacidade de adsorção e cinética mais rápida. As amostras que melhor combinaram essas duas propriedades foram obtidas usando pequenas quantidades de água (i.e. $n\text{H}_2\text{O}/n\text{Zr}$ entre 5 e 10) em um meio reacional altamente concentrado. Capacidades de adsorção de até $341\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($1,04\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) para o AO7 e $173\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ($0,84\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) para o IBU foram alcançadas em concentrações de poluentes relativamente baixas, sendo estes valores significativamente maiores em comparação com outros estudos encontrados na literatura. Além da capacidade de adsorção extremamente alta para espécies aniônicas, a estrutura otimizada da rede UiO-66 com 5eq H_2O mostrou potencial aplicabilidade para a separação de espécies aniônicas e catiônicas, que pode ser associada à estrutura de microporos expandida e ao aumento do potencial zeta. A relação de capacidade de adsorção AO7-/MB+ foi tão alta quanto 9,6, mais de 4 vezes maior que a da amostra referência UiO-66 obtida seguindo procedimento padrão de síntese. Entretanto, testes adicionais utilizando uma mistura destes diferentes contaminantes se faz necessária para se estimar a seletividade real, utilizando sistemas mais próximos ao encontrado em situações práticas. Este estudo foi realizado no capítulo seguinte, no qual diferentes MOFs foram também testadas.

6. Estudo da Adsorção Concorrente de Espécies Aniônicas e Catiônicas em MOFs

Neste capítulo foi estudado a capacidade e cinética de adsorção das MOFs UiO-66 e MIL-125 sem e com grupo lateral amino: UiO-66(H ou NH₂) e MIL-125(H ou NH₂). Como visto no capítulo anterior, a síntese da UiO-66 permitiu a utilização de diferentes aditivos com o intuito de modular a síntese e com isso obter estruturas cristalinas com diferentes morforlogias. Desta forma, com base nos resultados anteriores, estudou-se a síntese da sua versão aminada UiO-66(NH₂) com diferentes quantidades de H₂O, em baixas relações molares de até 20 equivalentes. Assim, as diferentes versões, funcionalizadas e não funcionalizadas puderam ser comparadas. A síntese da MIL-125, por outro lado, não permitiu tal adição por produzir um material tipicamente amorfo. Dessa forma, sua síntese aqui descrita será baseada apenas na síntese padrão utilizada¹⁸⁹.

6.1. Materiais e Métodos

6.1.1. Síntese

UiO-66(H): Foram utilizadas as mesmas amostras obtidas no capítulo 5, seguindo a síntese mais concentrada (5x) com adição de água, já que correspondeu às amostras com as melhores performances de adsorção.

UiO-66(NH₂): Utilizado o mesmo procedimento na síntese descrito no capítulo 5, mas utilizando como ligante o ácido 2-aminotereftálico (H₂BDC(NH₂) / Aldrich / 99%). Para a otimização da estrutura cristalina e microporosa, foram adicionados entre 0 e 20 equivalentes de H₂O em relação à quantidade molar de ligante. Assim, ZrCl₄ (8 mmol – 1,87g) e H₂BDC(NH₂) (8 mmol – 1,45g) foram inicialmente misturados com DMF (40 ml). Posteriormente, 40ml de soluções de H₂O (0 a 160mmol – 0 a 2,9ml) em DMF foram adicionadas à solução previamente preparada. As soluções obtidas foram despejadas em uma autoclave de aço inoxidável revestida com Teflon e mantidas a 120°C por 24 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, o material cristalino obtido foi lavado duas

vezes com DMF e depois com EtOH. O precipitado obtido foi subsequentemente sonicado por 30min em EtOH (50ml) antes de secar e finalmente ativado ao ar a 100°C.

MIL-125(H): foi preparado por tratamento solvotérmico como no trabalho de Andrade et al. (2023)¹⁸⁹. Uma solução contendo 4,5ml de DMF (Sigma Aldrich, anidro 99,8%) e metanol (MeOH, Sigma Aldrich, anidro 99,8%, 0,5ml) foi inicialmente preparada sob atmosfera de Ar dentro de uma *glove box*. Em seguida, 300µL de tetraisopropóxido de titânio (TIPT, Sigma Aldrich, 97%) e 459µL de ácido butírico (Sigma Aldrich, ≥ 99%) foram adicionados à solução prévia e mantidos sob agitação magnética por cinco minutos. Nesse momento, foi adicionado 250mg de ácido tereftálico (H₂BDC, Sigma Aldrich, 98%) e mantido em agitação por dez minutos. A mistura foi colocada em autoclave de aço inoxidável de 25ml sob pressão autógena a 120°C por 24h. Um pó branco foi recuperado por centrifugação, lavado três vezes com DMF e três vezes com MeOH. Por fim, foi calcinado ao ar a 200°C por 12h e resfriado até a temperatura ambiente.

MIL-125(NH₂): foi preparado por tratamento solvotérmico como no trabalho de Andrade et al. (2023)¹⁸⁹. Uma solução contendo 4,5ml de DMF (Sigma Aldrich, anidro 99,8%) e metanol (MeOH, Sigma Aldrich, anidro 99,8%, 0,5ml) foi preparada sob atmosfera de Ar dentro de uma *glove box*. Em seguida, 300µL de tetraisopropóxido de titânio (TIPT, Sigma Aldrich, 97%) foi adicionado gota a gota e mantido sob agitação magnética por cinco minutos. Nesse momento, adicionou-se 418mg de ácido 2-aminotereftálico (H₂BDC(NH₂), Carlo Erba, 99%) e manteve-se em agitação por dez minutos. No final, mais 4ml de MeOH foram adicionados à mistura. Em seguida, foi colocado em autoclave de aço inoxidável de 25ml sob pressão autógena a 150°C por 16h. Um pó amarelo foi recuperado por centrifugação, lavado três vezes com DMF e três vezes com MeOH. Por fim, foi calcinado ao ar a 100°C por 12h e resfriado até a temperatura ambiente.

6.1.2. Testes de adsorção

Testes de adsorção em batelada foram inicialmente conduzidos de forma semelhante ao descrito no capítulo 5. Neste caso, os corantes AO7 e MB foram respectivamente utilizados como representantes de espécies aniônicas e catiônicas, em uma concentração

de 20mg.L^{-1} . Para melhor avaliar a interação entre estes poluentes de natureza iônica oposta com os diferentes adsorventes (MOFs), testes em que os poluentes se encontram misturados em solução também foram realizados. Com isso, uma melhor previsão da real capacidade de adsorção e seletividade dos diferentes materiais estudados pôde ser obtida. A quantidade padrão de cada adsorvente nos testes foi de 100mg.L^{-1} , a menos que especificado de forma diferente. Aliquotas foram obtidas em diferentes intervalos de tempo e centrifugadas por 10min a 3000rpm. O sobrenadante foi então transferido para cubetas de quartzo e examinado por espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-Vis) em um espectrômetro Shimadzu UV-2600 com uma resolução de 1nm. A absorbância de luz medida em 484nm e 664nm foi usada como referência para o AO7 e MB, respectivamente. A eficiência de remoção ($R - \%$) foi determinada da mesma forma como explicitado no capítulo 5, a partir da Eq. (5-4).

6.2. Resultados e Discussão

6.2.1. Caracterização

A Figura 6-1 mostra os padrões de difração obtidos para todas as amostras estudadas neste capítulo: MIL-125(H ou NH_2) e UiO-66(H ou NH_2)_Xeq H_2O . Pode-se observar que a inserção do grupo lateral amino ($-\text{NH}_2$) não gerou alteração na estrutura cristalina do material, mantendo os picos difratados nas mesmas posições. Assim como observado no capítulo anterior, a síntese das amostras com grupo amino UiO-66(NH_2)_Xeq teve um aumento da largura dos picos de difração, indicando uma diminuição do tamanho dos cristais, para maiores adições de H_2O (i.e. acima de 10eq. H_2O). Para quantidades menores (i.e até 10eq. H_2O), o tamanho dos cristais se mantêm com aproximadamente o mesmo tamanho (principalmente na faixa de 200-300nm), embora percam a morfologia octaédrica típica, observado apenas nas amostras sem adição de água (Figura 6-2a,b e Figura 5-3a). Como também observado no capítulo anterior, a adição de água provocou uma mudança na morfologia, gerando partículas de UiO-66 com aparência de placas irregulares (Figura 6-2c,d). Já as amostras MIL-125(H) e MIL-125(NH_2), representadas respectivamente nas figuras 6-2e,f e 6-2g,h apresentaram uma mistura morfológica entre

placas irregulares e cristais com a estrutura típica piramidal quadrada truncada, ou decaédrica^{190,191}, as quais foram identificadas com círculos tracejados. É possível observar que a MIL-125(H) apresenta cristais com tamanhos majoritariamente maiores que a versão aminada MIL-125(NH₂), com tamanhos entre a faixa de 100-300nm, enquanto esta apresenta cristais em uma faixa mais estreita em torno de 100nm.

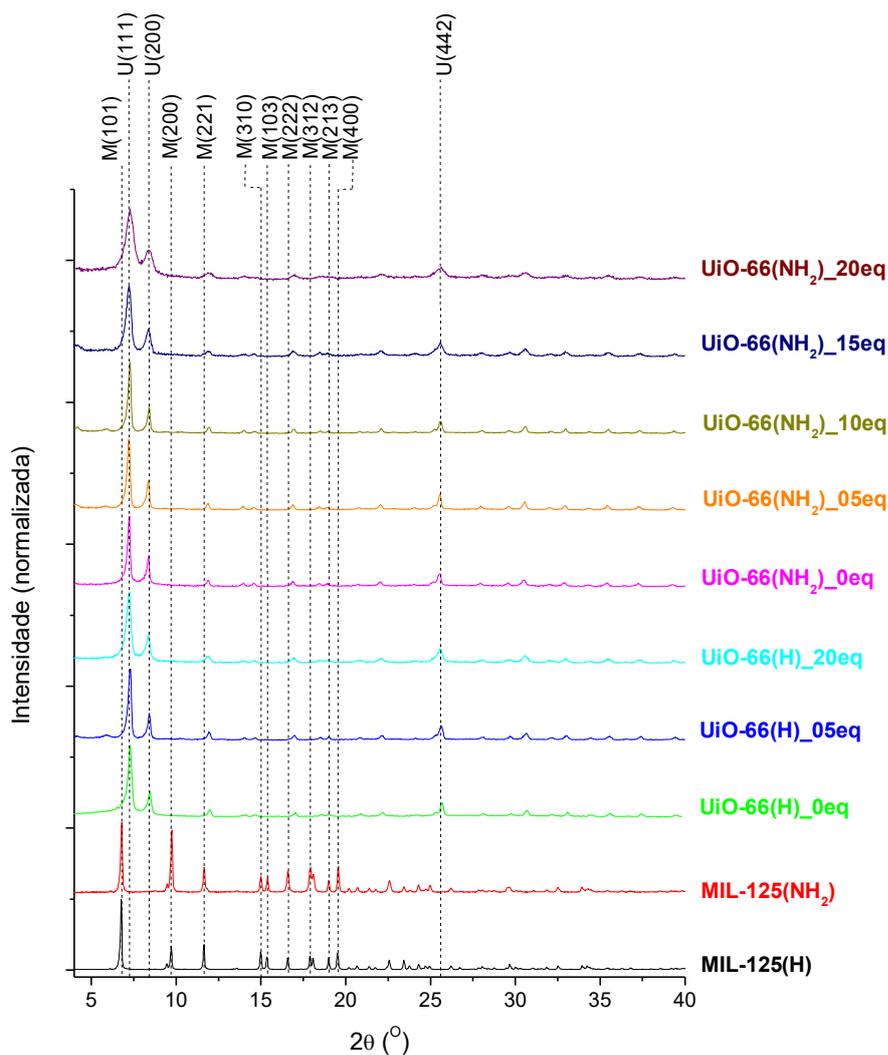


Figura 6-1: Padrões de difração DRX das MOFs UiO-66 e MIL-125 sintetizadas, com e sem grupo amino (-NH₂). Diferentes amostras UiO-66 foram obtidas variando-se a quantidade de H₂O (em equivalente molar). Os picos principais de cada estrutura foram indexados a partir de outros trabalho.^{178,192}

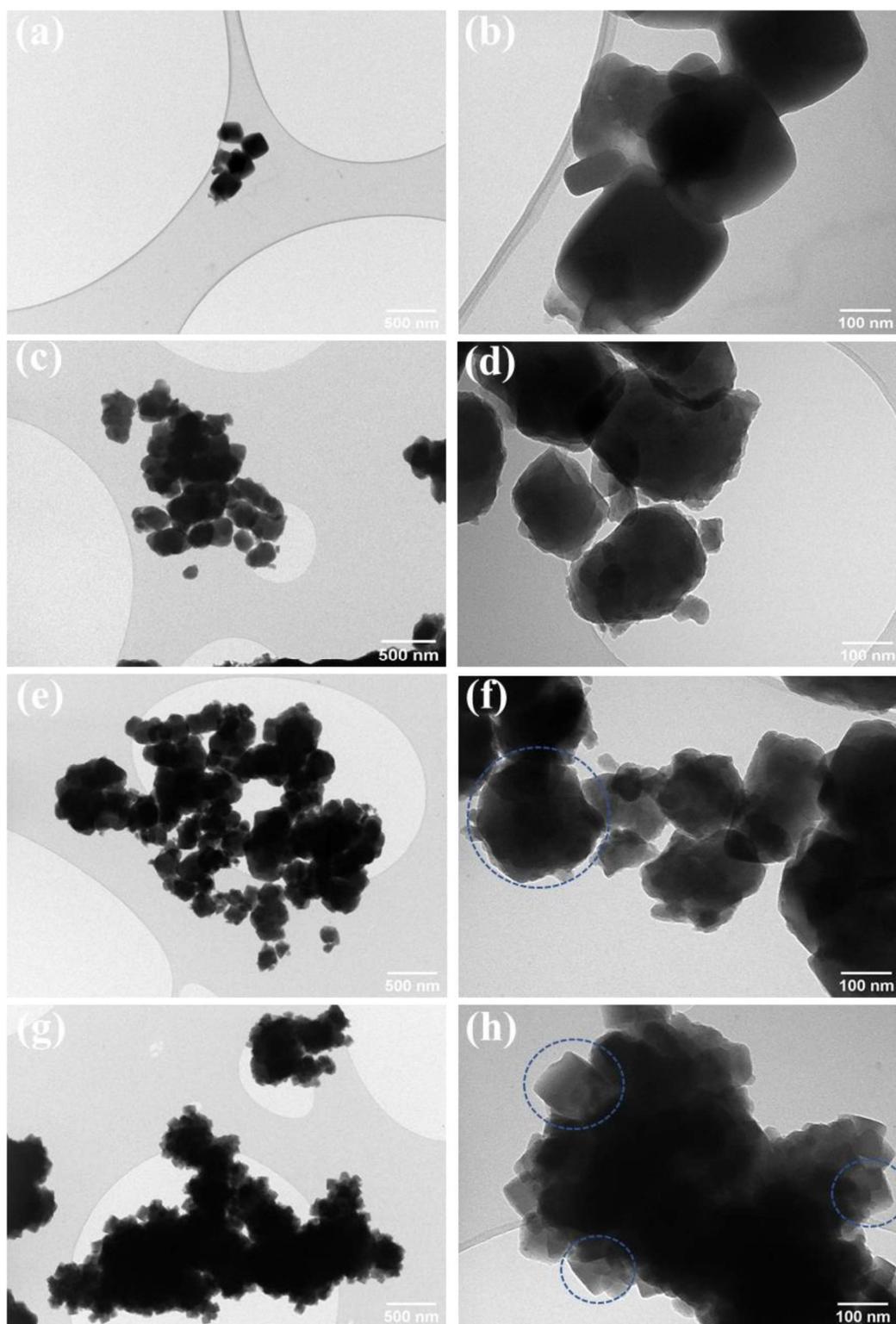


Figura 6-2: Micrografias eletrônica de transmissão MET das amostras $UiO-66(NH_2)_{0eq}$ (a-b), $UiO-66(NH_2)_{10eq}$ (c-d), $MIL-125(H)$ (e-f) e $MIL-125(NH_2)$ (g-h). A barra de escala das imagens à esquerda são de 500 nm, enquanto que as da direita são de 100nm.

A Figura 6-3 mostra as isotermas de sorção de N_2 (a), bem como distribuições de tamanho de poros empregando os modelos NLDFT e BJH em (b) e (c), das amostras da família MIL e UiO. Pode-se observar que, de modo geral, as amostras apresentam mesoporosidade desprezível, podendo ser consideradas tipicamente microporosas. A única amostra que apresentou um certo grau de mesoporosidade foi a que foi obtida utilizando maior quantidade de H_2O na síntese (i.e. 20eq), seguindo a mesma tendência do capítulo anterior para a versão não aminada da UiO-66. Entretanto, uma diferença notável pode ser percebida em relação à estrutura microporosa das diferentes amostras UiO-66(NH_2)_Xeq aqui obtidas. No capítulo anterior, a adição de H_2O gerou uma expansão na rede microporosa da UiO-66(H), de ambas as “gaiolas” tetraédricas quanto octaédricas típicas desta MOF, o que está de acordo com a presunção de formação de defeitos na estrutura. Agora, a adição de água na síntese da versão aminada UiO-66(NH_2) gerou uma diminuição dos poros tetraédricos e um aumento dos octaédricos. A princípio este raciocínio vai contra a hipótese anterior, já que deveria ser observado um aumento de ambos os poros. Entretanto, pode-se inferir que a diminuição de tais poros está associada ao crescimento concatenado de diferentes cristais, gerando partículas de cristais interconectados. Tal fenômeno é muito comum em MOFs devido à sua porosidade intrínseca, sobretudo em sínteses realizadas em um meio reacional mais concentrado como o utilizado neste capítulo^{193,194}. De fato, tal raciocínio está de acordo com as imagens obtidas, configurando cristais com formas irregulares, típico da interpenetração de múltiplos cristais. Tal fenômeno se encontra esquematizado na Figura 6-4. Para fins de comparação, a distribuição de poros da UiO-66(H)_05eq (amostra que apresentou a maior expansão dos poros no capítulo 5) foi também inserida. Pode-se observar que esta apresenta poros tetraédricos similares às da UiO-66(NH_2)_0eq, mas com poros octaédricos maiores.

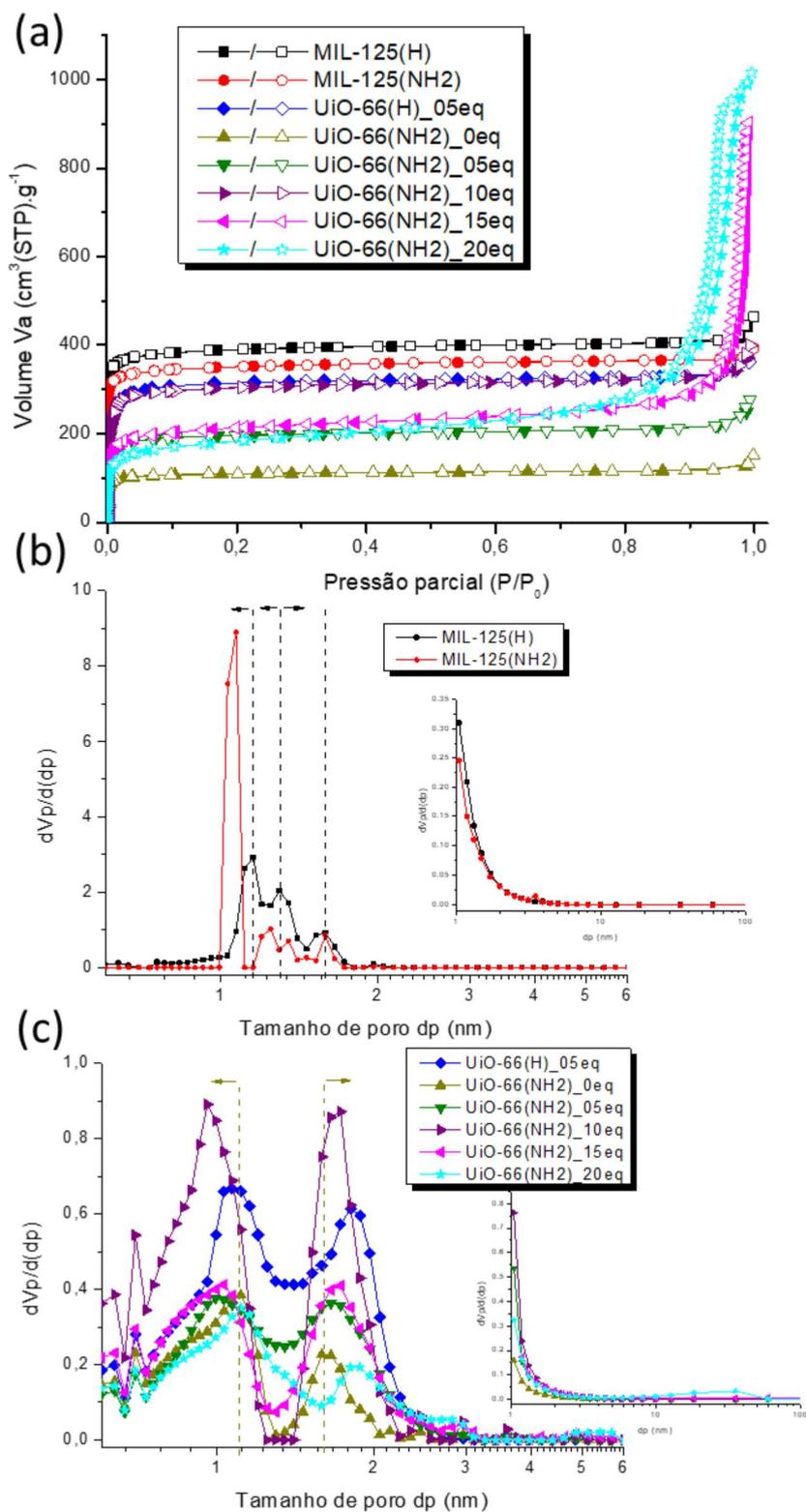


Figura 6-3: (a) isothermas de sorção de N_2 ; (b) e (c) mostram as distribuições de tamanho de poros NLDFT e BJH em detalhe, respectivamente das amostras MIL-125(X) e UiO-66(X)_Y. Os símbolos fechados e abertos presentes nas isothermas estão relacionados aos ramos de adsorção e dessorção, respectivamente.

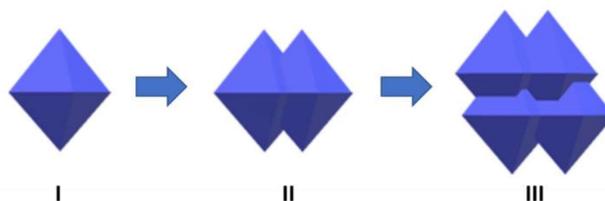


Figura 6-4: Esquemática do efeito de crescimento concatenado de diferentes cristais de MOF: I) representação de um cristal único; II) interpenetração de 2 e III) múltiplos cristais distintos mas de mesma estrutura

A Tabela 6-1 resume as características texturais obtidas a partir dos testes de sorção de N_2 . A partir dos valores calculados, pode-se observar que as áreas superficiais específicas da família MIL-125 são superiores às da família UiO-66, o que está de acordo com valores teóricos e experimentais encontrados na literatura^{14,15}. Outro fato a ser salientado é que as versões aminadas de cada família apresentam porosidade e áreas superficiais ligeiramente inferiores, o que pode ser explicado pelo volume ocupado pelo grupo amino ($-NH_2$). Pode ser também observado que apesar de uma ligeira diminuição dos poros tetraédricos como discutido acima, ainda assim houve um aumento significativo de porosidade e área superficial com adição de H_2O na síntese da família UiO-66(NH_2)_X. Assim, apesar da concatenação dos cristais tender a gerar uma diminuição nestas propriedades, a introdução de defeitos devido à presença de H_2O é capaz de compensar e até suprir este efeito, gerando materiais mais porosos.

As amostras foram também caracterizadas quanto à carga superficial por meio de medidas de potencial zeta em diferentes pHs (Figura 6-5). De modo geral, as amostras da família UiO-66 apresentaram ponto de carga zero PCZ superiores aos da família MIL-125, com exceção da amostra UiO-66(NH_2)_15eq. Tais valores estão de acordo com o encontrado na literatura, com valores próximos de 6 para a UiO-66 e abaixo de 5 para a MIL-125^{191,195,196}. Entretanto, pode-se observar que a adição de H_2O na síntese da UiO-66(NH_2) gerou partículas mais negativamente carregadas, deslocando a curva para a esquerda e diminuindo o valor de PZC, com um deslocamento máximo observado na amostra com 15 equivalente de H_2O . Assim, as amostras UiO-66(NH_2)_10 e 20eq apresentaram uma pequena diminuição do PZC para aproximadamente 5,5, enquanto a UiO-66(NH_2)_15eq apresentou uma redução mais significativa, para um valor próximo

de 4,5. Este comportamento não foi observado na síntese da UiO-66(H), cujo PCZ se manteve estável em torno de 6.

Tabela 6-1: Propriedades texturais avaliadas a partir da sorção de N_2 . V_{total} foi medido em $p/p_0 = 0,91$, correspondendo a poros de até 20nm.

Amostra	SSA ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{micro} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{total} ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Micro- porosidade (V_{micro}/V_{total})	Meso- porosidade (V_{meso}/V_{total})
MIL-125(H)	1569	0,59	0,04	0,63	0,94	0,06
MIL-125(NH ₂)	1411	0,53	0,04	0,57	0,93	0,07
UiO-66(H)_05eq	1280	0,48	0,04	0,52	0,92	0,08
UiO-66(NH ₂)_0eq	437	0,17	0,02	0,19	0,89	0,11
UiO-66(NH ₂)_05eq	797	0,29	0,04	0,33	0,88	0,12
UiO-66(NH ₂)_10eq	1240	0,46	0,05	0,51	0,90	0,10
UiO-66(NH ₂)_15eq	831	0,35	0,11	0,46	0,76	0,24
UiO-66(NH ₂)_20eq	679	0,27	0,34	0,61	0,44	0,56

Por fim, a Figura 6-6 contem as curvas obtidas nos ensaios termogravimétricos de algumas amostras selecionadas. Pode-se observar que as amostras MIL-125 (H e NH₂) apresentam 3 eventos de perda de massa facilmente identificáveis^{15,197}. O primeiro, entre 50-100°C, representa a remoção de água e possíveis solventes utilizados na síntese e na etapa de lavagem. O segundo, entre 350-400°C corresponde à remoção de grupos hidroxilas presentes no cluster metálico $Ti_8O_8(OH)_4$. O terceiro, por volta de 500°C, corresponde ao colapso estrutural da rede devido à queima do ligante. Eventos semelhantes de perda de massa também são observadas para MOFs da rede UiO-66, como discutido no capítulo 5. Pode-se observar que o processo de desidratação estrutural na UiO-66 ocorre a temperaturas tipicamente inferiores, entre 200 e 300°C, enquanto que o colapso estrutural ocorre a temperaturas ligeiramente superiores à MIL-125, em torno de 550°C. Pode-se observar ainda que as versões aminadas da UiO-66 apresentaram um quarto evento de perda de massa, em temperaturas intermediárias entre 400 e 450°C, o

que pode também estar relacionado à remoção de ligantes da estrutura. Este comportamento indica que a ligação coordenada ligante-cluster é mais instável na UiO-66(NH₂) quando comparada à UiO-66(H). Dessa maneira, as versões aminadas da UiO-66 apresentam menor estabilidade do que as versões não funcionalizadas. Este mesmo comportamento foi também observado em outros estudos^{198–200}.

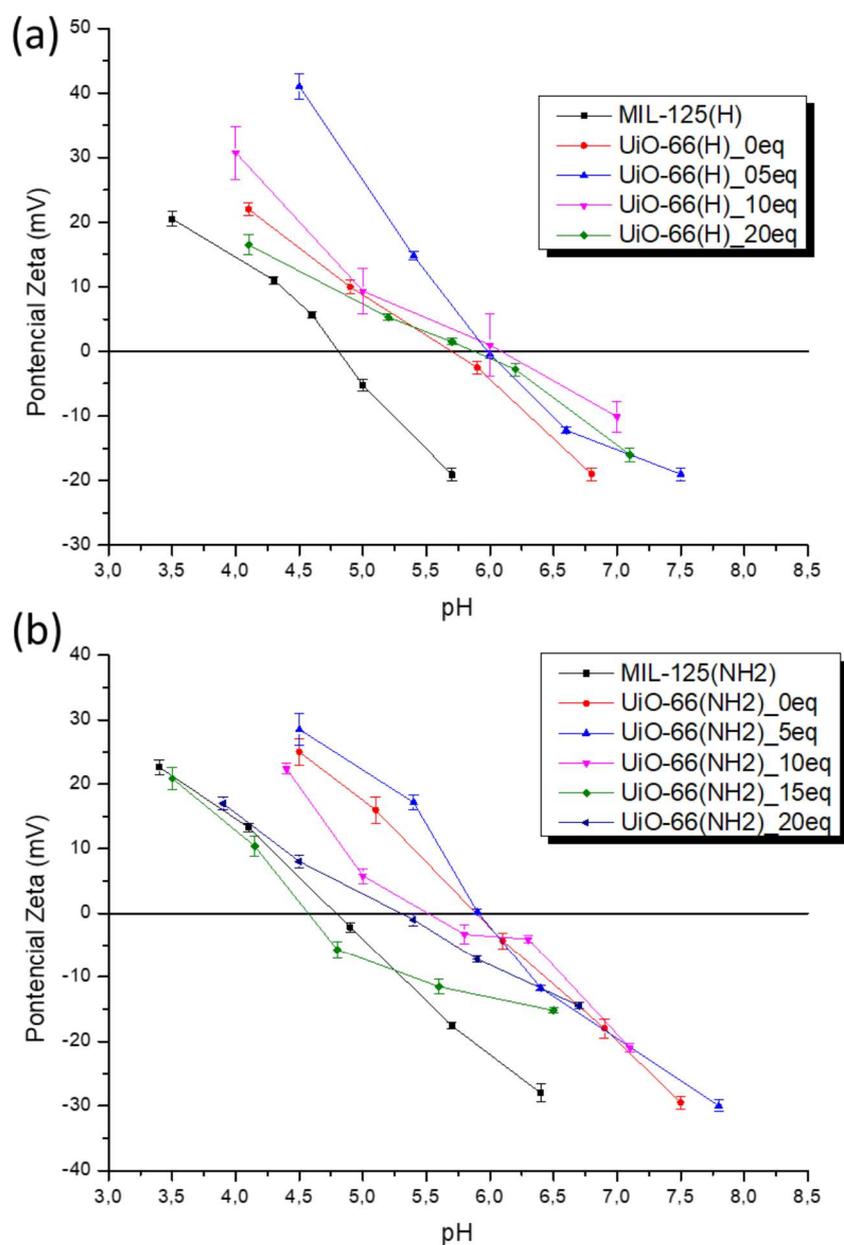


Figura 6-5: Potencial Zeta das MOFs MIL-125 e UiO-66, sem (a) e com (b) funcionalização (-NH₂).

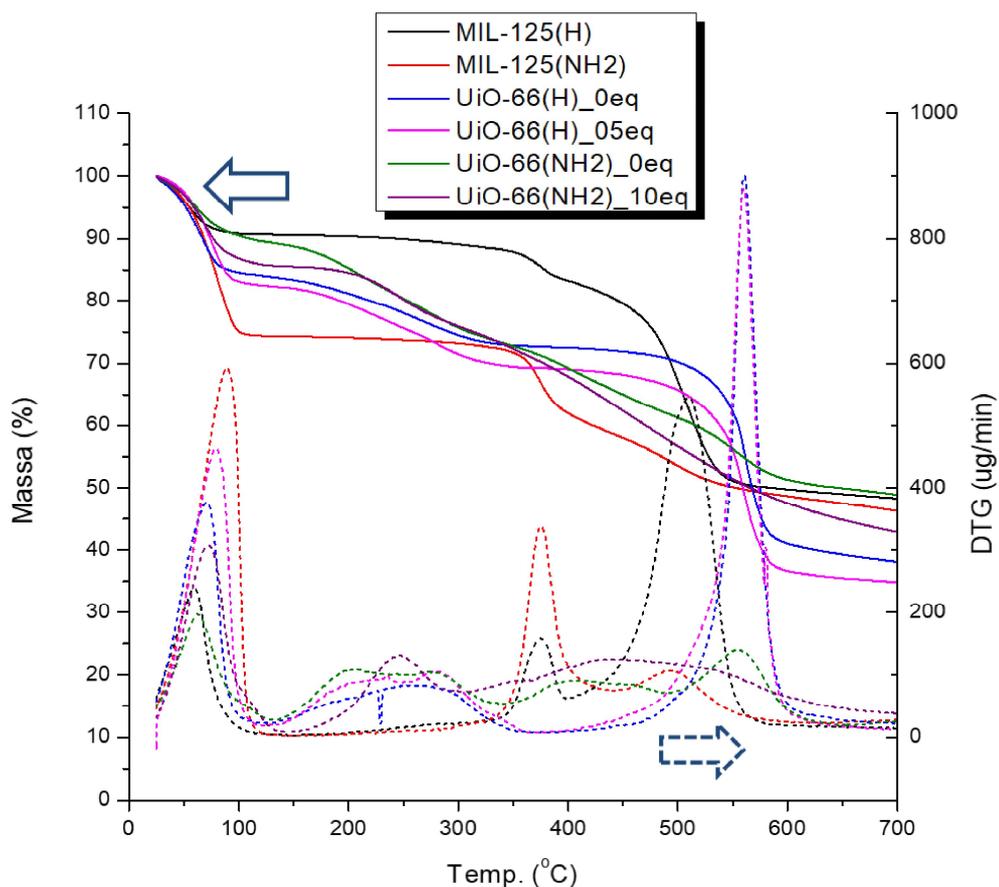


Figura 6-6: Termogravimetria TGA (esquada) e DTG (direita) de amostras selecionadas.

6.2.2. Adsorção ideal de espécies aniônicas e catiônicas

Inicialmente, avaliou-se a adsorção dos diferentes corantes AO7 (aniônico) e MB (catiônico) utilizando diferentes MOFs, UiO-66 e MIL-125 com e sem funcionalização com grupo amino, seguindo procedimento similar ao descrito no capítulo 5. A adição de H₂O foi novamente avaliada na síntese de UiO-66(NH₂) e comparada com a amostra otimizada obtida no capítulo 5, aqui denominada UiO-66(H)_05eq. As curvas de adsorção obtidas a partir de soluções contendo AO7 ou MB são mostradas na Figura 6-7. Em (a) foram utilizadas diferentes quantidades de MIL-125 já que a massa inicialmente utilizada de 100mg.L⁻¹ se mostrou muito elevada. Os cálculos cinéticos então obtidos estão descritos na Tabela 6-2, bem como a eficiência de remoção ao final dos 180 min. De modo geral, pode-se perceber que a família MIL-125 apresenta maior afinidade com

o poluente catiônico MB, enquanto que a família UiO-66 apresenta maior afinidade com o poluente aniônico AO7. Entretanto um comportamento contrário foi observado à medida que o volume de água na síntese de UiO-66(NH₂) foi aumentada.

De modo geral, a presença de grupo amino na estrutura das MOFs tem sido associada a uma maior eletronegatividade e afinidade com moléculas catiônicas como o azul de metileno, por meio de ligações de hidrogênio e dos pares de elétrons disponíveis no átomo de nitrogênio^{191,201}. Nesses estudos, uma maior adsorção do MB nas versões funcionalizadas da MIL-125 foi observada. Entretanto, tal comportamento não foi reproduzido com as amostras aqui sintetizadas, muito provavelmente devido à menor porosidade e presença de poros tipicamente menores na estrutura da MIL-125(NH₂) em relação à versão não aminada (Figura 6-3b). Já em relação às amostras UiO-66, foi de fato verificado uma maior afinidade do MB pelas versões aminadas, sobretudo com a diminuição do PCZ nas amostras sintetizadas com maiores quantidades de água, como discutido anteriormente. Essa relação se encontra esquematizada na Figura 6-8, onde fica claro a diferença de afinidade das diferentes versões por grupos aniônicos e catiônicos. Além do grupo amino funcionar como sítios específicos de adsorção do MB, auxilia também a interação eletrostática uma vez que produz uma superfície mais negativamente carregada em sínteses com maiores adições de água, potencializando a adsorção de espécies catiônicas. A versão não aminada apresenta um mínimo de adsorção de MB com 5 equivalentes de H₂O, coincidindo com um máximo para o AO7. Tais observações estão de acordo com a intensidade do potencial zeta medido para estas amostras, sendo muito mais positivo para a UiO-66(H)_05eq quando comparada às demais (Figura 6-5). Assim, juntamente com a sua área superficial específica mais elevada, pode-se explicar a maior tendência de interagir com espécies aniônicas e repelir catiônicas, contribuindo para uma maior seletividade. Já em relação às amostras UiO-66 funcionalizadas, a que apresentou melhor seletividade foi a UiO-66(NH₂)_10eq (Remoção AO7/MB = 2,2), embora muito aquém da seletividade observada com a UiO-66(H)_05eq (Remoção AO7/MB = 10,7). Tais amostras, juntamente com as MIL-125(H e NH₂), foram posteriormente comparadas em testes com uma mistura de tais contaminantes para avaliar a interferência mútua no processo de adsorção e, assim, avaliar a seletividade real destas diferentes MOFs quando em mistura com moléculas de cargas opostas.

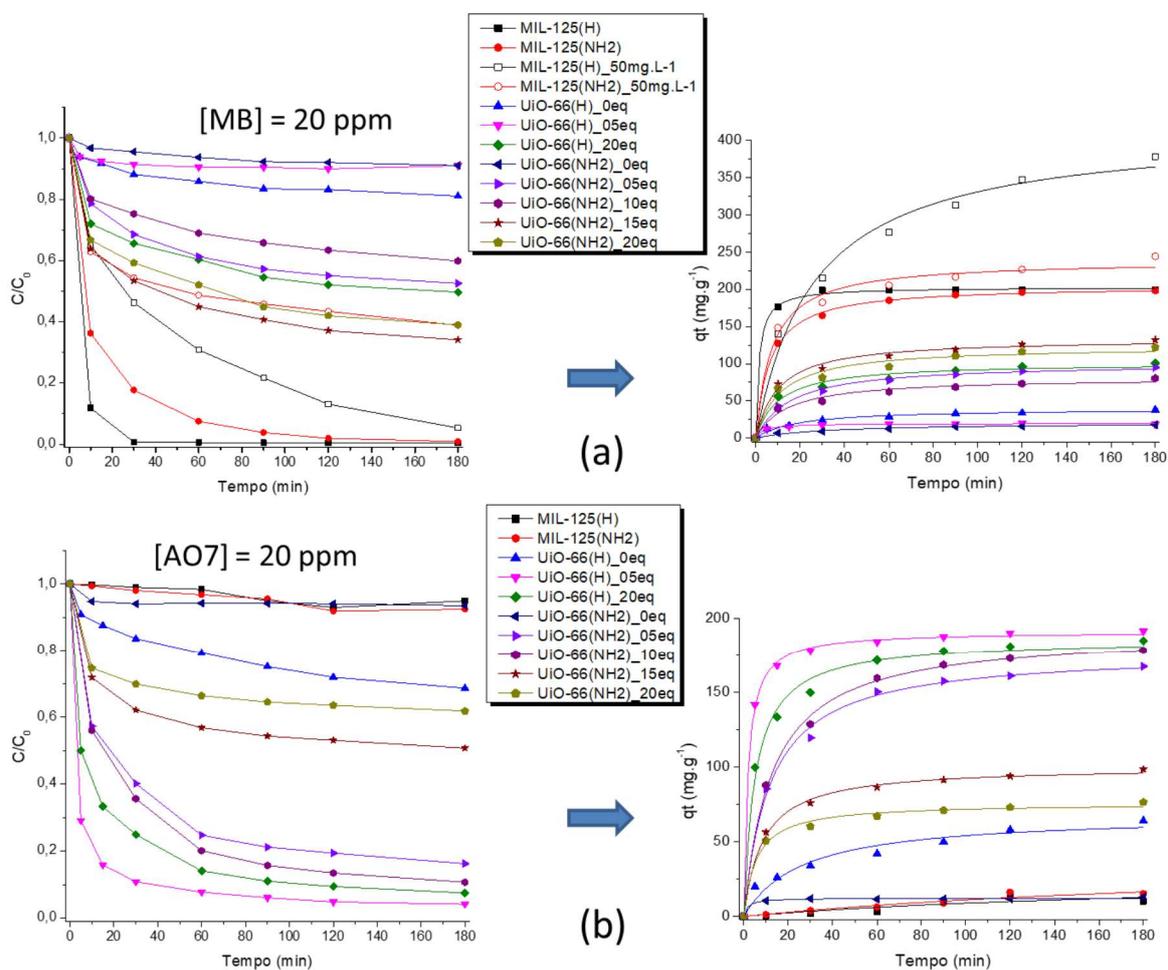


Figura 6-7: Performance de adsorção das diferentes MOFs sintetizadas em a) solução de corante catiônico MB com $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente e b) corante aniônico AO7 com $100\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de adsorvente. Os símbolos abertos em (a) correspondem a testes com a metade de adsorvente ($50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

Tabela 6-2: Resumo da cinética de adsorção de AO7 e MB para estruturas semelhantes a MIL-125 e UiO-66, com eficiência de remoção medida em 180min.

Adsorvente	Poluente	$k_2 \times 10^{-3}$ ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	R^2	Eficiência de Remoção (%)
MIL-125(H)	AO7	0,18	27,1	0,76	5
MIL-125(H)	MB	3,54	202,8	0,999	100
MIL-125(H)_50mg.L ⁻¹	MB	0,09	417,0	0,986	95
MIL-125(NH ₂)	AO7	0,09	41,6	0,915	8
MIL-125(NH ₂)	MB	0,77	204,9	0,999	99
MIL-125(NH ₂)_50mg.L ⁻¹	MB	0,59	238,9	0,986	61
UiO-66(H)_0eq	AO7	0,56	68,3	0,944	43
UiO-66(H)_0eq	MB	1,37	39,5	0,974	19
UiO-66(H)_5eq	AO7	2,85	191,5	0,999	96
UiO-66(H)_5eq	MB	15,2	19,6	0,987	9
UiO-66(H)_20eq	AO7	1,06	186,1	0,992	92
UiO-66(H)_20eq	MB	0,95	101,2	0,973	50
UiO-66(NH ₂)_0eq	AO7	48,3	12,2	0,988	6
UiO-66(NH ₂)_0eq	MB	1,50	20,5	0,977	9
UiO-66(NH ₂)_5eq	AO7	0,47	177,5	0,996	84
UiO-66(NH ₂)_5eq	MB	0,63	100,9	0,994	47
UiO-66(NH ₂)_10eq	AO7	0,42	191,0	0,998	89
UiO-66(NH ₂)_10eq	MB	0,86	81,2	0,970	40
UiO-66(NH ₂)_15eq	AO7	1,17	100,5	0,997	49
UiO-66(NH ₂)_15eq	MB	0,74	133,7	0,987	66
UiO-66(NH ₂)_20eq	AO7	2,37	75,7	0,991	38
UiO-66(NH ₂)_20eq	MB	0,73	123,3	0,972	61

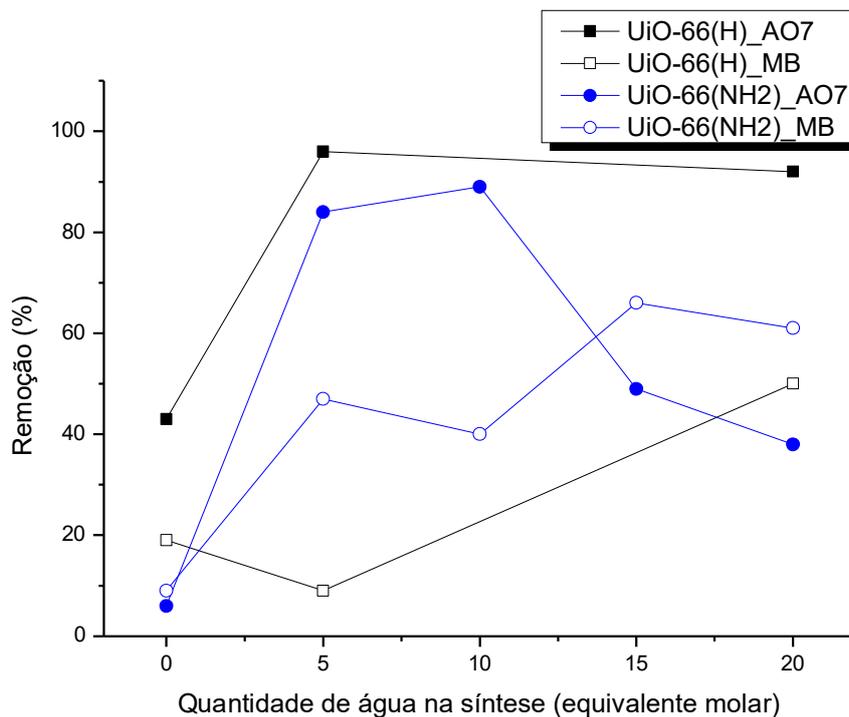


Figura 6-8: Capacidade de remoção de AO7 e MB das diferentes versões UiO-66 sintetizadas, com e sem grupo amino, com diferentes quantidades de H₂O utilizado na síntese. Os valores são referentes ao final do teste (180min) utilizando 20mg.L⁻¹ dos corantes e 100mg.L⁻¹ dos diferentes adsorventes.

6.2.3. Adsorção concorrente de espécies aniônicas e catiônicas

Nesta seção, representantes de cada uma das diferentes classes de MOFs sintetizadas foram utilizadas em testes de adsorção, nos quais foi empregada uma mistura de AO7 e MB com concentração de 20mg.L⁻¹ cada. A Figura 6-9 mostra a diferença do espectro de absorvância da mistura destes dois poluentes comparado a soluções puras destes contaminantes. Pode-se claramente observar que a mistura a 20mg.L⁻¹ (de cada contaminante) produz uma solução com coloração verde-musgo, cujo espectro de absorvância não corresponde exatamente à soma dos espectros destes dois poluentes quando separados. Tal mudança é mais significativa na região de absorvância do MB, entre 550 e 700nm. Embora não tenha sido encontrado na literatura alguma referência em relação à interação do MB com outras moléculas semelhantes ao AO7, estudos sobre a interação entre as próprias moléculas de MB^{202,203} ajudam a entender o possível mecanismo associado a tal evento (Figura 6-10).

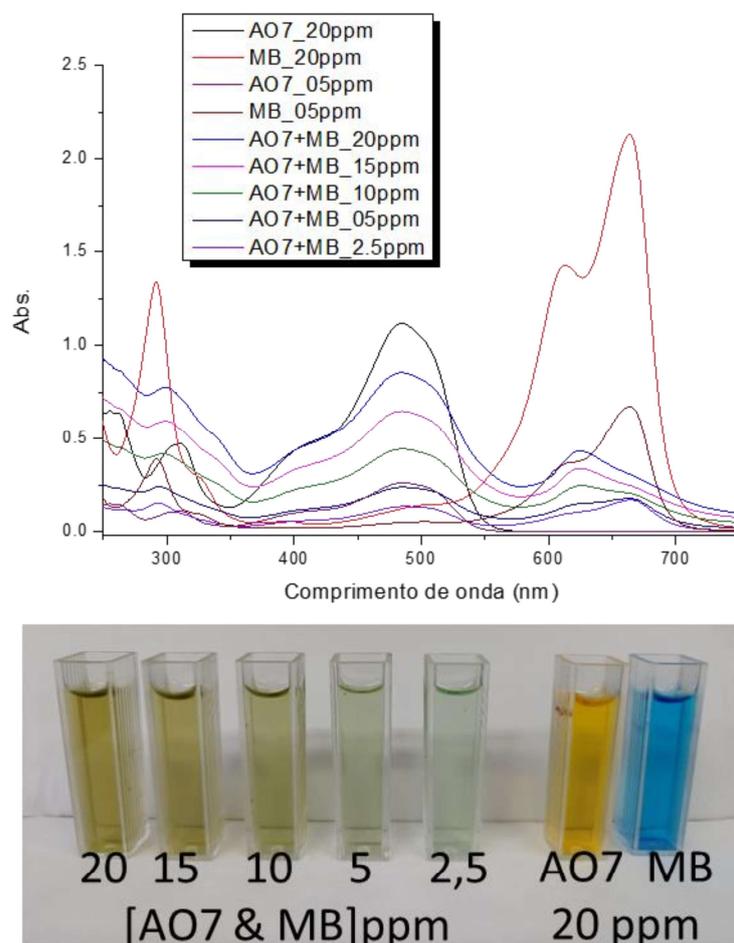


Figura 6-9: Varredura de soluções contendo uma mistura de AO7 e MB em diferentes concentrações, mantendo concentrações equimolares de cada um dos poluentes. Para fins de comparações, soluções contendo apenas AO7 ou MB também foram representadas.

Pode-se observar que a molécula MB pode na verdade ter duas configurações eletrônicas distintas em ressonância: (I) com carga positiva localizada no grupo cromóforo, representado pelo sistema conjugado N-S do anel central; (II) com carga positiva em um dos grupos auxocromos, representado pelas aminas terminais. Por meio de cálculos termodinâmicos, pode-se inferir que II é a forma mais presente à temperatura ambiente. O mesômero I se torna termodinamicamente favorável apenas em temperaturas superiores a 338K (ou 65°C), enquanto a formação de dímeros é termodinamicamente favorável para temperaturas inferiores a 794K (ou 521°C). Dessa forma, é esperado a ocorrência de dímeros com estrutura de ressonância do mesômero II. Além disso, a ocorrência de

tetrâmeros também pode ser observada, como mostrado em B e C, sobretudo para concentrações mais elevadas (C-direita). Como esperado, a formação de ambos aglomerados é desfavorecida com o aumento da temperatura, sobretudo os tetrâmeros. Em temperaturas próximas à ambiente e concentrações medianas (e.g. 20mg.L⁻¹), entretanto, é esperado uma mistura entre as diferentes configurações, com uma significativa parcela de dímeros e tetrâmeros.

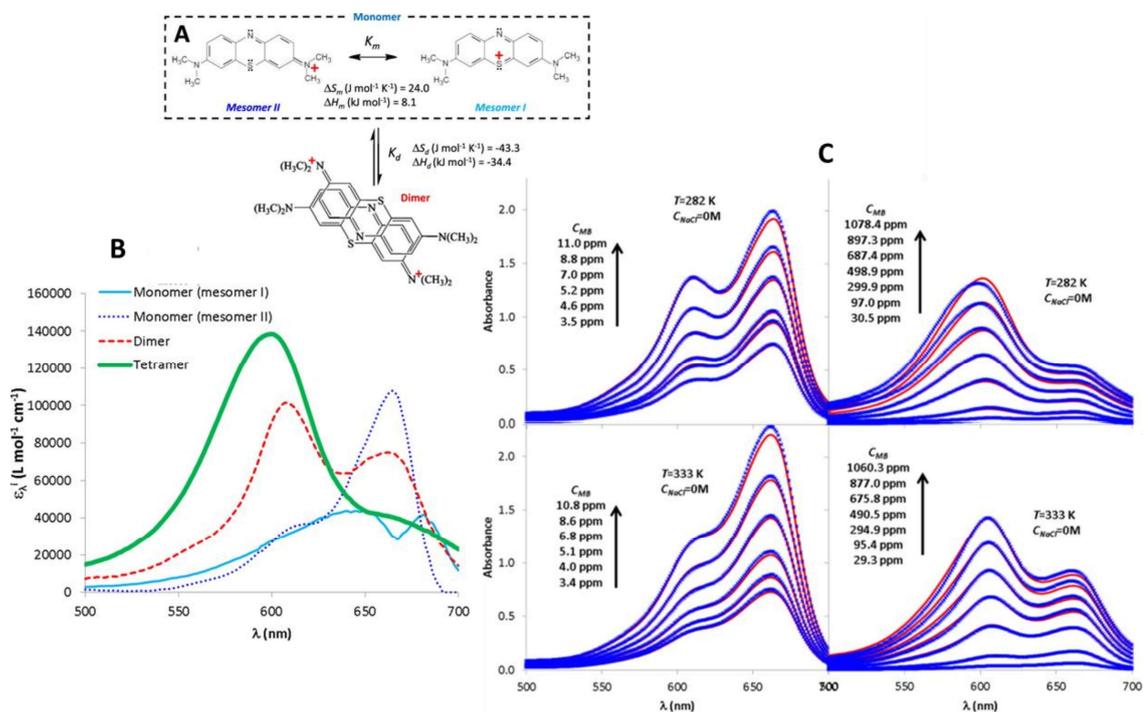


Figura 6-10: Resumo dos resultados obtidos por Pérez e Marbán (2020)²⁰². (A) Ressonância entre as diferentes formas do MB, bem como a formação de dímeros, baseados em dados termodinâmicos. (B) Espectro de absorção esperado para as diferentes estruturas do MB como monômeros e como aglomerados. (C) Curvas de absorbância experimentais (cruz azul) e calculadas (linha vermelha) para as soluções preparadas em diferentes concentrações de MB e temperaturas.

Com relação ao efeito observado nos testes representados na Figura 6-9, acredita-se que a presença do AO7 pode ter induzido a formação de aglomerados híbridos MB/AO7 por meio de interações eletrostáticas e π - π entre os grupos benzênicos, gerando aglomerados semelhantes aos dímeros e tetrâmeros descritos anteriormente. O formato da curva de absorção entre 550-700nm para a mistura (AO7&MB)_{20mg.L⁻¹} está de acordo com essa suposição. À medida que a concentração de ambos os poluentes diminui, a absorção nesta faixa de comprimento de onda passa a ser mais próxima à do monômero de MB, com pico principal em torno de 664nm, embora ainda com menor intensidade. Já a região

típica correspondente ao do AO7 tem comportamento mais próximo ao ideal, indicando que o grupo cromóforo azo do AO7 ($R-N=N-R'$) tem pouca participação na formação dos aglomerados.

Dessa maneira, devido à dificuldade de correlacionar a influência da concentração dos diferentes poluentes com a absorvância medida, diversas curvas de absorvância foram obtidas a partir de misturas com diferentes concentrações de AO7 e MB entre 0 e 20mg.L^{-1} e utilizadas como referência (em anexo). As Figura 6-11 a 6-14 mostram as medidas de absorvância dos testes com as amostras que mostraram melhores desempenhos na remoção dos contaminantes AO7 e MB (seção 6.2.2). É mostrado também a comparação da curva obtida em 180min com a curva mais próxima obtida com concentrações conhecidas de AO7 e MB, a partir da qual foi feito um ajuste para calcular as concentrações aproximadas dos diferentes poluentes ao final do teste de adsorção (b). Os valores assim calculados encontram-se compilados na Figura 6-15.

Como visto na seção 6.2.2, a família MIL apresentou adsorção preferencial pelo catiônico MB e a família UiO pelo aniônico AO7. Em solução com mistura destes contaminantes, ambos mantiveram taxas de remoção semelhantes aos observados anteriormente em relação ao contaminante com maior afinidade (ideal x mistura – Figura 6-15). Desta forma, pode-se concluir que a presença de um segundo contaminante de carga oposta teve pouca influência no mecanismo de adsorção da espécie com maior afinidade pelo adsorvente em questão (MB para a família MIL e AO7 para a família UiO). Já em relação ao poluente com menor afinidade, algumas diferenças foram observadas quando em solução contendo a mistura (AO7&MB) $_20\text{mg.L}^{-1}$. Enquanto a família MIL continuou rejeitando praticamente todo o aniônico AO7, a família UiO apresentou um aumento considerável na adsorção do catiônico MB. Isso sugere, a principio, uma diferença fundamental no mecanismo de adsorção destas duas famílias de MOF. De fato, como visto no capítulo 5, a adsorção do AO7 na UiO-66 é governada principalmente por atrações eletrostáticas e interações mais específicas do grupo sulfônico presente no AO7 com o núcleo metálico $Zr_6O_4(OH)_4$ da UiO-66. Dessa forma, o restante da molécula, dominada por grupos benzênicos, está livre para interagir com outras moléculas orgânicas como o MB por meio de interações do tipo empilhamento π - π . Assim, os aglomerados

AO7/MB previamente existentes em solução podem ser mantidos e adsorvidos na estrutura da UiO-66, por meio de tais grupos sulfônicos. Já a adsorção do MB na família MIL-125 é governada pela interação com o ligante orgânico (BDC) por meio de interações eletrostáticas e do tipo π - π ¹⁹¹. Por esse motivo, os aglomerados orgânicos AO7/MB previamente presentes na solução são possivelmente rompidos, já que tais moléculas estão conectadas por meio de interações de mesma natureza. Na verdade, os resultados obtidos sugerem que a interação MB/BDC é termodinamicamente mais favorável do que MB/AO7, já que não houve mudança significativa na capacidade de adsorção das MIL-125 quando os poluentes se encontram como mistura. Pode-se concluir, portanto, que a seletividade real da família UiO-66 é inferior quando comparado ao que seria a seletividade ideal, devido ao carreamento do catiônico MB previamente ligado ao AO7. Já a seletividade real da família MIL-125 é muito próxima da ideal, já que os aglomerados AO7/MB previamente formados são quebrados no momento em que o MB passa a interagir com os sítios de adsorção na MIL-125. Estes resultados ajudam a prever o comportamento destes dois exemplares de MOF quando utilizados em sistemas em que o principal objetivo é a remoção seletiva de diferentes compostos, sobretudo quando tais compostos apresentam uma certa tendência de interagirem entre si.

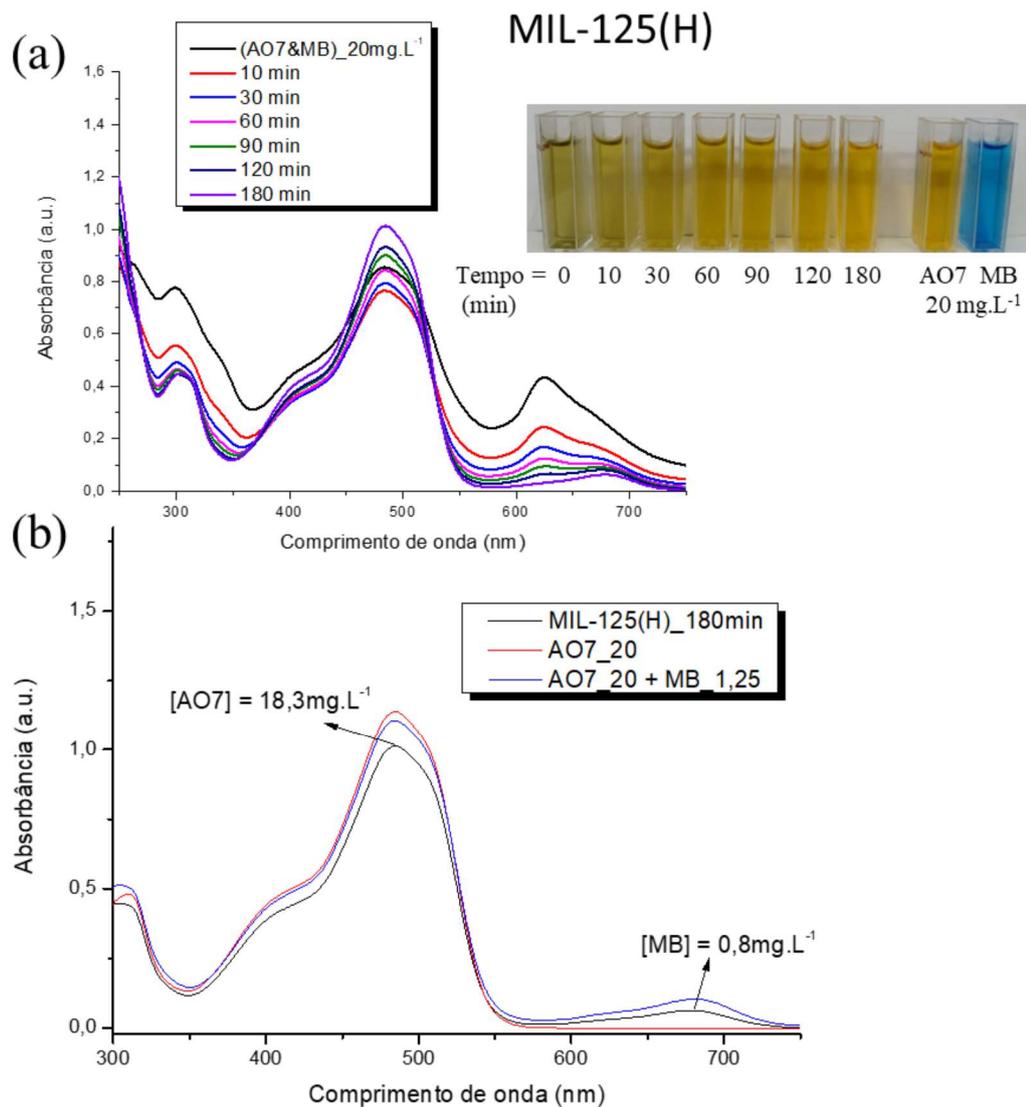


Figura 6-11: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da MIL-125(H) 50mg.L⁻¹ em mistura 20mg.L⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.

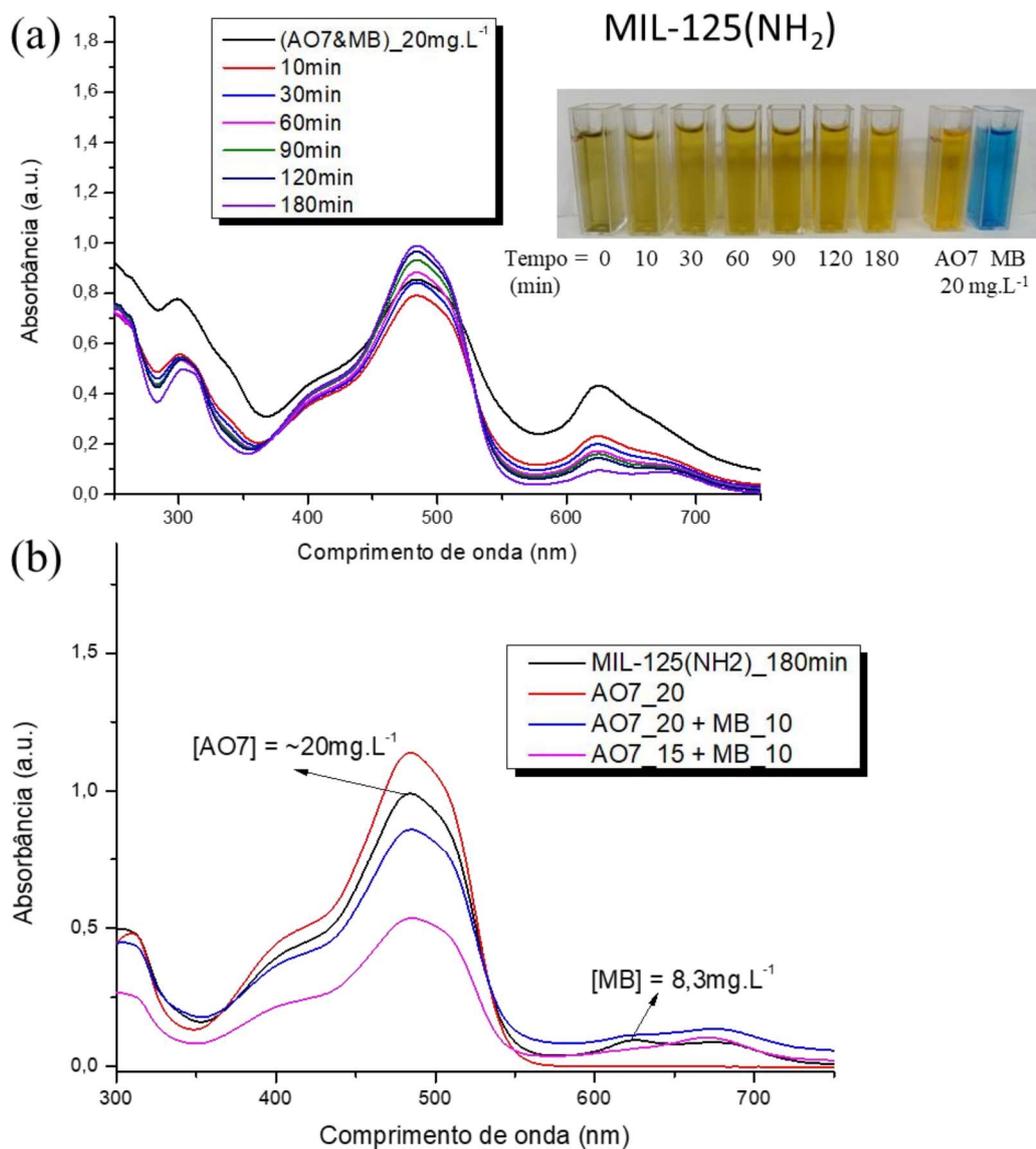


Figura 6-12: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da MIL-125(NH₂) 50mg.L⁻¹ em mistura 20mg.L⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.

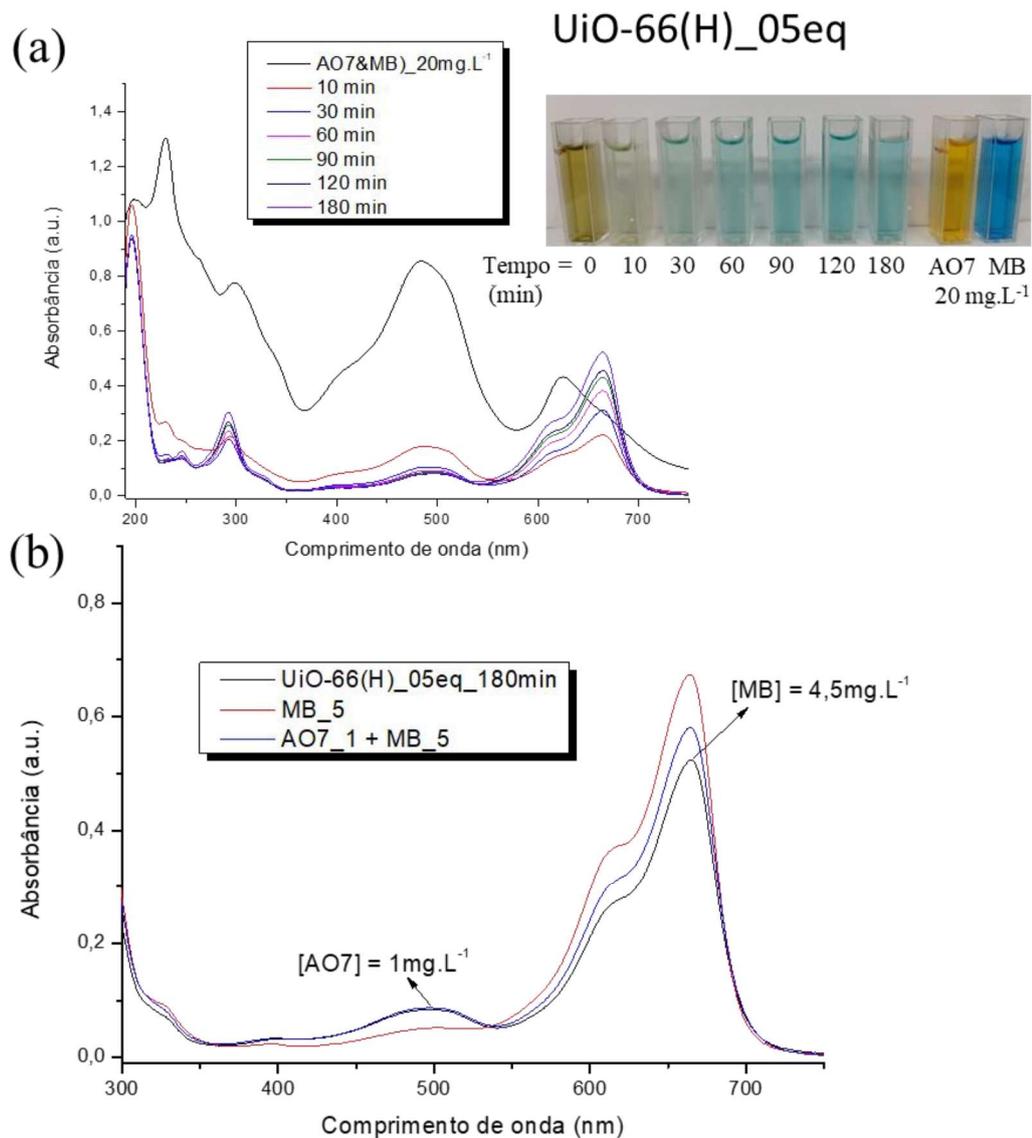


Figura 6-13: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da UiO-66(H)_05eq 100mg.L⁻¹ em mistura 20mg.L⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.

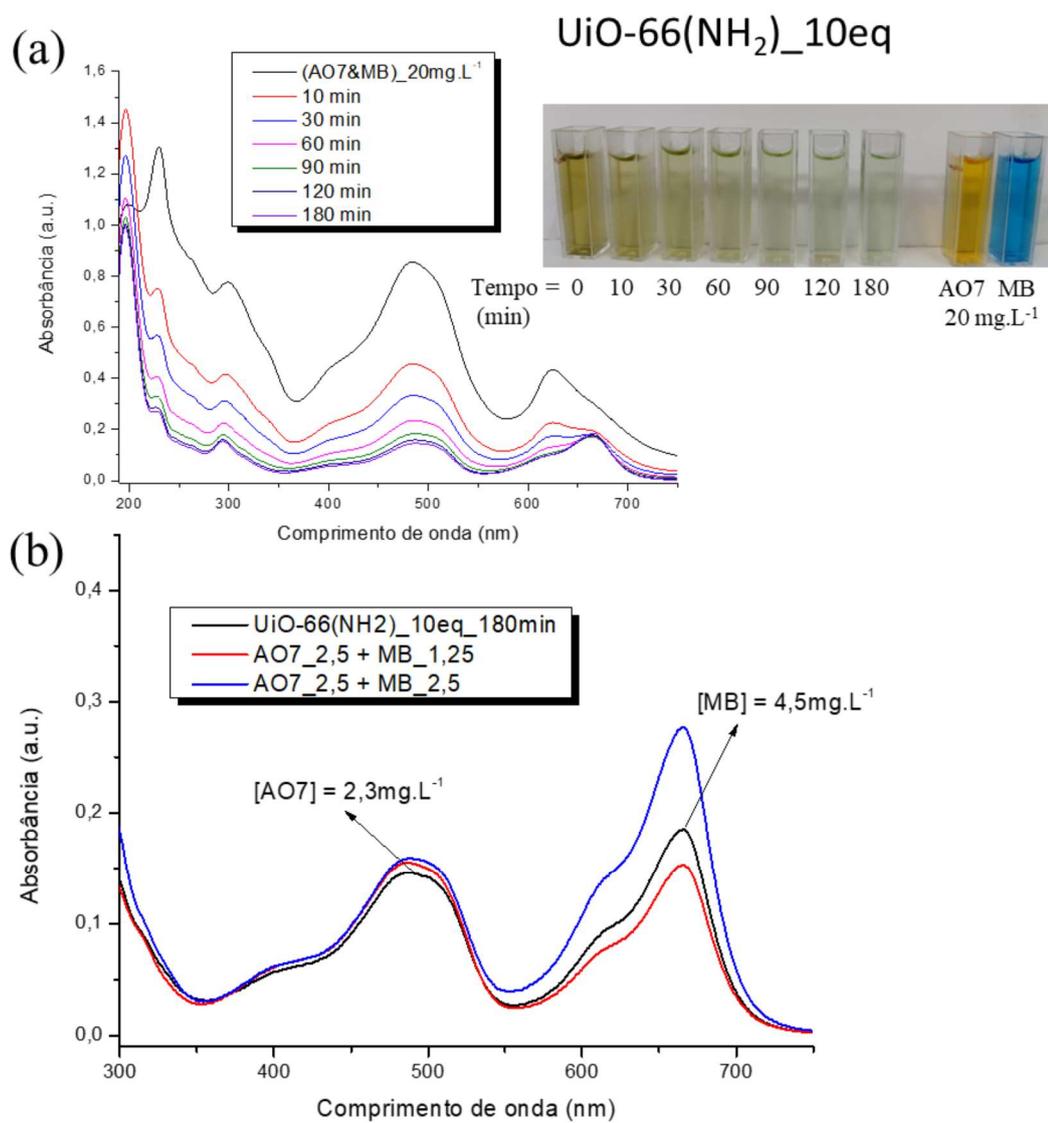


Figura 6-14: (a) Espectro de absorção em diferentes intervalos de tempo – teste de adsorção da UiO-66(NH₂)₁₀eq 100mg.L⁻¹ em mistura 20mg.L⁻¹ (AO7&MB). (b) Cálculo da concentração dos diferentes corantes na mistura, ao final do teste, por meio de interpolação.

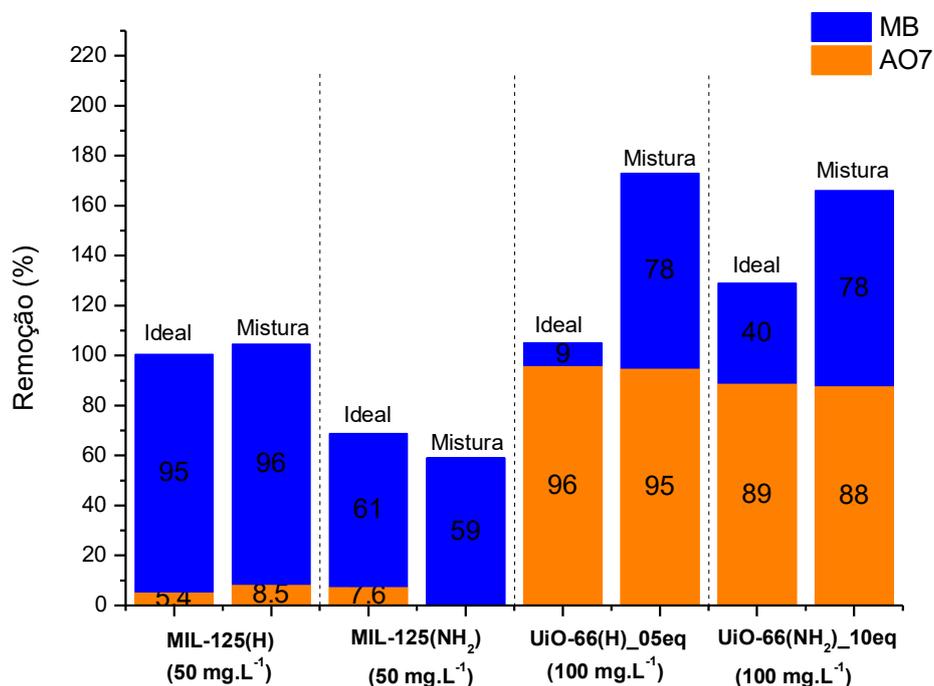


Figura 6-15: Comparação entre a performance de remoção dos poluentes AO7 e MB utilizando diferentes amostras e em diferentes condições. Ideal corresponde às capacidades de remoção utilizando separadamente soluções de AO7 ou MB (seção 6.2.2). Mistura corresponde às capacidades de remoção utilizando a solução resultante da mistura de 20mg.L⁻¹ AO7 com 20mg.L⁻¹ MB (AO7&MB)_20mg.L⁻¹.

6.2.4. Testes de estabilidade

Testes de estabilidade química foram realizados nas amostras que mostraram os melhores desempenhos de cada série de amostras (Figura 6-16). Pode-se observar que as UiO-66 apresentaram grande estabilidade em água, mesmo quando secas a 100°C a partir de suspensão em água (Figura 6-16a), tanto para a versão não funcionalizada quanto funcionalizada (-NH₂). Já as MIL-125 apresentaram estabilidade bastante inferior (Figura 6-16b), principalmente a versão não aminada MIL-125(H) que apresentou um total colapso da sua forma cristalina original. As figuras à esquerda correspondem aos difratogramas sem qualquer tratamento, enquanto que os da direita foram normalizados para melhor identificação da nova composição cristalina, sendo formado por uma mistura de ácido tereftálico cristalino, TiO₂ nanocristalino e possivelmente fase amorfa. Acredita-se que a quebra estrutural se inicie logo no início da adição do material à água, momento no qual é produzida uma perceptível crepitação. A maior estabilidade da UiO-66 em

comparação à MIL-125 pode ser explicada pelo fato do Ti ter maior eletronegatividade do que o Zr, além de ter menor número de coordenação com espécies de O vizinhas (6 vs. 8 para o Zr). Com isso, o ataque de espécies nucleofílicas ocorre de forma mais facilitada nos núcleos metálicos da MIL-125, mesmo tais núcleos terem o mesmo número de coordenação com os ligantes orgânicos que a UiO-66 (NC = 12). Este raciocínio encontra respaldo na reatividade de alcóxidos envolvendo metais tetravalentes como o Ti e Zr²⁰⁴. Além disso, como retratado na Figura 6-17, a estrutura mais aberta da SBU correspondente à MIL-125 certamente contribui para um acesso mais fácil de espécies reativas. Já a versão aminada MIL-125(NH₂) parece manter a sua estrutura cristalina, assim como as demais estruturas da família UiO-66. Essa diferença de estabilidade em água entre as versões aminadas e não aminadas da MIL-125, bem como em outras MOFs, foi relatada de forma similar na literatura^{149,201}. A maior estabilidade das estruturas com grupo amino foi creditada a uma interação intramolecular do tipo ligação de hidrogênio entre o H do grupo amino e o O do carboxilato ligado ao núcleo metálico. O processo de adsorção tanto na família UiO-66 quanto na família MIL-125 parece ter pouca influência na estabilidade estrutural das MOFs, sendo que as pequenas variações observadas, sobretudo em relação à MIL, devem-se principalmente à instabilidade em água, não ao processo de adsorção em si. Nestes testes, as amostras foram lavadas com EtOH e só depois secas a 100°C. Assim, o processo de secagem a 100°C a partir da suspensão aquosa parece ser muito mais agressivo à estabilidade da MIL-125(H).

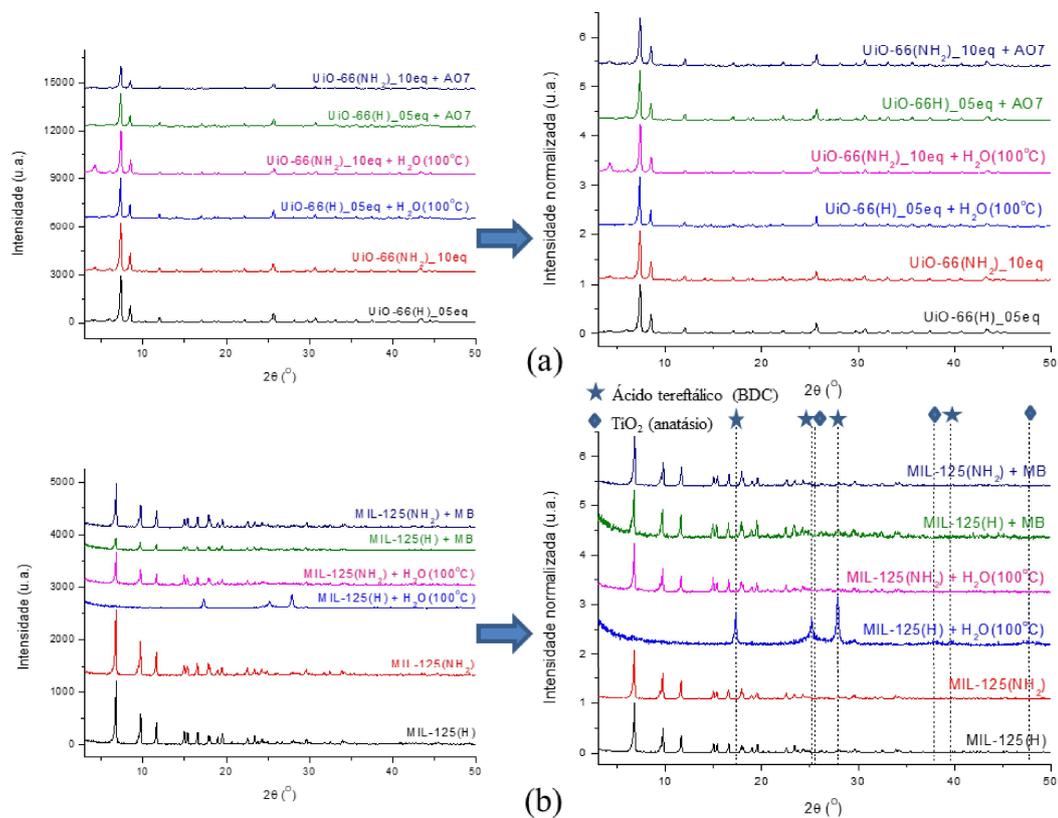


Figura 6-16: Teste de estabilidade das diferentes MOFs em água por 24h (secagem a 100 °C) e após adsorção de MB ou A07 lavadas com EtOH. (a) amostras com rede UiO-66 e (b) amostras com rede MIL-125.

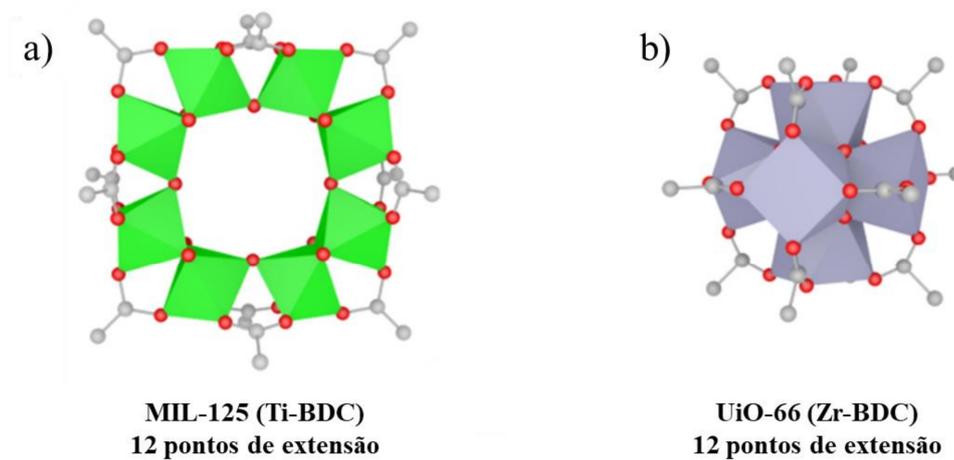


Figura 6-17: Comparação entre as SBUs da redes metalorgânicas MIL-125 (a) e UiO-66 (b).

6.3. Conclusão

Neste capítulo, foi possível confirmar que, como visto no capítulo anterior para a UiO-66(H), o tamanho e morfologia dos cristais da UiO-66(NH₂), bem como a sua estrutura de poros, podem ser ajustados a partir da adição de água ao meio reacional, de tal maneira que seja possível um controle do nível de defeitos na estrutura. Com isso, a sua performance de adsorção pôde ser efetivamente aumentada, com um máximo obtido quando adicionado o correspondente a uma fração molar H₂O/Zr de 10 equivalentes. Entretanto, diferentemente do observado no capítulo 5 com a versão não aminada da UiO-66, a possível presença do grupo amino gerou materiais com cargas mais negativas quando maiores quantidades de água foram adicionadas à síntese. Como consequência, o material passou a adsorver também uma maior quantidade do catiônico azul de metileno (MB) devido às interações eletrostáticas favorecidas, fazendo com que não houvesse um aumento tão significativo da razão entre as capacidades de adsorção AO7⁻/MB⁺. O mecanismo de adsorção dos diferentes corantes mostrou-se fundamentalmente diferente. Enquanto o AO7 coordena de forma mais específica com os núcleos metálicos, o MB interage de forma mais deslocalizada com os ligantes, em ambas as famílias de MOF UiO-66 e MIL-125. Esta última, diferentemente da família UiO-66, apresentou afinidade muito superior ao MB, o que pode ser explicado pelo seu ponto de carga zero (PCZ) tipicamente mais baixo, fazendo com que o material esteja negativamente carregado na faixa de pH utilizado nos testes (≈ 5). Além disso, apresentou uma capacidade de adsorção também superior quando comparado à UiO-66, o que está de acordo com a sua maior densidade de sítios ativos para adsorção devido à sua maior área superficial específica. Por fim, os materiais foram testados em relação à sua estabilidade. Ficou evidente a alta instabilidade da MIL-125(H) em água, enquanto que as demais estruturas UiO-66(H), UiO-66(NH₂) e MIL-125(NH₂) apresentaram elevada estabilidade, mesmo quando secas a 100°C a partir de suspensão aquosa. Foi proposto que a maior estabilidade da família UiO-66 está relacionada à menor eletronegatividade do metal, ao maior número de coordenação do Zr⁴⁺ e pela SBU gerada ser mais compacta. Já na família MIL-125, o grupo amino é provavelmente o responsável por uma maior estabilidade à rede devido a formação de interações intramoleculares do tipo ligação de hidrogênio.

7. Propriedades Fotocatalíticas da UiO-66 e Compósitos com TiO₂

Neste capítulo foi estudada a formação de compósitos TiO₂@UiO-66 a partir da correspondente síntese otimizada da UiO-66(H) e UiO-66(NH₂) definidas nos capítulos 5 e 6. Neste capítulo optou-se por não utilizar as MOFs de estrutura MIL-125 na formação de compósitos por se mostrarem menos estáveis do que as de estrutura UiO-66, como visto no capítulo 6. A formação de TiO₂, por sua vez, foi baseada em estudos precedentes no qual uma suspensão nanocristalina de TiO₂ pôde ser obtida, constituído majoritariamente da fase cristalina anatásio^{205,206}.

7.1. Materiais e Métodos

7.1.1. Síntese

- MOFs

A síntese das diferentes MOFs seguiu o mesmo procedimento descrito nos capítulos 5 e 6. As de estrutura UiO-66 foram utilizadas a partir da suspensão obtida após a etapa de lavagem, anterior à etapa de secagem. Aqui, UiO-66(H)_05eq e UiO-66(NH₂)_10eq foram utilizadas por mostrarem as melhores capacidades de adsorção.

- TiO₂

Para a síntese de TiO₂ nanocristalino uma solução mãe polimérica (MS) foi inicialmente preparada misturando tetraisopropóxido de titânio (TIPT - Sigma-Aldrich 97%) com solução constituída de água deionizada, ácido clorídrico (HCl) e etanol absoluto (EtOH). A concentração de TIPT na solução é de 0,4M, e a relação molar TIPT/H₂O/HCl é 1/0,82/0,13. A MS foi então envelhecida à temperatura ambiente durante dois dias antes da sua utilização. Em seguida, uma suspensão nanocristalina (CS) de TiO₂ em etanol absoluto foi preparada a partir da MS. Essa etapa foi executada a partir da diluição da MS em excesso de água deionizada (razão molar H₂O/TIPT de 90/1). A solução obtida foi então mantida em autoclave a 130°C por 6h. Por fim, a CS foi submetida a agitação

magnética por 30min para a quebra dos aglomerados maiores e depois 1h sob banho ultrassônico para total redispersão da CS. A Figura 7-1 representa de forma esquemática a metodologia empregada.

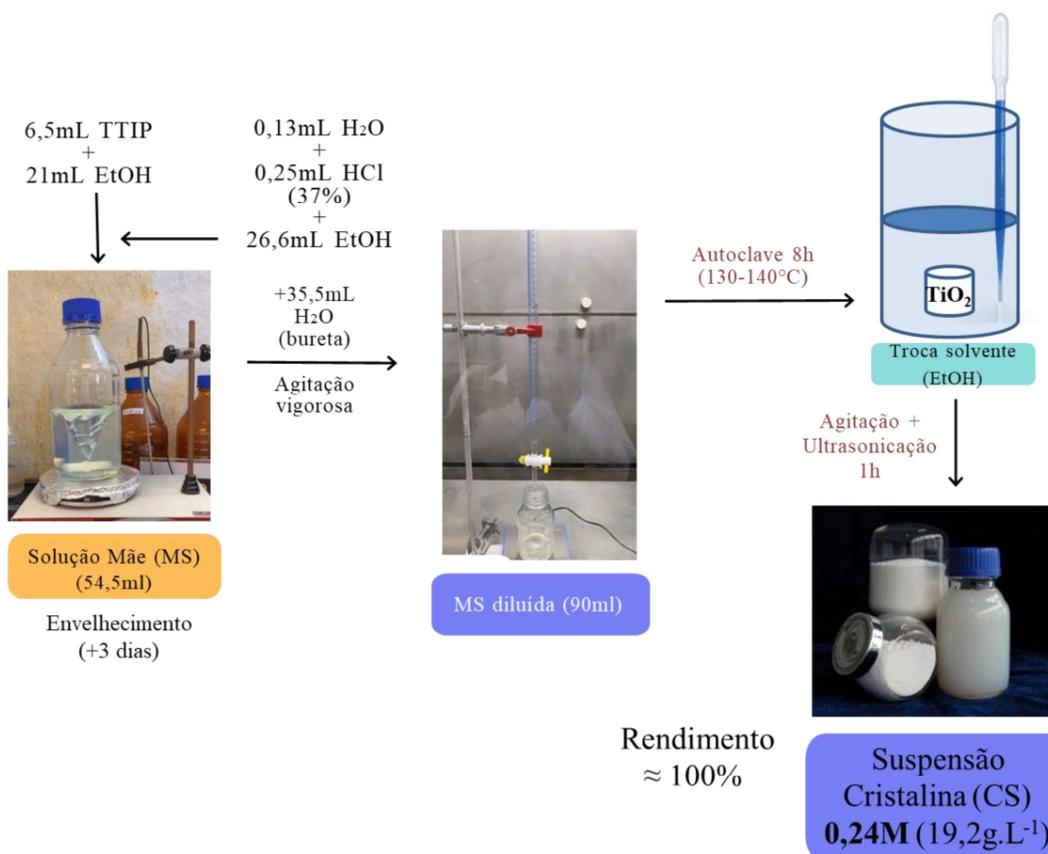


Figura 7-1: Representação esquemática da síntese da suspensão nanocristalina de TiO_2 utilizada neste estudo.

- Compósitos

A partir de suspensões previamente obtidas de TiO_2 e da MOF correspondente, os compósitos puderam então ser obtidos seguindo um simples procedimento, utilizando ultrasonicação por 30min, como representado na Figura 7-2. A figura à direita é a imagem de uma das suspensões obtidas ($\text{TiO}_2@\text{UiO-66(H)}_{05\text{eq}}$ 1:1) após 24h em repouso, onde uma decantação parcial pode ser observada, formando duas fases. Esta decantação mostra que o TiO_2 nanocristalino foi efetivamente depositado na superfície dos cristais de MOF.

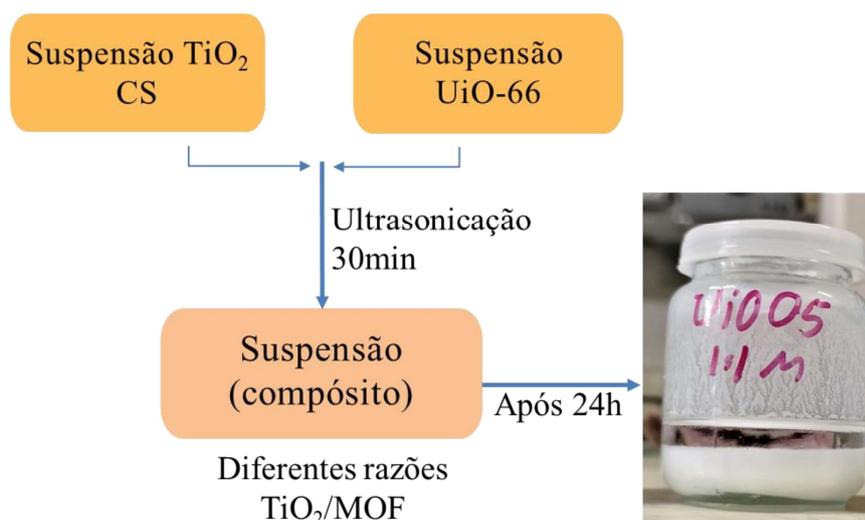


Figura 7-2: Representação esquemática da metodologia utilizada na síntese dos compósitos. A figura à direita é a imagem de uma das suspensões obtidas após 24h em repouso.

7.1.2. Avaliação da Atividade Fotocatalítica

Para avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais sintetizados, uma lâmpada foi posicionada no centro de um reator encamisado semelhante ao da Figura 7-3. Para os testes com radiação UVA, uma lâmpada Osram dulux 9W/78 UVA (1,5W entre 315 e 400nm) foi utilizada. Com o intuito de melhor reproduzir a radiação solar na superfície terrestre, uma lâmpada Xenon 35W (6000K) também foi utilizada, com a qual uma emissão contínua no campo do visível pôde ser obtida. Para os testes, $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do catalisador foram adicionados a uma solução aquosa de 500ml contendo $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ do poluente a ser foto-degradado. Aliquotas da solução foram obtidas em diferentes intervalos de tempo e centrifugadas por 10min a 3000rpm. Em seguida, foram analisadas por espectroscopia UV-Vis para avaliação da concentração remanescente em solução. Os testes fotocatalíticos foram precedidos de testes de adsorção, com ausência de radiação, por um período de até 60min.

A comparação da atividade fotocatalítica dos diferentes materiais foi feita em termos da cinética de fotodegradação do poluente a partir do início de incidência da radiação. A cinética de oxidação fotocatalítica de corantes segue o modelo de Langmuir–Hinshelwood (L–H) que é dado pela Equação (7-1)²⁰⁷, onde r é a taxa de

oxidação do corante ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$), C a concentração de corante (mg.L^{-1}) durante radiação UV, t o tempo de irradiação (min), k a taxa de reação ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$) e K o coeficiente de adsorção (L.mg^{-1}).

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kK.C}{1+K.C} \quad (7-1)$$

Para soluções altamente diluídas, a Equação (7-1) pode ser descrita por uma expressão aparente de primeira ordem, Equação (7-2):

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{app}} \cdot t \quad (7-2)$$

em que k_{app} (min^{-1}) representa a constante de taxa aparente de primeira ordem. O k_{app} pode ser avaliado plotando-se $\ln(C_0/C)$ como uma função do tempo, onde C_0 é a concentração do corante no momento em que a fonte de UV é ligada. O valor de k_{app} é dado pela inclinação da reta gerada.

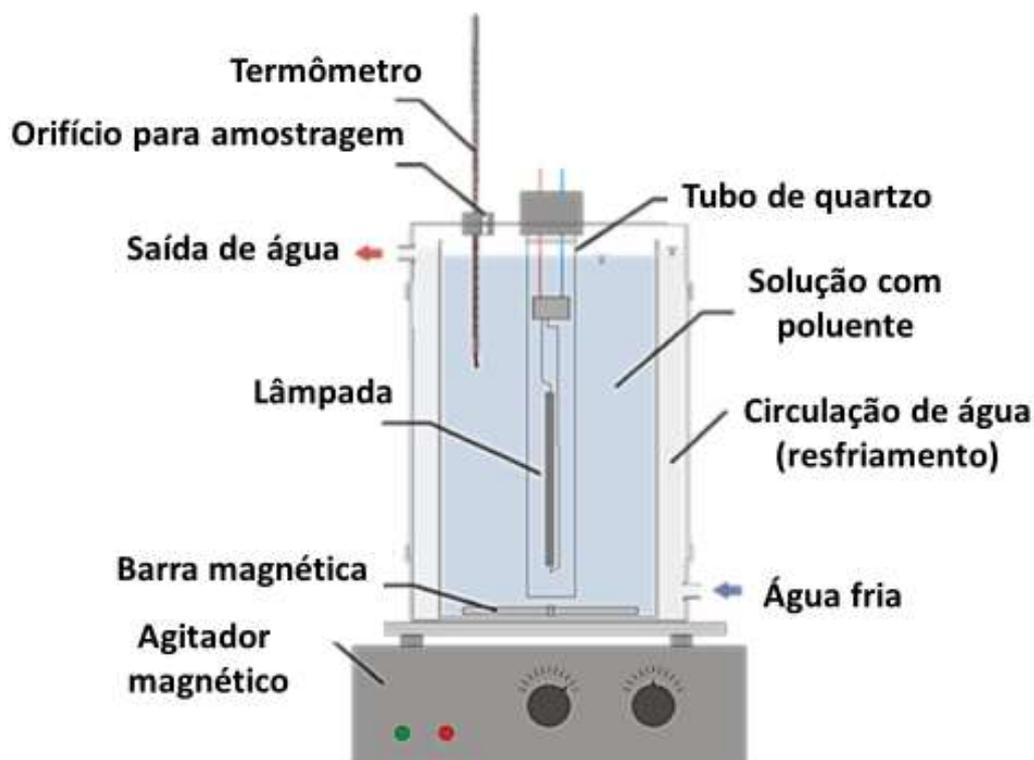


Figura 7-3: Representação esquemática do fotoreator utilizado²⁰⁸.

7.2. Resultados e Discussão

7.2.1. Caracterização

A Figura 7-4 mostra os resultados obtidos a partir da caracterização por DRX. É perceptível que à medida em que a quantidade de TiO_2 no compósito aumenta, mais intensos os picos correspondentes à sua forma polimórfica anatásio se tornam. Em contrapartida, os picos característicos da UiO-66 (2θ entre 5 e 10°) se tornam cada vez menos intensos. É possível notar também que os picos correspondentes ao TiO_2 sintetizado correspondem de fato a cristais nanométricos, o que é evidenciado pela largura dos picos de difração. Tais observações estão de acordo com trabalhos anteriores onde tamanhos de cristais em torno de $5\text{-}6$ nm foram obtidos^{205,206}. Como o pico principal do anatásio, correspondente ao plano (101) em 2θ próximo de $25,4^\circ$, está localizado em uma posição semelhante a um pico de menor intensidade da UiO-66, a presença de TiO_2 (anatásio) no compósito ficou de certa forma mascarada pela maior cristalinidade e, por conseguinte, maior intensidade dos picos de difração da MOF, principalmente para

menores adições de TiO_2 . Por isso, a espectroscopia Raman (Figura 7-5) foi empregada como uma segunda técnica de caracterização estrutural dos compósitos, revelando de forma mais clara a presença de TiO_2 nos compósitos obtidos.

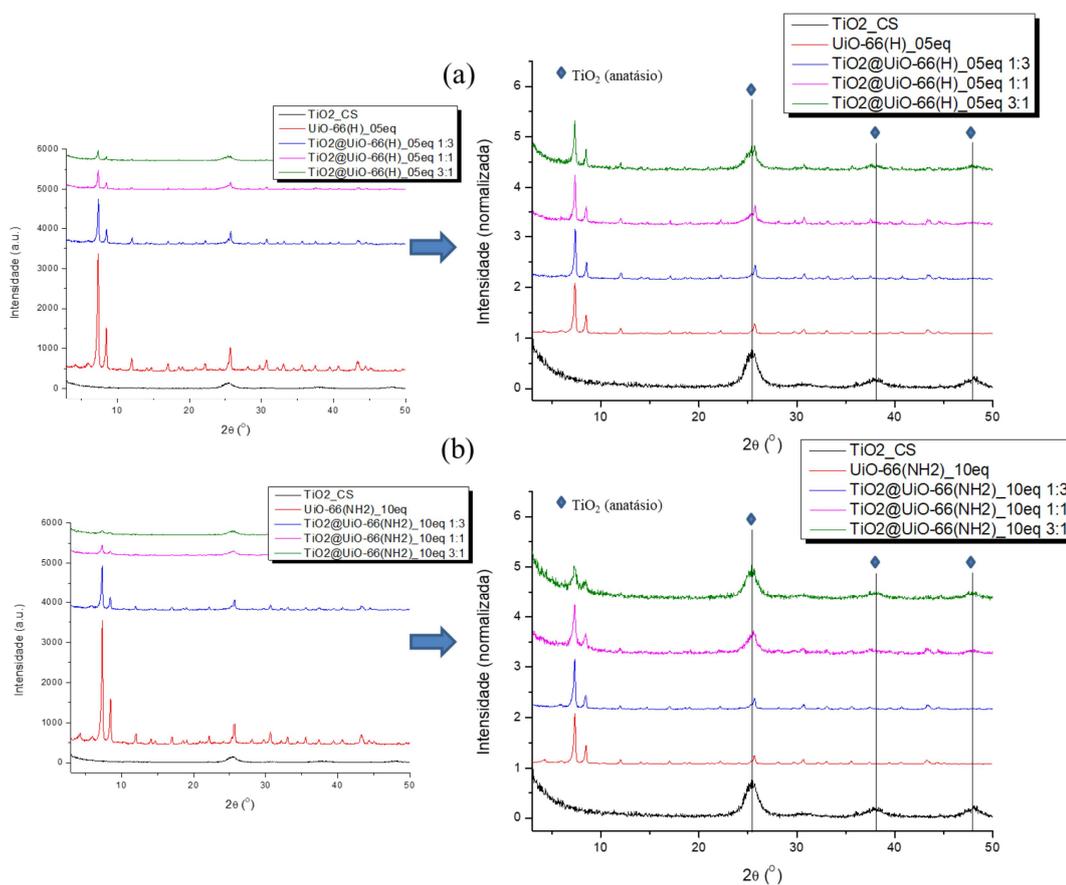


Figura 7-4: Resultados DRX de compósitos TiO_2 @UiO-66(H)_05eq (a) e TiO_2 @UiO-66(NH₂)_10eq (b). À direita os padrões de difração obtidos foram normalizados para melhores detalhes.

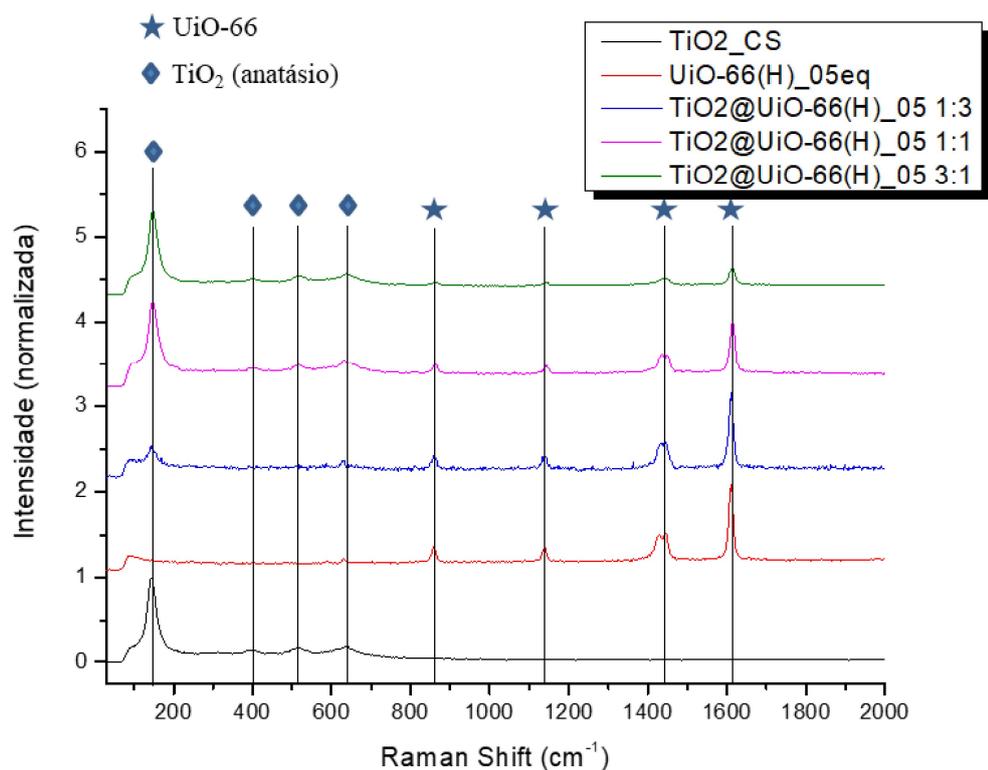


Figura 7-5: Raman das amostras puras de TiO_2 e $\text{UiO-66(H)}_{05\text{eq}}$ e os compostos correspondentes

A Figura 7-6 mostra as isotermas de sorção de N_2 de algumas das amostras sintetizadas, as amostras puras de TiO_2 e das duas MOFs, bem como compostos com fração mássica TiO_2/MOF de 1:3. Pode-se observar que, como esperado, os compostos apresentam uma faixa intermediária de adsorção de N_2 quando comparado aos materiais puros, sendo superiores ao do TiO_2 nanocristalino, mas inferiores às MOFs puras, correspondendo aproximadamente à média ponderada destas fases. O mesmo vale para as áreas superficiais específicas calculadas a partir das isotermas, utilizando o método BET. Além disso, o próprio formato das isotermas dos compostos apresentam características típicas de ambos materiais, já que inicialmente possuem uma elevada taxa de adsorção em $p/p_0 < 0,1$, típico de materiais microporosos, mas também apresentam um aumento contínuo do volume adsorvido em regiões entre 0,1 e 0,9, típicos de materiais

mesoporosos com ampla faixa de distribuição de mesoporos. Tais observações indicam que a estrutura de poros de ambos materiais foi mantida.

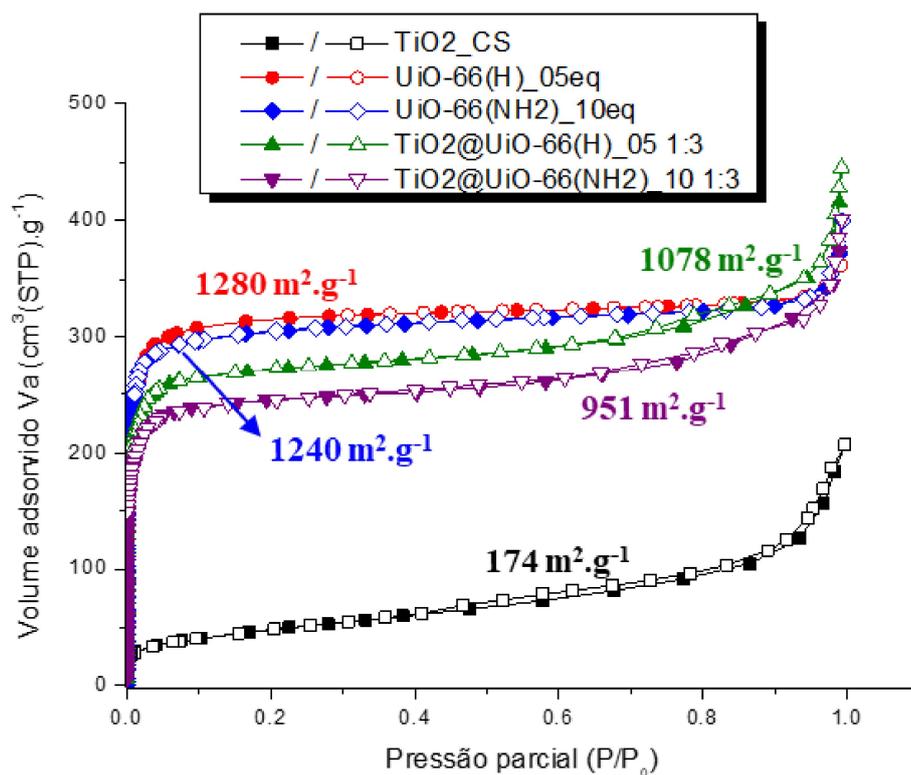


Figura 7-6: Isoterma de sorção de N_2 de amostras selecionadas, com área superficial específica calculada por BET.

Medidas de potencial zeta em diferentes pHs dos três materiais puros foram também realizadas, as quais se encontram na Figura 7-7. Pode-se perceber que os diferentes materiais possuem ponto de carga zero próximo de 6, sendo que, de modo geral, a $UiO-66(NH_2)_10eq$ apresenta superfície ligeiramente mais negativa, o que pode auxiliar na formação do compósito por meio de atração eletrostática entre as diferentes fases. Já a versão não aminada apresenta carga superficial muito próxima do TiO_2 , o que pode dificultar a formação de um compósito com elevada interface entre as diferentes fases cristalinas.

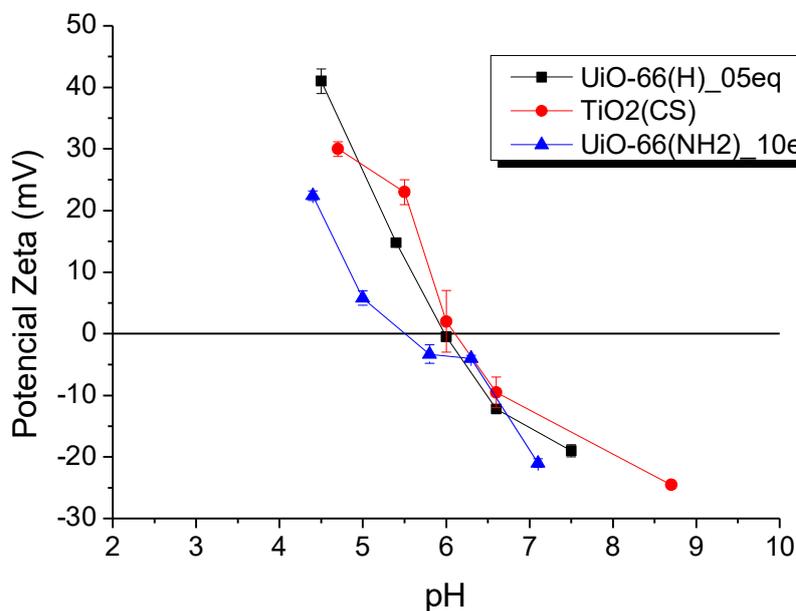


Figura 7-7: Medidas de potencial zeta PZ dos diferentes materiais puros.

Por fim, a caracterização ótica dos materiais foi realizada por meio de medidas dos espectros de reflectância difusa (Figura 7-8), a partir dos quais foi possível calcular o band gap dos diferentes materiais, mostrado à direita da figura. A fim de comparação, a UiO-66(NH₂)_{0eq} também foi caracterizada. Como esperado, as versões aminadas da UiO-66 apresentaram maior faixa de absorção no visível, correspondendo a menores band gaps. Os valores de Band Gap aqui calculados estão de acordo com valores teóricos e experimentais para as versões aminadas e não aminadas da UiO-66^{209,210}. Pode-se observar que a existência de defeitos na UiO-66(NH₂)_{10eq} teve pouca influência no band gap quando comparado à UiO-66(NH₂)_{0eq}, medindo respectivamente 2,83 e 2,82eV. Já a versão não aminada UiO-66(H)_{05eq} apresentou band gap consideravelmente superior, medindo 3,87eV. Como esperado, a presença do grupo amino foi responsável pelo abaixamento do band gap, devido à criação de estados energéticos intermediários. O composto TiO₂@UiO-66(H)_{05eq} 1:1 apresentou band gap de 3,42eV, valor intermediário quando comparado às fases puras. Por outro lado, o composto aminado TiO₂@UiO-66(NH₂)_{10eq} 1:1 apresentou band gap inferior às duas fases puras, medindo 2,75eV, ligeiramente inferior ao da UiO-66(NH₂)_{10eq}.

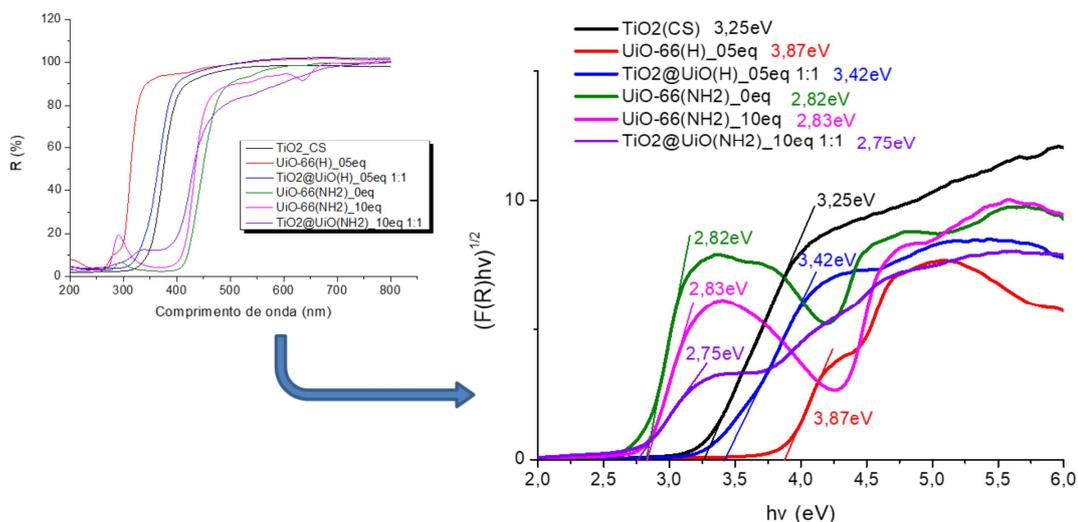


Figura 7-8: Medidas de Reflectância Difusa e o cálculo do band gap por meio do método de Kubelka–Munk modificado e plot Tauc.

7.2.2. Testes Fotocatalíticos

Primeiramente, testes iniciais com diferentes corantes foram realizados a fim de verificar a tendência de sofrerem fotólise sob diferentes fontes de radiação, o que pode influenciar em grande medida os testes fotocatalíticos. A Figura 7-9 mostra a comparação entre os corantes azul de metileno (MB), laranja ácido 7 (AO7) e o laranja G (OG), também conhecido como laranja ácido 10. Pode-se observar que tanto o AO7 quanto o MB sofrem fotólise, sobretudo quando submetidos à radiação emitida pela lâmpada Xenon (UV-Visível), que emite majoritariamente radiação na região do visível. Este efeito pode estar associado ao fato dos corantes absorverem radiação principalmente na região do visível, culminando na quebra parcial ou completa destas moléculas devido a uma desestabilização eletrônica. Ambos AO7 e OG são corantes azo ($R-N=N-R'$) com estruturas muito semelhantes (Figura 7-10). Interessantemente, entretanto, o corante OG se mostrou estável independentemente da radiação utilizada, com níveis de fotólise imperceptíveis. Dessa forma, o corante OG foi utilizado como poluente modelo nos testes fotocatalíticos realizados. Para verificar se o tipo de fonte de radiação influenciaria a atividade fotocatalítica do TiO_2 puro, um teste fotocatalítico inicial com TiO_2 e OG foi realizado e o resultado também se encontra na Figura 7-9.

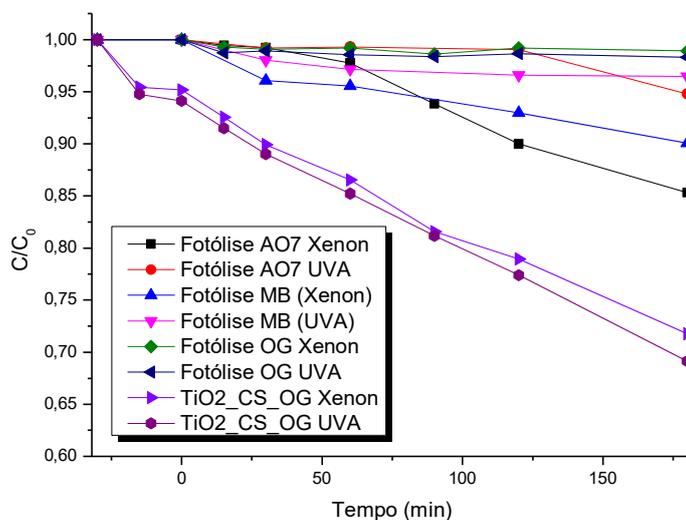


Figura 7-9: Fotólise dos corantes MB, AO7 e OG sob radiação UVA e UV-Visível (Xenon). Para comparação, a fotocatalise do OG utilizando TiO₂ puro foi realizada utilizando as duas fontes de radiação (lâmpada UVA e Xenon).

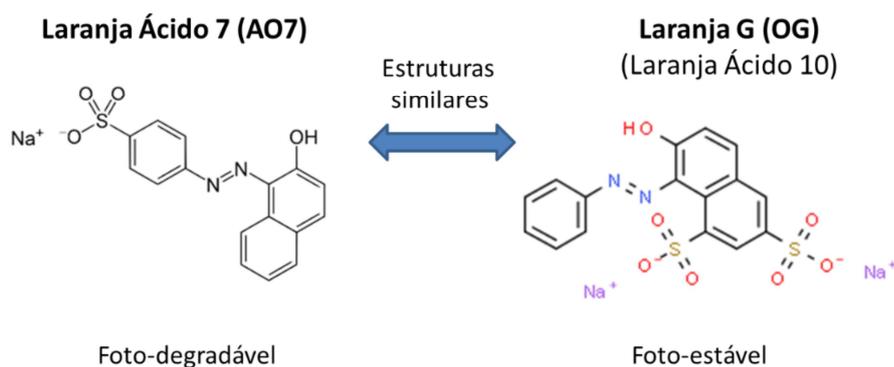


Figura 7-10: Estrutura molecular e foto-estabilidade dos corantes AO7 e OG.

Como pode ser observado, a utilização das diferentes fontes de radiação não teve impacto sob a fotoatividade do TiO₂ puro. Como é esperado que a versão aminada da MOF UiO-66 tenha maior absorção na região do visível devido ao seu menor band gap (calculado na seção anterior), a lâmpada Xenon foi utilizada como fonte padrão, a não ser que especificado de outra forma. Assim, a cinética de fotodegradação do corante OG, utilizando os diferentes fotocatalisadores e compostos sintetizados, é mostrada na Figura 7-11. Visualmente, pode-se observar que as MOFs puras apresentaram atividade fotocatalítica muito inferior ao TiO₂ puro, o que já era esperado devido a reconhecida performance fotocatalítica deste material em termos de geração de carga, baixa

recombinação e potenciais de oxirredução adequados para o processo de degradação de poluentes. Entretanto, era esperado que os compósitos apresentassem fotoatividade muito superior devido ao efeito sinérgico entre as diferentes fases, tanto em termos de adsorção quanto em termos de separação de cargas fotogeradas. Como pode ser observado, tal melhora de performance não foi observada, sobretudo para os compósitos formados a partir da versão aminada da UiO-66. Para avaliar de forma mais precisa a fotoatividade dos diferentes materiais, foi realizado o cálculo da constante cinética k_{app} dos diferentes sistemas (Figura 7-12). Pode-se constatar que, diferentemente do esperado, a presença de grupo amino na formação dos compósitos não teve uma influência positiva na fotoatividade do material. Neste caso, o compósito $TiO_2@UiO-66(NH_2)_{10eq}$ 3:1 foi o que apresentou a melhor fotoatividade, sendo apenas capaz de se igualar à performance fotocatalítica do TiO_2_{CS} , ambos apresentando constante cinética de $1,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Já o melhor material dentre as versões não aminadas foi o compósito $TiO_2@UiO-66(H)_{05eq}$ 1:1, com constante cinética de $2,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, consideravelmente superior ao do TiO_2 puro. Ponderando que este compósito apresenta apenas a metade de TiO_2 em sua composição quando comparado ao TiO_2_{CS} , pode-se concluir que houve de fato um efeito sinérgico entre as fases, contribuindo para o aumento de performance observado. Considerando ainda o processo como um todo, incluindo a etapa de adsorção, a performance global de remoção do poluente é ainda maior quando este compósito é utilizado.

Em posse de tais resultados, pode-se concluir que a separação de cargas promovida pela junção $TiO_2/UiO-66(NH_2)$ não foi benéfica para a performance fotocatalítica na fotodegradação do corante OG (Figura 7-13). Duas possíveis explicações podem ser consideradas, ambas baseadas na suposição de que a degradação do corante OG é baseada em processos oxidativos. A primeira é que a transferência de buracos fotogerados (h^+) para a camada de valência da $UiO-66(NH_2)$ não consegue, subsequentemente, gerar espécies reativas como o radical hidroxila ($\bullet OH$), já que não apresenta potencial suficientemente positivo para isso. Assim, a fotodegradação do corante por meio de processos oxidativos deve ocorrer diretamente por meio da participação dos buracos fotogerados. Mais uma vez, entretanto, o potencial de 2,17eV também pode não ser suficientemente positivo para iniciar processos oxidativos na molécula do corante. Uma

segunda opção é que a concentração de buracos fotogerados na estrutura eletrônica da MOF seja responsável por uma possível degradação de sua própria estrutura. De fato, como pode ser observado na Figura 7-14, o compósito formado a partir da versão aminada foi o único material a apresentar fotoinstabilidade perceptível durante o teste realizado. Interessantemente, entretanto, a amostra pura UiO-66(NH₂)_{10eq} não apresentou tal fotoinstabilidade. Dessa maneira, pode-se concluir que a produção de cargas fotogeradas por esta MOF não é de fato efetiva, o que pode estar associado a uma elevada taxa de recombinação. Assim, as cargas fotogeradas não chegam a causar fotoinstabilidade no material. Quando em forma de compósito, o desbalanceio de cargas na interface TiO₂/MOF evita a recombinação de cargas e acaba gerando a desestabilização da estrutura, devido a uma maior concentração de buracos fotogerados na MOF. Já no compósito formado a partir da versão não aminada, ambos os transportadores de carga tendem a permanecer na estrutura cristalina do TiO₂, fazendo com que o potencial oxidativo do compósito corresponda ao do próprio TiO₂ puro, cerca de 3eV. Além disso, por ser um composto inorgânico, apresenta maior estabilidade à presença de tais cargas quando comparado aos híbridos MOFs.

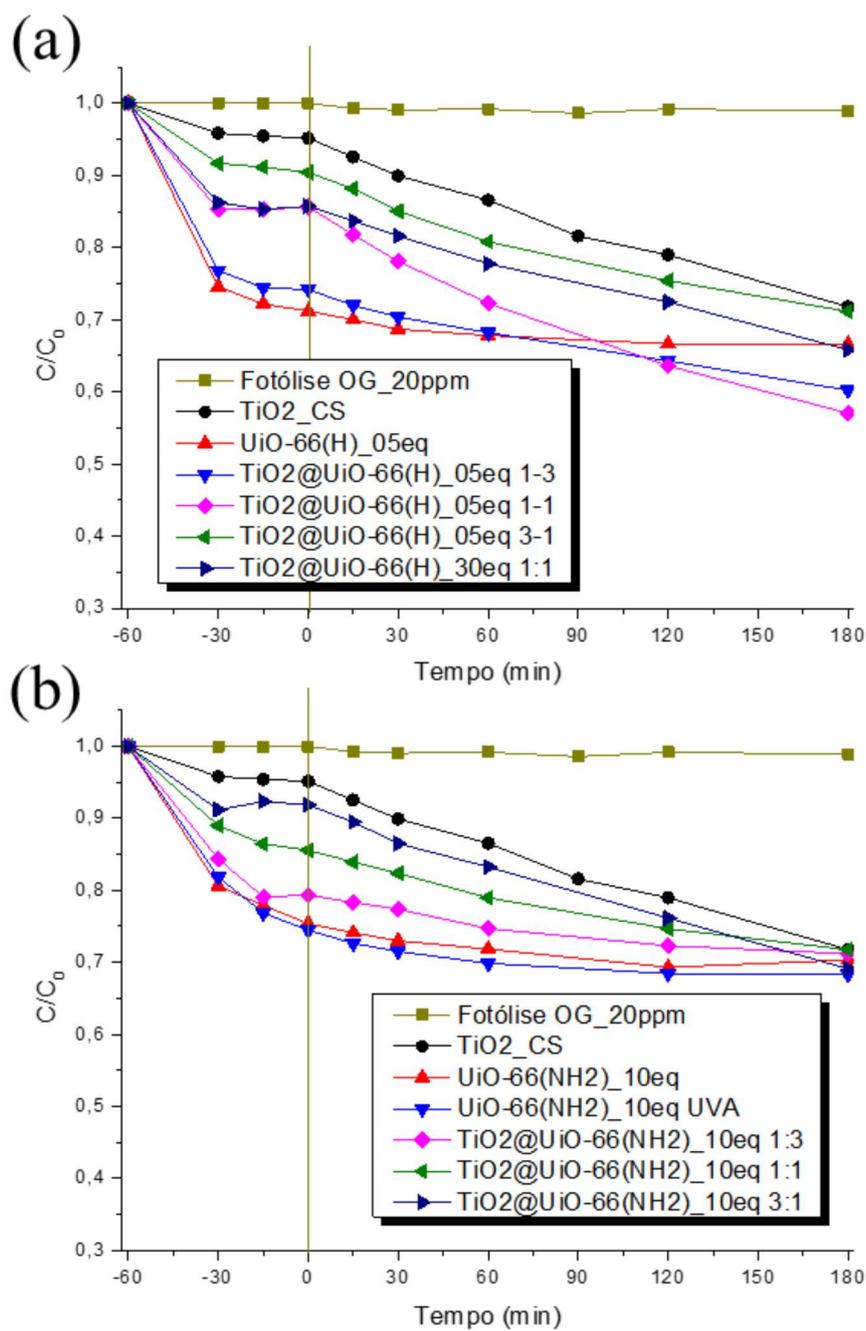


Figura 7-11: Testes fotocatalíticos utilizando compostos $\text{TiO}_2@UiO-66$ não aminados (a) e aminados (b). Foram utilizados $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de fotocatalisador em $20\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de corante OG, utilizando lâmpada Xenon (exceto para a amostras com a descrição UVA).

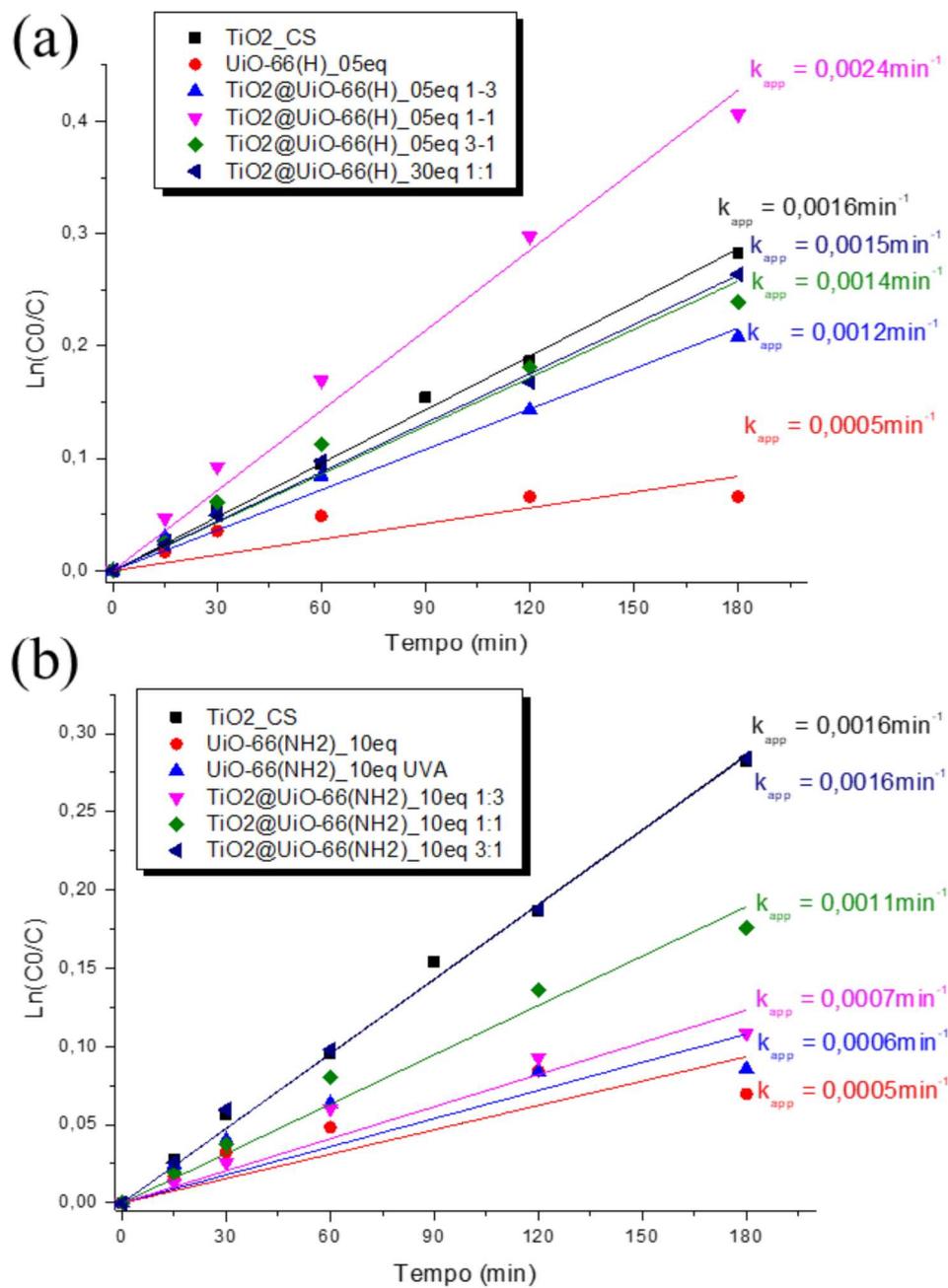


Figura 7-12: Cálculo da constante cinética de fotodegradação (k_{app}) dos compósitos não aminados (a) e aminados (b).

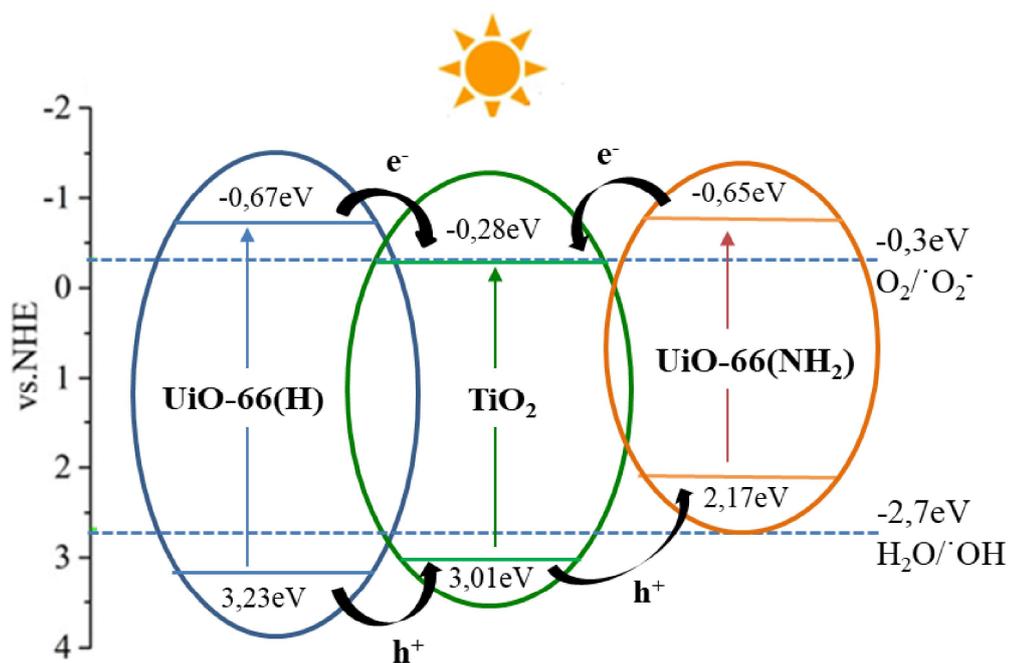


Figura 7-13: Mecanismos de transferência de carga foto geradas mais prováveis com a formação dos diferentes compósitos $\text{TiO}_2@UiO-66(\text{H})$ ou $\text{TiO}_2@UiO-66(\text{NH}_2)$. As energias das bandas de valência e condução foram calculadas em outros trabalhos.^{200,211}

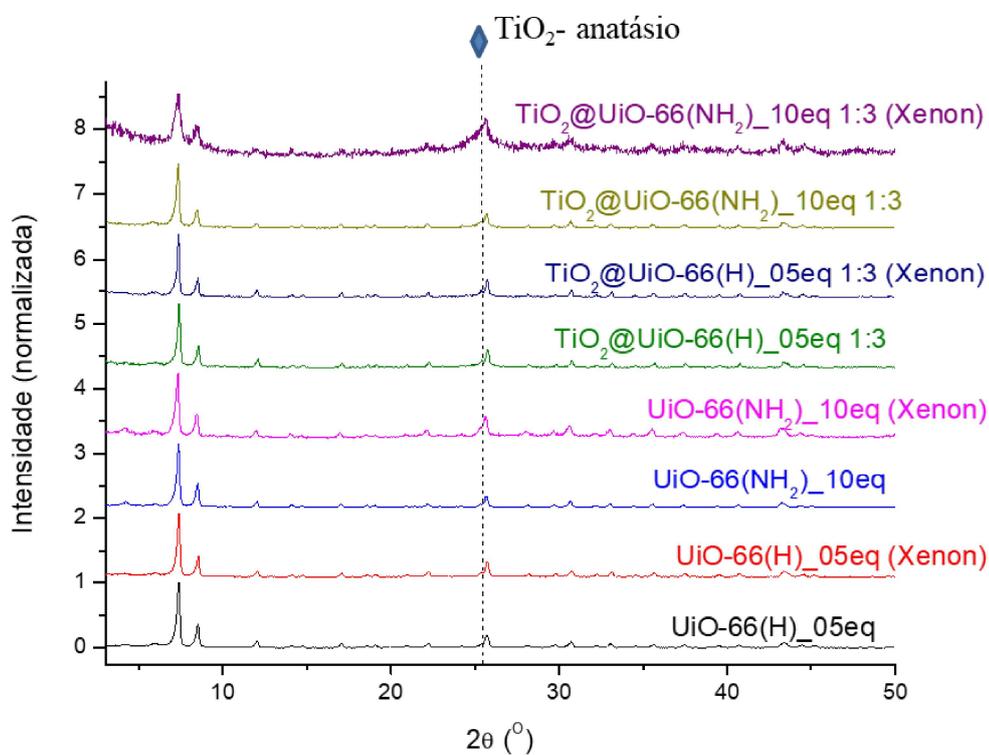


Figura 7-14: Padrões DRX de amostras submetidas à radiação (sem a presença do contaminante) em comparação com os materiais originais (sem radiação).

7.3. Conclusão

Neste capítulo, uma simples estratégia de síntese foi utilizada para a produção de compósitos $\text{TiO}_2@$ MOF, a partir da mistura de suspensões de TiO_2 nanocristalino e da MOF correspondente, com diferentes razões mássicas. As MOFs aqui testadas foram as que apresentaram melhor estabilidade e capacidade de adsorção no capítulo anterior, UiO-66(H)_05eq e UiO-66(NH₂)_10eq. Inicialmente, optou-se por utilizar versões aminadas e não aminadas da UiO-66 por apresentarem tipicamente diferentes band gaps. Dessa maneira, utilizando uma fonte de radiação similar à radiação solar, era esperado que a versão aminada apresentasse melhor performance fotocatalítica por apresentar menor band gap, o que corresponderia a um melhor aproveitamento energético. Entretanto, o oposto acabou sendo observado na degradação fotocatalítica do corante laranja G (OG), já que os compósitos produzidos a partir da UiO-66(H)_05eq apresentaram maior atividade fotocatalítica. Como observado por meio de testes de estabilidade, os compósitos aminados apresentaram uma grande instabilidade sob radiação UV-Visível, o que pode estar associado a uma autofotodegradação da rede metalorgânica devido à maior concentração de buracos eletrônicos na heterojunção, que por sua vez podem dar início a processos oxidativos na rede. Já nos compostos formados a partir da UiO-66(H)_05eq, ambas cargas fotogeradas (h^+ e e^-) tendem a permanecer na rede cristalina do TiO_2 devido à estrutura de bandas dos dois materiais. Com isso, a estrutura da MOF pôde ser preservada e o compósito formado com fração mássica equivalente ($\text{TiO}_2@$ UiO-66(H)_05eq 1:1) apresentou atividade fotocatalítica significativamente superior comparado à titânia pura. A maior atividade fotocatalítica observada neste compósito, mesmo tendo apenas 50% em massa de TiO_2 , mostra que houve de fato um efeito sinérgico entre as fases no processo fotocatalítico e que a MOF não participou apenas na etapa inicial de adsorção. Entretanto, um estudo mais aprofundado visando um melhor entendimento da real contribuição da MOF se faz necessário. A partir disso, modificações na síntese do compósito podem ser realizadas a fim de se obter uma atividade fotocatalítica superior.

8. Conclusão Geral

O estudo da síntese e propriedades adsorptivas e fotocatalíticas das MOFs e compósitos sintetizados puderam ser criteriosamente avaliados. Primeiramente, as propriedades adsorptivas da Zr-BDC MOF denominada UiO-66 foram ajustadas fazendo o uso de diferentes aditivos na síntese. Dentre os aditivos estudados, H₂O e HCl atuaram de forma a criar defeitos do tipo ligantes ausentes, enquanto que o HAc foi relacionado à criação de defeitos do tipo núcleos ausentes. Na UiO-66, a presença de defeitos do primeiro tipo foi associada a uma melhor capacidade de adsorção de compostos aniônicos com grupos polares considerados bases duras de Lewis. Assim, estes grupos polares teriam a capacidade de interagir de forma mais específica com o cátion metálico Zr⁴⁺ (ácido duro de Lewis) que forma os núcleos inorgânicos da MOF por meio de ligações ácido-base. Em termos de controle da estrutura cristalina e de poros, a utilização de H₂O como aditivo se mostrou mais vantajosa, além de gerar menor impacto ambiental. De forma similar, a versão funcionalizada com grupo amino lateral ancorado ao ligante UiO-66(NH₂) teve comportamento semelhante quando sintetizada na presença de água. Em ambos os casos, performances de adsorção otimizadas foram obtidas com adições relativamente baixas de água, o que se mostrou relacionado a um aumento controlado da área superficial e porosidade das redes.

Além da UiO-66, outra MOF constituída também pelo sistema metal tetravalente (Ti⁴⁺) – ligante dicarboxilato (BDC) denominada MIL-125 também foi sintetizada, obtendo-se novamente versões aminadas e não aminadas. Diferentemente da UiO-66, a MIL-125 mostrou uma afinidade muito superior por compostos catiônicos. Tal comportamento diverso foi justificado principalmente em termos de cargas superficiais distintas. Medidas de potencial zeta indicaram que a UiO-66 tem carga superficial tipicamente mais positiva do que a MIL-125, o que explica a diferença de afinidade entre estes dois exemplares de MOF. Além disso, o mecanismo de adsorção na MIL-125 mostrou ser baseado na interação com o ligante da rede por meio de interações do tipo π - π . Com relação à estabilidade das MOFs, a MIL-125 sem grupo amino foi a única que se mostrou altamente instável em água, apresentando total colapso de sua estrutura. A maior estabilidade da MIL-125(NH₂) em relação à MIL-125(H) se deve provavelmente à maior estabilidade

gerada pela ligação intramolecular do tipo ligação de hidrogênio formada entre o grupo amino e o grupamento carboxilato ligado aos núcleos metálicos. Por fim, compósitos $\text{TiO}_2@ \text{UiO-66(H)}$ e $\text{TiO}_2@ \text{UiO-66(NH}_2)$ foram sintetizados em busca de um efeito sinérgico entre as fases, aproveitando da reconhecida atividade fotocatalítica do TiO_2 e da formação de heterojunção entre as diferentes fases, além da maior capacidade de adsorção das MOFs. Entretanto, foi observado uma grande instabilidade do compósito $\text{TiO}_2@ \text{UiO-66(NH}_2)$ sob radiação UV-Visível, o que foi justificado pela concentração de buracos eletrônicos na estrutura da MOF, sendo estes responsáveis pelo colapso da rede cristalina. Já o compósito formado a partir da versão não aminada $\text{TiO}_2@ \text{UiO-66(H)}$ apresentou excelente estabilidade e, embora ter apresentado menor aproveitamento energético, o compósito formado por frações mássicas equivalentes TiO_2/MOF mostrou melhor atividade fotocatalítica do que TiO_2 puro, o que demonstra a obtenção de um efeito sinérgico entre as fases.

9. Contribuições Originais ao Conhecimento

As principais contribuições originais proporcionadas por este trabalho podem ser divididas em 4 tópicos principais. São eles:

- Revisão bibliográfica completa sobre a aplicação de MOFs em processos de tratamento de água, o qual possibilitou a coparticipação na publicação do artigo “State of the Art in Visible-Light Photocatalysis of Aqueous Pollutants Using Metal-Organic Frameworks” na revista *Journal of Photochemistry & Photobiology, C: Photochemistry Reviews* – fator de impacto 13,6 (Cite Score = 21,5). <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2023.100635>
- Estudo criterioso da síntese da MOF UiO-66 a partir da utilização de diferentes aditivos. Com isso, foi possível gerar diferentes mudanças estruturais na rede cristalina e porosa do material. Contribuições práticas diretas obtidas foram:
 - Ajuste no tamanho dos cristais, sendo possível a obtenção de suspensões estáveis da UiO-66, além de estrutura mesoporosa gerada com o contato entre os cristais, o que amplia a sua aplicabilidade em diferentes áreas.
 - Ajuste no nível de defeitos e estrutura porosa do material, o que permitiu um elevado aumento na capacidade de adsorção da UiO-66 por moléculas aniônicas
 - Artigo publicado na revista “*Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*” – fator de impacto 7,1 (Cite Score = 9,3) sob o título “Tailoring the pore architecture and crystalline structure of UiO-66 for the selective adsorption of anionic species in aqueous media”. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100869>
- Comparação entre as propriedades estruturais e adsorptivas de diferentes MOFs, UiO-66 e MIL-125. Além disso, a funcionalização de tais materiais foi avaliada a partir da inserção do grupamento lateral amino. Contribuições práticas diretas obtidas foram:
 - Verificação da diferença entre a carga superficial das diferentes MOFs por meio de medidas de potencial zeta e a correlação com a afinidade por espécies aniônicas e catiônicas

- Comprovação do mecanismo de adsorção dominante por meio de ensaios de adsorção envolvendo contaminantes de cargas opostas. Observou-se que a adsorção na UiO-66 (positivamente carregada) ocorre preferencialmente nos núcleos metálicos por meio de ligações coordenadas ácido-base, enquanto que na MIL-125 (negativamente carregada) ocorre nos ligantes orgânico por meio de interações π - π .
- Verificação da maior instabilidade da MIL-125(H) em meio aquoso. A maior estabilidade da UiO-66 pode ser explicada em termos da menor eletronegatividade do cátion metálico, além de efeitos estéricos devido ao maior numero de coordenação do Zr^{4+} e SBU mais compacta, o que diminui a propensão de ataque de espécies nucleofílicas como a água. Já a maior estabilidade da MIL-125(NH₂) foi explicada devido à estabilização da estrutura por meio de interações intramoleculares promovidas pelo grupo amino.
- Artigo em processo de publicação (em revisão) – submetido na revista *Microporous and Mesoporous Materials* – fator de impacto 5,2 (Cite Score = 9,6)
- Avaliação das propriedades fotocatalíticas da MOF UiO-66, sem e com funcionalização com grupo amino, anteriormente otimizadas. Para tal, tais materiais foram combinados com TiO₂ nanocristalino objetivando a formação de compósitos com atividade fotocatalítica melhorada. Contribuições práticas diretas obtidas foram:
 - Como já esperado, houve uma maior capacidade de absorção de radiação na região do visível nas amostras sintetizadas com grupo amino, resultando em um menor band gap. Entretanto, foi verificado que ambas versões (funcionalizadas e não funcionalizadas) apresentaram fotoatividade desprezível frente ao TiO₂, o que está associado a uma menor taxa de geração de cargas e/ou potenciais de oxirredução desfavoráveis ao processo de degradação do poluente.
 - O compósito formado por frações mássicas iguais de TiO₂ e MOF sem funcionalização (TiO₂@UiO-66(H)_05eq 1:1) apresentou atividade fotocatalítica significativamente superior comparado à titânia pura. Já os compósitos formados a partir da versão funcionalizada apresentaram atividade tipicamente inferior.
 - Verificação da fotoinstabilidade da MOF UiO-66(NH₂) quando em compósito com o TiO₂, o que foi justificado pela maior concentração de buracos fotogerados

na estrutura cristalina da MOF, culminando em seu colapso parcial por meio de processos oxidativos. Tal mecanismo, juntamente com os potenciais de oxirredução gerados, explica a menor atividade fotocatalítica observada, apesar da maior absorção de radiação.

- Artigo em processo de finalização

10. Trabalhos Futuros

Adsorção

- Avaliar a imobilização das MOFs sintetizadas, em especial da família UiO-66, aproveitando da elevada capacidade e cinética de adsorção, facilidade de síntese, possibilidade de modulação do tamanho das partículas e estabilidade em meio aquoso. Com isso, processos contínuos poderão ser utilizados e aplicados em maior escala
- Avaliar metodologias para a sua reutilização e recuperação dos poluentes, promovendo a dessorção por meio de diferentes solventes e aditivos (solventes orgânicos, ácidos, sais, etc.) que possam agir nos diferentes mecanismos de adsorção existente entre os poluentes e a MOF.
- Avaliar a reciclabilidade em termos de eficiência e preservação estrutural por meio de testes em batelada e processos contínuos.

Fotocatálise

- Avaliar de forma mais criteriosa o mecanismo por trás da limitada eficiência do processo fotocatalítico observado para os compósitos, especialmente no caso de compósitos produzidos a partir da versão aminada da UiO-66.
- Modificar a forma de incorporação das nanopartículas de TiO_2 na MOF, testando, inclusive, novas rotas de síntese.

Referências Bibliográficas

- (1) Marçal, L.; de Faria, E. H.; Saltarelli, M.; Calefi, P. S.; Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Trujillano, R.; Vicente, M. A.; Korili, S. A.; Gil, A. Amine-Functionalized Titanosilicates Prepared by the Sol–Gel Process as Adsorbents of the Azo-Dye Orange II. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50* (1), 239–246. <https://doi.org/10.1021/ie101650h>.
- (2) Ogugbue, C. J.; Sawidis, T. Bioremediation and Detoxification of Synthetic Wastewater Containing Triarylmethane Dyes by *Aeromonas Hydrophila* Isolated from Industrial Effluent. *Biotechnol. Res. Int.* **2011**, *2011*, 1–11. <https://doi.org/10.4061/2011/967925>.
- (3) Ali, I.; Gupta, V. K. Advances in Water Treatment by Adsorption Technology. *Nat. Protoc.* **2007**, *1* (6), 2661–2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>.
- (4) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; García, H. Metal-Organic Framework (MOF) Compounds: Photocatalysts for Redox Reactions and Solar Fuel Production. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55* (18), 5414–5445. <https://doi.org/10.1002/anie.201505581>.
- (5) Ma, D.; Shi, J.-W.; Zou, Y.; Fan, Z.; Ji, X.; Niu, C. Highly Efficient Photocatalyst Based on a CdS Quantum Dots/ZnO Nanosheets 0D/2D Heterojunction for Hydrogen Evolution from Water Splitting. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (30), 25377–25386. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08407>.
- (6) Yan, L.; Cheng, Y.; Yuan, S.; Yan, X.; Hu, X.; Oh, K. Photocatalytic Degradation Kinetics of Methyl Orange in TiO₂–SiO₂–NiFe₂O₄ Aqueous Suspensions. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39* (4), 1673–1684. <https://doi.org/10.1007/s11164-012-0901-6>.
- (7) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63* (12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- (8) Chen, Y.; Wang, K.; Lou, L. Photodegradation of Dye Pollutants on Silica Gel Supported TiO₂ Particles under Visible Light Irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2004**, *163* (1–2), 281–287. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.012>.
- (9) Pelaez, M.; Nolan, N. T.; Pillai, S. C.; Seery, M. K.; Falaras, P.; Kontos, A. G.; Dunlop, P. S. M.; Hamilton, J. W. J.; Byrne, J. A.; O’Shea, K.; Entezari, M. H.; Dionysiou, D. D. A Review on the Visible Light Active Titanium Dioxide Photocatalysts for Environmental Applications. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *125*, 331–349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- (10) Tong, H.; Enomoto, N.; Inada, M.; Tanaka, Y.; Hojo, J. Hydrothermal Synthesis of Mesoporous TiO₂-SiO₂core-Shell Composites for Dye-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* **2014**, *130*, 329–334. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.032>.
- (11) Long, R.; Li, Y.; Liu, Y.; Chen, S.; Zheng, X.; Gao, C.; He, C.; Chen, N.; Qi, Z.; Song, L.; Jiang, J.; Zhu, J.; Xiong, Y. Isolation of Cu Atoms in Pd Lattice: Forming Highly Selective Sites for Photocatalytic Conversion of CO₂ to CH₄. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (12), 4486–4492. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00452>.
- (12) Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108* (1), 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).
- (13) Rossetto, E.; Petkowicz, D. I.; dos Santos, J. H. Z.; Pergher, S. B. C.; Penha, F. G. Bentonites Impregnated with TiO₂ for Photodegradation of Methylene Blue. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48* (4), 602–606. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.03.010>.
- (14) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (15) Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G. A New Photoactive Crystalline Highly Porous Titanium(IV) Dicarboxylate. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (31), 10857–10859. <https://doi.org/10.1021/ja903726m>.
- (16) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.;

- Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (17) Khan, S.; Naushad, M.; Govarthanan, M.; Iqbal, J.; Alfadul, S. M. Emerging Contaminants of High Concern for the Environment: Current Trends and Future Research. *Environ. Res.* **2022**, *207* (December 2021), 112609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>.
- (18) Ribeiro, A. R.; Umbuzeiro, G. de A. Effects of a Textile Azo Dye on Mortality, Regeneration, and Reproductive Performance of the Planarian, *Girardia Tigrina*. *Environ. Sci. Eur.* **2014**, *26* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1186/s12302-014-0022-5>.
- (19) Singh, J.; Gupta, P.; Das, A. Dyes from Textile Industry Wastewater as Emerging Contaminants in Agricultural Fields. In *Sustainable Agriculture Reviews 50*; Kumar Singh, V., Singh, R., Lichtfouse, E., Eds.; Sustainable Agriculture Reviews; Springer International Publishing: Cham, 2021; pp 109–129. https://doi.org/10.1007/978-3-030-63249-6_5.
- (20) Ramírez-Malule, H.; Quiñones-Murillo, D. H.; Manotas-Duque, D. Emerging Contaminants as Global Environmental Hazards. A Bibliometric Analysis. *Emerg. Contam.* **2020**, *6*, 179–193. <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001>.
- (21) Drumond Chequer, F. M.; de Oliveira, G. A. R.; Anastacio Ferraz, E. R.; Carvalho, J.; Boldrin Zanoni, M. V.; de Oliveir, D. P. Textile Dyes: Dyeing Process and Environmental Impact. In *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*; Günay, M., Ed.; InTech, 2013. <https://doi.org/10.5772/53659>.
- (22) Garg, S. K.; Tripathi, M. Microbial Strategies for Discoloration and Detoxification of Azo Dyes from Textile Effluents. *Res. J. Microbiol.* **2017**, *12* (1), 1–19. <https://doi.org/10.3923/jm.2017.1.19>.
- (23) Abit. *Perfil do Setor - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção*. <https://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>.
- (24) Globo. *Empresa têxtil de Joinville é multada por crime ambiental e poluição de rio*. <https://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2012/07/empresa-textil-de-joinville-e-multada-por-crime-ambiental-e-poluicao-de-rio.html>.
- (25) REDAÇÃO ND. *Empresa Döhler multada em mais de R\$ 350 mil por infração ambiental*. <https://ndmais.com.br/noticias/empresa-dohler-multada-em-mais-de-r-350-mil-por-infracao-ambiental/>.
- (26) Dalrymple, O. K.; Yeh, D. H.; Trotz, M. A. Removing Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds from Wastewater by Photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82* (2), 121–134. <https://doi.org/10.1002/jctb.1657>.
- (27) Lin, S.; Zhao, Y.; Yun, Y.-S. Highly Effective Removal of Nonsteroidal Anti-Inflammatory Pharmaceuticals from Water by Zr(IV)-Based Metal–Organic Framework: Adsorption Performance and Mechanisms. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (33), 28076–28085. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B08596>.
- (28) Jan-Roblero, J.; Cruz-Maya, J. A. Ibuprofen: Toxicology and Biodegradation of an Emerging Contaminant. *Molecules* **2023**, *28* (5), 1–15. <https://doi.org/10.3390/molecules28052097>.
- (29) Marchlewicz, A.; Guzik, U.; Wojcieszynska, D. Over-the-Counter Monocyclic Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs in Environment - Sources, Risks, Biodegradation. *Water. Air. Soil Pollut.* **2015**, *226* (10). <https://doi.org/10.1007/s11270-015-2622-0>.
- (30) Herrera, F.; Lopez, A.; Mascolo, G.; Albers, P.; Kiwi, J. Catalytic Decomposition of the Reactive Dye UNIBLUE a on Hematite. Modeling of the Reactive Surface. *Water Res.* **2001**, *35* (3), 750–760. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00295-5).
- (31) Cooper, P. Removing Colour from Dyehouse Waste Waters - a Critical Review of Technology Available. *J. Soc. Dye. Colour.* **1993**, *109* (3), 97–100. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1993.tb01536.x>.
- (32) Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; Peralta-Zamora, P. Novas Tendências Para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. *Quim. Nova* **2000**, *23* (4),

- 504–511. <https://doi.org/10.1590/S0100-4042200000400013>.
- (33) Banerjee, S.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. Self-Cleaning Applications of TiO₂ by Photo-Induced Hydrophilicity and Photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *176–177*, 396–428. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.058>.
- (34) Schneider, J.; Matsuoka, M.; Takeuchi, M.; Zhang, J.; Horiuchi, Y.; Anpo, M.; Bahnemann, D. W. Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- (35) Sun, J.; Gao, L.; Zhang, Q. Synthesizing and Comparing the Photocatalytic Properties of High Surface Area Rutile and Anatase Titania Nanoparticles. *J. Am. Ceram. Soc.* **2003**, *86* (10), 1677–1682. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03539.x>.
- (36) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1* (1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- (37) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- (38) Yu, J. C.; Yu; Ho; Jiang; Zhang. Effects of F - Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO₂ Powders. *Chem. Mater.* **2002**, *14* (9), 3808–3816. <https://doi.org/10.1021/cm020027c>.
- (39) Mott, N. F.; Allgaier, R. S. Localized States in Disordered Lattices. *Phys. status solidi* **1967**, *21* (1), 343–356. <https://doi.org/10.1002/pssb.19670210135>.
- (40) Barzykin, A. V.; Tachiya, M. Mechanism of Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline Semiconductors: Random Flight Model. **2002**. <https://doi.org/10.1021/JP012957+>.
- (41) Liu, J.; Zhou, W.; Liu, J.; Howard, I.; Kilibarda, G.; Schlabach, S.; Couptry, D.; Addicoat, M.; Yoneda, S.; Tsutsui, Y.; Sakurai, T.; Seki, S.; Wang, Z.; Lindemann, P.; Redel, E.; Heine, T.; Wöll, C. Photoinduced Charge-Carrier Generation in Epitaxial MOF Thin Films: High Efficiency as a Result of an Indirect Electronic Band Gap? *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, *54* (25), 7441–7445. <https://doi.org/10.1002/anie.201501862>.
- (42) López, R.; Gómez, R. Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol–Gel and Commercial TiO₂: A Comparative Study. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, *61* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>.
- (43) Valencia, S.; Marín, J. M.; Restrepo, G. Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticles Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment. *Open Mater. Sci. J.* **2010**, *4* (1), 9–14. <https://doi.org/10.2174/1874088X01004010009>.
- (44) Radecka, M.; Rekas, M.; Trenczek-Zajac, A.; Zakrzewska, K. Importance of the Band Gap Energy and Flat Band Potential for Application of Modified TiO₂ Photoanodes in Water Photolysis. *J. Power Sources* **2008**, *181* (1), 46–55. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.10.082>.
- (45) Guayaquil-Sosa, J. F.; Serrano-Rosales, B.; Valadés-Pelayo, P. J.; de Lasa, H. Photocatalytic Hydrogen Production Using Mesoporous TiO₂ Doped with Pt. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *211*, 337–348. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.04.029>.
- (46) Ashby Mike, Davies Tim, G. S. *The CES EduPack DB for Bulk Functional Materials*. https://www.researchgate.net/publication/281712335_The_CES_EduPack_DB_for_Bulk_Functional_Materials (accessed 2019-02-05).
- (47) Junin, C.; Thanachayanont, C.; Euvananont, C.; Inpor, K.; Limthongkul, P. Effects of Precipitation, Sol-Gel Synthesis Conditions, and Drying Methods on the Properties of Nano-TiO₂ for Photocatalysis Applications. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, No. 6, 974–979. <https://doi.org/10.1002/ejic.200701008>.
- (48) Kim, D. S.; Kwak, S.-Y. The Hydrothermal Synthesis of Mesoporous TiO₂ with High Crystallinity, Thermal Stability, Large Surface Area, and Enhanced Photocatalytic Activity. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *323*, 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.02.010>.
- (49) Ohno, T.; Tagawa, S.; Itoh, H.; Suzuki, H.; Matsuda, T. Size Effect of TiO₂-SiO₂ Nano-Hybrid

- Particle. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113* (1), 119–123. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.034>.
- (50) Anpo, M.; Shima, T.; Kodama, S.; Kubokawa, Y. Photocatalytic Hydrogenation of Propyne with Water on Small-Particle Titania: Size Quantization Effects and Reaction Intermediates. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (16), 4305–4310. <https://doi.org/10.1021/j100300a021>.
- (51) Banerjee, S.; Pillai, S. C.; Falaras, P.; O’Shea, K. E.; Byrne, J. A.; Dionysiou, D. D. New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (15), 2543–2554. <https://doi.org/10.1021/jz501030x>.
- (52) Saqib, N. us; Adnan, R.; Shah, I. A Mini-Review on Rare Earth Metal-Doped TiO₂ for Photocatalytic Remediation of Wastewater. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *23* (16), 15941–15951. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6984-7>.
- (53) Devi, L. G.; Kavitha, R. A Review on Non Metal Ion Doped Titania for the Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants under UV/Solar Light: Role of Photogenerated Charge Carrier Dynamics in Enhancing the Activity. *Appl. Catal. B Environ.* **2013**, *140*, 559–587. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.04.035>.
- (54) Khraisheh, M.; Wu, L.; Al-Muhtaseb, A. H.; Al-Ghouti, M. A. Photocatalytic Disinfection of Escherichia Coli Using TiO₂ P25 and Cu-Doped TiO₂. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, *28*, 369–376. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.023>.
- (55) Jaiswal, R.; Patel, N.; Kothari, D. C.; Miotello, A. Improved Visible Light Photocatalytic Activity of TiO₂ Co-Doped with Vanadium and Nitrogen. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *126*, 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.030>.
- (56) Gonçalves, B. S.; Palhares, H. G.; Souza, T. C. C. D.; Castro, V. G. D.; Silva, G. G.; Silva, B. C.; Krambrock, K.; Soares, R. B.; Lins, V. F. C.; Houmard, M.; Nunes, E. H. M. Effect of the Carbon Loading on the Structural and Photocatalytic Properties of Reduced Graphene Oxide-TiO₂ Nanocomposites Prepared by Hydrothermal Synthesis. *J. Mater. Res. Technol.* **2019**, *8* (6), 6262–6274. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.020>.
- (57) Sclafani, A.; Herrmann, J. M. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (32), 13655–13661. <https://doi.org/10.1021/jp9533584>.
- (58) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357. <https://doi.org/10.1021/cr00017a016>.
- (59) Zhang, Z.; Wang, C.-C.; Zakaria, R.; Ying, J. Y. Role of Particle Size in Nanocrystalline TiO₂-Based Photocatalysts. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10871–10878. <https://doi.org/10.1021/JP982948+>.
- (60) Zhang, Q.; Gao, L.; Guo, J. Effects of Calcination on the Photocatalytic Properties of Nanosized TiO₂ Powders Prepared by TiCl₄ Hydrolysis. *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *26* (3), 207–215. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00122-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00122-3).
- (61) Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (8), 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
- (62) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. *Pure Appl. Chem* **2013**, *85* (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (63) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. **2004**. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- (64) Luis, A.; Ramos, D.; Tanase, S.; Rothenberg, G. *REDES METALORGÂNICAS E SUAS APLICAÇÕES EM CATÁLISE*; 2014; Vol. 37.
- (65) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279.

<https://doi.org/10.1038/46248>.

- (66) Chui, S. S. Y.; Lo, S. M. F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃](N). *Science* (80-.). **1999**, 283 (5405), 1148–1150. <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>.
- (67) Zhou, H. C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*. February 8, 2012, pp 673–674. <https://doi.org/10.1021/cr300014x>.
- (68) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. Ö.; Snurr, R. Q.; O’Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science* (80-.). **2010**, 329 (5990), 424–428. <https://doi.org/10.1126/science.1192160>.
- (69) DeCoste, J. B.; Browe, M. A.; Wagner, G. W.; Rossin, J. A.; Peterson, G. W. Removal of Chlorine Gas by an Amine Functionalized Metal-Organic Framework via Electrophilic Aromatic Substitution. *Chem. Commun.* **2015**, 51 (62), 12474–12477. <https://doi.org/10.1039/c5cc03780h>.
- (70) Feng, D.; Gu, Z. Y.; Li, J. R.; Jiang, H. L.; Wei, Z.; Zhou, H. C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal-Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, 51 (41), 10307–10310. <https://doi.org/10.1002/anie.201204475>.
- (71) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H.-C. Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* **2018**, 30 (37), 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (72) Rangnekar, N.; Mittal, N.; Elyassi, B.; Caro, J.; Tsapatsis, M. Zeolite Membranes-a Review and Comparison with MOFs. *7128 | Chem. Soc. Rev* **2015**, 44, 7128. <https://doi.org/10.1039/c5cs00292c>.
- (73) Millward, A. R.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks with Exceptionally High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (51), 17998–17999. <https://doi.org/10.1021/ja0570032>.
- (74) Hamon, L.; Jolimaître, E.; Pirngruber, G. D. CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic Framework. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49 (16), 7497–7503. <https://doi.org/10.1021/ie902008g>.
- (75) Li, Y.; Xu, H.; Ouyang, S.; Ye, J. Metal-Organic Frameworks for Photocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18 (11), 7563–7572. <https://doi.org/10.1039/C5CP05885F>.
- (76) Devic, T.; Serre, C. High Valence 3p and Transition Metal Based MOFs. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 6097–6115. <https://doi.org/10.1039/C4CS00081A>.
- (77) Alshammari, A.; Jiang, Z.; Cordova, K. E. Metal Organic Frameworks as Emerging Photocatalysts. In *Semiconductor Photocatalysis - Materials, Mechanisms and Applications*; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/63489>.
- (78) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the Structure and Function of Metal-Organic Frameworks via Linker Design. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (16), 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/C4CS00003J>.
- (79) Dhakshinamoorthy, A.; Santiago-Portillo, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Engineering UiO-66 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *ChemCatChem* **2019**, 11 (3), 899–923. <https://doi.org/10.1002/cctc.201801452>.
- (80) Ding, M.; Cai, X.; Jiang, H.-L. Improving MOF Stability: Approaches and Applications. *Chem. Sci.* **2019**, 10 (44), 10209–10230. <https://doi.org/10.1039/C9SC03916C>.
- (81) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103 (27), 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- (82) Wang, K.; Lv, X. L.; Feng, D.; Li, J.; Chen, S.; Sun, J.; Song, L.; Xie, Y.; Li, J. R.; Zhou, H. C. Pyrazolate-Based Porphyrinic Metal-Organic Framework with Extraordinary Base-Resistance. *J.*

- Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (3), 914–919. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b10881>.
- (83) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (12), 6443–6445. <https://doi.org/10.1021/ic300825s>.
- (84) Wang, C.; Liu, C.; He, X.; Sun, Z.-M. A Cluster-Based Mesoporous Ti-MOF with Sodalite Supercages. *Chem. Commun.* **2017**, *53* (85), 11670–11673. <https://doi.org/10.1039/C7CC06652J>.
- (85) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (42), 13850–13851. <https://doi.org/10.1021/ja8057953>.
- (86) DeCoste, J. B.; Peterson, G. W.; Jasuja, H.; Glover, T. G.; Huang, Y.; Walton, K. S. Stability and Degradation Mechanisms of Metal–Organic Frameworks Containing the Zr₆O₄(OH)₄ Secondary Building Unit. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (18), 5642. <https://doi.org/10.1039/c3ta10662d>.
- (87) Mateo, D.; Santiago-Portillo, A.; Albero, J.; Navalón, S.; Alvaro, M.; García, H. Long-Term Photostability in Terephthalate Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58* (49), 17843–17848. <https://doi.org/10.1002/anie.201911600>.
- (88) Gupta, N. K.; Bae, J.; Kim, S.; Kim, K. S. Terephthalate and Trimesate Metal–Organic Frameworks of Mn, Co, and Ni: Exploring Photostability by Spectroscopy. *RSC Adv.* **2021**, *11* (15), 8951–8962. <https://doi.org/10.1039/D1RA00181G>.
- (89) Cao, Y.; Chen, X.; Li, X.; Wang, B. Tuning Surface Functionalization and Pore Structure of UiO-66 Metal–Organic Framework Nanoparticles for Organic Pollutant Elimination. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (5), 5486–5495. <https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C00796>.
- (90) Zhang, K. D.; Tsai, F. C.; Ma, N.; Xia, Y.; Liu, H. L.; Zhan, X. Q.; Yu, X. Y.; Zeng, X. Z.; Jiang, T.; Shi, D.; Chang, C. J. Adsorption Behavior of High Stable Zr-Based MOFs for the Removal of Acid Organic Dye from Water. *Materials (Basel)*. **2017**, *10* (2). <https://doi.org/10.3390/MA10020205>.
- (91) Qin, F.-X.; Jia, S.-Y.; Liu, Y.; Li, H.-Y.; Wu, S.-H. Adsorptive Removal of Bisphenol A from Aqueous Solution Using Metal–Organic Frameworks. *Desalin. Water Treat.* **2015**, *54* (1), 93–102. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.883331>.
- (92) Sann, E. E.; Pan, Y.; Gao, Z.; Zhan, S.; Xia, F. Highly Hydrophobic ZIF-8 Particles and Application for Oil-Water Separation. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *206* (April), 186–191. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.04.027>.
- (93) Chen, C.; Chen, D.; Xie, S.; Quan, H.; Luo, X.; Guo, L. Adsorption Behaviors of Organic Micropollutants on Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66: Analysis of Surface Interactions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (46), 41043–41054. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b13443>.
- (94) Huang, X.-X.; Qiu, L.-G.; Zhang, W.; Yuan, Y.-P.; Jiang, X.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F. Hierarchically Mesostructured MIL-101 Metal–Organic Frameworks: Supramolecular Template-Directed Synthesis and Accelerated Adsorption Kinetics for Dye Removal. *CrystEngComm* **2012**, *14* (5), 1613–1617. <https://doi.org/10.1039/C1CE06138K>.
- (95) Ihsanullah, I. Applications of MOFs as Adsorbents in Water Purification: Progress, Challenges and Outlook. *Curr. Opin. Environ. Sci. Heal.* **2022**, *26*, 100335. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2022.100335>.
- (96) Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M. Visible-Light-Promoted Photocatalytic Hydrogen Production by Using an Amino-Functionalized Ti(IV) Metal–Organic Framework. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (39), 20848–20853. <https://doi.org/10.1021/jp3046005>.
- (97) Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (14), 3364–3367. <https://doi.org/10.1002/anie.201108357>.

- (98) Hendon, C. H.; Tiana, D.; Fontecave, M.; Sanchez, M.; Sasso, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C.; Walsh, A. Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal–Organic Framework through Ligand Functionalization. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6. <https://doi.org/10.1021/ja405350u>.
- (99) Crake, A.; Christoforidis, K. C.; Kafizas, A.; Zafeirotos, S.; Petit, C. CO₂ Capture and Photocatalytic Reduction Using Bifunctional TiO₂/MOF Nanocomposites under UV–Vis Irradiation. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *210*, 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.039>.
- (100) Yan, S.; Ouyang, S.; Xu, H.; Zhao, M.; Zhang, X.; Ye, J. Co-ZIF-9/TiO₂ Nanostructure for Superior CO₂ Photoreduction Activity. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4* (39), 15126–15133. <https://doi.org/10.1039/C6TA04620G>.
- (101) Wang, S.; Wang, X. Photocatalytic CO₂ Reduction by CdS Promoted with a Zeolitic Imidazolate Framework. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *162*, 494–500. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.07.026>.
- (102) Zhao, S. N.; Wang, G.; Poelman, D.; Van Der Voort, P. Metal Organic Frameworks Based Materials for Heterogeneous Photocatalysis. *Molecules*. MDPI AG November 12, 2018. <https://doi.org/10.3390/molecules23112947>.
- (103) Nasalevich, M. A.; Hendon, C. H.; Santaclara, J. G.; Svane, K.; van der Linden, B.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Houtepen, A. J.; van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Walsh, A.; Gascon, J. Electronic Origins of Photocatalytic Activity in D₀ Metal Organic Frameworks. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 23676. <https://doi.org/10.1038/srep23676>.
- (104) Baerlocher, C.; Mccusker, L. B.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed.; Structure Commission of the International Zeolite Association - Elsevier B.V: Amsterdam, 2007.
- (105) Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H. C. Tuning the Topology and Functionality of Metal–Organic Frameworks by Ligand Design. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44* (2), 123–133. <https://doi.org/10.1021/ar100112y>.
- (106) McGuire, C. V.; Forgan, R. S. The Surface Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (25), 5199–5217. <https://doi.org/10.1039/c4cc04458d>.
- (107) Ragon, F.; Horcajada, P.; Chevreau, H.; Hwang, Y. K.; Lee, U. H.; Miller, S. R.; Devic, T.; Chang, J. S.; Serre, C. In Situ Energy-Dispersive x-Ray Diffraction for the Synthesis Optimization and Scale-up of the Porous Zirconium Terephthalate UiO-66. *Inorg. Chem.* **2014**, *53* (5), 2491–2500. <https://doi.org/10.1021/ic402514n>.
- (108) Sánchez-Sánchez, M.; Getachew, N.; Díaz, K.; Díaz-García, M.; Chebude, Y.; Díaz, I. Synthesis of Metal–Organic Frameworks in Water at Room Temperature: Salts as Linker Sources. *Green Chem.* **2015**, *17* (3), 1500–1509. <https://doi.org/10.1039/c4gc01861c>.
- (109) Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17* (24), 6643–6651. <https://doi.org/10.1002/chem.201003211>.
- (110) Forgan, R. S. Modulated Self-Assembly of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (18), 4546–4562. <https://doi.org/10.1039/D0SC01356K>.
- (111) Feng, D.; Chung, W. C.; Wei, Z.; Gu, Z. Y.; Jiang, H. L.; Chen, Y. P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H. C. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 17105–17110. <https://doi.org/10.1021/ja408084j>.
- (112) Lv, X. L.; Wang, K.; Wang, B.; Su, J.; Zou, X.; Xie, Y.; Li, J. R.; Zhou, H. C. A Base-Resistant Metalloporphyrin Metal–Organic Framework for C–H Bond Halogenation. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (1), 211–217. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b09463>.
- (113) Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S. Nanoporous Nanorods Fabricated by Coordination Modulation and Oriented Attachment Growth. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2009**, *48* (26), 4739–4743. <https://doi.org/10.1002/anie.200901177>.
- (114) Diring, S.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Tsuruoka, T.; Kitagawa, S. Controlled Multiscale

- Synthesis of Porous Coordination Polymer in Nano/Micro Regimes. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (16), 4531–4538. <https://doi.org/10.1021/cm101778g>.
- (115) Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (82), 9449–9451. <https://doi.org/10.1039/C3CC46105J>.
- (116) Cravillon, J.; Nayuk, R.; Springer, S.; Feldhoff, A.; Huber, K.; Wiebcke, M. Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved in Situ Static Light Scattering. *Chem. Mater.* **2011**, *23* (8), 2130–2141. <https://doi.org/10.1021/cm103571y>.
- (117) Cravillon, J.; Schröder, C. A.; Bux, H.; Rothkirch, A.; Caro, J.; Wiebcke, M. Formate Modulated Solvothermal Synthesis of ZIF-8 Investigated Using Time-Resolved in Situ X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy. *CrystEngComm* **2012**, *14* (2), 492–498. <https://doi.org/10.1039/c1ce06002c>.
- (118) Goesten, M.; Stavitski, E.; Pidko, E. A.; Gücüyener, C.; Boshuizen, B.; Ehrlich, S. N.; Hensen, E. J. M.; Kapteijn, F.; Gascon, J. The Molecular Pathway to ZIF-7 Microrods Revealed by in Situ Time-Resolved Small- and Wide-Angle x-Ray Scattering, Quick-Scanning Extended X-Ray Absorption Spectroscopy, and DFT Calculations. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (24), 7809–7816. <https://doi.org/10.1002/chem.201204638>.
- (119) Moh, P. Y.; Brenda, M.; Anderson, M. W.; Attfield, M. P. Crystallisation of Solvothermally Synthesised ZIF-8 Investigated at the Bulk, Single Crystal and Surface Level. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9672–9678. <https://doi.org/10.1039/c3ce40943k>.
- (120) Bustamante, E. L.; Fernández, J. L.; Zamaro, J. M. Influence of the Solvent in the Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) Nanocrystals at Room Temperature. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *424*, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.03.014>.
- (121) Guo, H.; Zhu, Y.; Wang, S.; Su, S.; Zhou, L.; Zhang, H. Combining Coordination Modulation with Acid-Base Adjustment for the Control over Size of Metal-Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (3), 444–450. <https://doi.org/10.1021/cm202593h>.
- (122) Pham, M. H.; Vuong, G. T.; Fontaine, F. G.; Do, T. O. Rational Synthesis of Metal-Organic Framework Nanocubes and Nanosheets Using Selective Modulators and Their Morphology-Dependent Gas-Sorption Properties. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12* (6), 3091–3095. <https://doi.org/10.1021/cg300297p>.
- (123) Hermes, S.; Witte, T.; Hikov, T.; Zacher, D.; Bahnmüller, S.; Langstein, G.; Huber, K.; Fischer, R. A. Trapping Metal-Organic Framework Nanocrystals: An in-Situ Time-Resolved Light Scattering Study on the Crystal Growth of MOF-5 in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (17), 5324–5325. <https://doi.org/10.1021/ja068835i>.
- (124) Choi, J. S.; Son, W. J.; Kim, J.; Ahn, W. S. Metal-Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to Be Considered. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116* (1–3), 727–731. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.033>.
- (125) Taddei, M.; Dümbgen, K. C.; Van Bokhoven, J. A.; Ranocchiari, M. Aging of the Reaction Mixture as a Tool to Modulate the Crystallite Size of UiO-66 into the Low Nanometer Range. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (38), 6411–6414. <https://doi.org/10.1039/C6CC02517J>.
- (126) Seo, Y. K.; Yoon, J. W.; Lee, J. S.; Lee, U. H.; Hwang, Y. K.; Jun, C. H.; Horcajada, P.; Serre, C.; Chang, J. S. Large Scale Fluorine-Free Synthesis of Hierarchically Porous Iron(III) Trimesate MIL-100(Fe) with a Zeolite MTN Topology. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *157*, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.02.027>.
- (127) Mondloch, J. E.; Karagiari, O.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Activation of Metal-Organic Framework Materials. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9258. <https://doi.org/10.1039/c3ce41232f>.
- (128) Ragon, F.; Campo, B.; Yang, Q.; Martineau, C.; Wiersum, A. D.; Lago, A.; Guillerme, V.; Hemsley, C.; Eubank, J. F.; Vishnuvarthan, M.; Taulelle, F.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Serre, C.; Devic, T.; Clet, G. Acid-Functionalized UiO-66(Zr) MOFs and Their Evolution after Intra-Framework Cross-Linking: Structural Features

- and Sorption Properties. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (7), 3294–3309. <https://doi.org/10.1039/c4ta03992k>.
- (129) Abrahams, B. F.; Hoskins, B. F.; Michail, D. M.; Robson, R. Assembly of Porphyrin Building Blocks into Network Structures with Large Channels. *Nature* **1994**, *369* (6483), 727–729. <https://doi.org/10.1038/369727a0>.
- (130) Nelson, A. P.; Farha, O. K.; Mulfort, K. L.; Hupp, J. T. Supercritical Processing as a Route to High Internal Surface Areas and Permanent Microporosity in Metal–Organic Framework Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (2), 458–460. <https://doi.org/10.1021/ja808853q>.
- (131) Bae, Y.-S.; Dubbeldam, D.; Nelson, A.; Walton, K. S.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Strategies for Characterization of Large-Pore Metal–Organic Frameworks by Combined Experimental and Computational Methods. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (20), 4768–4777. <https://doi.org/10.1021/cm803218f>.
- (132) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. Ö.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>.
- (133) Ma, L.; Jin, A.; Xie, Z.; Lin, W. Freeze Drying Significantly Increases Permanent Porosity and Hydrogen Uptake in 4,4-Connected Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, *48* (52), 9905–9908. <https://doi.org/10.1002/anie.200904983>.
- (134) He, Y. P.; Tan, Y. X.; Zhang, J. Comparative Study of Activation Methods on Tuning Gas Sorption Properties of a Metal–Organic Framework with Nanosized Ligands. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (21), 11232–11234. <https://doi.org/10.1021/ic3017529>.
- (135) Hou, J.; Sapanik, A. F.; Bennett, T. D. Metal–Organic Framework Gels and Monoliths. *Chemical Science*. Royal Society of Chemistry January 2, 2020, pp 310–323. <https://doi.org/10.1039/c9sc04961d>.
- (136) Ahmed, A.; Hasell, T.; Clowes, R.; Myers, P.; Cooper, A. I.; Zhang, H. Aligned Macroporous Monoliths with Intrinsic Microporosity via a Frozen–Solvent–Templating Approach. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (9), 1717–1720. <https://doi.org/10.1039/c4cc08919g>.
- (137) Liu, X. Metal–Organic Framework UiO-66 Membranes. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2020**, *14* (2), 216–232. <https://doi.org/10.1007/s11705-019-1857-5>.
- (138) Silva, C. G.; Luz, I.; Llabrés I Xamena, F. X.; Corma, A.; García, H. Water Stable Zr–Benzenedicarboxylate Metal–Organic Frameworks as Photocatalysts for Hydrogen Generation. *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16* (36), 11133–11138. <https://doi.org/10.1002/chem.200903526>.
- (139) García, H.; Navalon, S. *Metal–Organic Frameworks: Applications in Separations and Catalysis*; Wiley-VCH, 2018.
- (140) Anjum, M. W.; Vermoortele, F.; Khan, A. L.; Bueken, B.; De Vos, D. E.; Vankelecom, I. F. J. Modulated UiO-66-Based Mixed-Matrix Membranes for CO₂ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (45), 25193–25201. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08964>.
- (141) Garibay, S. J.; Cohen, S. M. Isoreticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (41), 7700–7702. <https://doi.org/10.1039/c0cc02990d>.
- (142) Kandiah, M.; Usseglio, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P.; Tilset, M. Post-Synthetic Modification of the Metal–Organic Framework Compound UiO-66. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (44), 9848–9851. <https://doi.org/10.1039/c0jm02416c>.
- (143) Katz, M. J.; Brown, Z. J.; Colón, Y. J.; Siu, P. W.; Scheidt, K. A.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and Their Derivatives. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (82), 9449. <https://doi.org/10.1039/c3cc46105j>.
- (144) Mondloch, J. E.; Bury, W.; Fairen-Jimenez, D.; Kwon, S.; Demarco, E. J.; Weston, M. H.; Sarjeant, A. A.; Nguyen, S. T.; Stair, P. C.; Snurr, R. Q.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Vapor-Phase Metalation by Atomic Layer Deposition in a Metal–Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (28), 10294–10297. <https://doi.org/10.1021/ja4050828>.

- (145) Deria, P.; Mondloch, J. E.; Tylianakis, E.; Ghosh, P.; Bury, W.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Perfluoroalkane Functionalization of NU-1000 via Solvent-Assisted Ligand Incorporation: Synthesis and CO₂ Adsorption Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (45), 16801–16804. <https://doi.org/10.1021/ja408959g>.
- (146) Wang, T. C.; Vermeulen, N. A.; Kim, I. S.; Martinson, A. B. F.; Stoddart, J. F.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Scalable Synthesis and Post-Modification of a Mesoporous Metal-Organic Framework Called NU-1000. *Nat. Protoc.* **2016**, *11* (1), 149–162. <https://doi.org/10.1038/nprot.2016.001>.
- (147) Bobbitt, N. S.; Mendonca, M. L.; Howarth, A. J.; Islamoglu, T.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Snurr, R. Q. Metal-Organic Frameworks for the Removal of Toxic Industrial Chemicals and Chemical Warfare Agents. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry June 7, 2017, pp 3357–3385. <https://doi.org/10.1039/c7cs00108h>.
- (148) Guo, H.; Lin, F.; Chen, J.; Li, F.; Weng, W. Metal-Organic Framework MIL-125(Ti) for Efficient Adsorptive Removal of Rhodamine B from Aqueous Solution. *Appl. Organomet. Chem.* **2015**, *29* (1), 12–19. <https://doi.org/10.1002/aoc.3237>.
- (149) Kim, S. N.; Kim, J.; Kim, H. Y.; Cho, H. Y.; Ahn, W. S. Adsorption/Catalytic Properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. *Catal. Today* **2013**, *204*, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.08.014>.
- (150) Shen, J.; Wu, Y. nan; Zhang, B.; Li, F. Adsorption of Rhodamine B Dye by Biomimetic Mesoporous SiO₂ Nanosheets. *Clean Technol. Environ. Policy* **2015**, *17* (8), 2289–2298. <https://doi.org/10.1007/s10098-015-0970-5>.
- (151) Sohail, M.; Yun, Y.-N.; Lee, E.; Kim, S. K.; Cho, K.; Kim, J.-N.; Kim, T. W.; Moon, J.-H.; Kim, H. Synthesis of Highly Crystalline NH₂-MIL-125 (Ti) with S-Shaped Water Isotherms for Adsorption Heat Transformation. *Cryst. Growth Des.* **2017**, *17* (3), 1208–1213. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01597>.
- (152) Nguyen, H. L.; Gándara, F.; Furukawa, H.; Doan, T. L. H.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M. A Titanium-Organic Framework as an Exemplar of Combining the Chemistry of Metal- and Covalent-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (13), 4330–4333. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01233>.
- (153) Nguyen, H. L.; Vu, T. T.; Le, D.; Doan, T. L. H.; Nguyen, V. Q.; Phan, N. T. S. A Titanium-Organic Framework: Engineering of the Band-Gap Energy for Photocatalytic Property Enhancement. *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 338–342. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02642>.
- (154) Hong, K.; Chun, H. Nonporous Titanium-Oxo Molecular Clusters That Reversibly and Selectively Adsorb Carbon Dioxide. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (17), 9705–9707. <https://doi.org/10.1021/ic401122u>.
- (155) Sun, D.; Liu, W.; Fu, Y.; Fang, Z.; Sun, F.; Fu, X.; Zhang, Y.; Li, Z. Noble Metals Can Have Different Effects on Photocatalysis Over Metal-Organic Frameworks (MOFs): A Case Study on M/NH₂-MIL-125(Ti) (M=Pt and Au). *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (16), 4780–4788. <https://doi.org/10.1002/chem.201304067>.
- (156) Li, X.; Pi, Y.; Hou, Q.; Yu, H.; Li, Z.; Li, Y.; Xiao, J. Amorphous TiO₂@NH₂-MIL-125(Ti) Homologous MOF-Encapsulated Heterostructures with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (15), 1917–1920. <https://doi.org/10.1039/C7CC09072B>.
- (157) Wang, M.; Wang, D.; Li, Z. Self-Assembly of CPO-27-Mg/TiO₂ Nanocomposite with Enhanced Performance for Photocatalytic CO₂ Reduction. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *183*, 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.037>.
- (158) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials : Synthesis , Properties , Modifications , and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2891–2959.
- (159) Viswanathan, B.; Raj, K. J. A. Effect of Surface Area, Pore Volume and Particle Size of P25 Titania on the Phase Transformation of Anatase to Rutile. *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2009**, *48* (10), 1378–1382.
- (160) Guillerm, V.; Ragon, F.; Dan-Hardi, M.; Devic, T.; Vishnuvarthan, M.; Campo, B.; Vimont, A.;

- Clet, G.; Yang, Q.; Maurin, G.; Férey, G.; Vittadini, A.; Gross, S.; Serre, C. A Series of Isoreticular, Highly Stable, Porous Zirconium Oxide Based Metal-Organic Frameworks. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2012**, *51* (37), 9267–9271. <https://doi.org/10.1002/anie.201204806>.
- (161) Ambroz, F.; Macdonald, T. J.; Martis, V.; Parkin, I. P. Evaluation of the BET Theory for the Characterization of Meso and Microporous MOFs. *Small Methods* **2018**, *2* (11), 1800173. <https://doi.org/10.1002/smt.201800173>.
- (162) Wang, A.; Zhou, Y.; Wang, Z.; Chen, M.; Sun, L.; Liu, X. Titanium Incorporated with UiO-66(Zr)-Type Metal-Organic Framework (MOF) for Photocatalytic Application. *RSC Adv.* **2016**, *6* (5), 3671–3679. <https://doi.org/10.1039/c5ra24135a>.
- (163) Liu, N.; Hu, B.; Tang, K.; Xia, T.; Li, F.; Quan, G.; Zhang, X.; Tang, L. Assembling UiO-66 into Layered HTiNbO₅ Nanosheets for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Surfaces and Interfaces* **2023**, *41* (April), 103134. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103134>.
- (164) Kumar, S. *ORGANIC CHEMISTRY: Spectroscopy of Organic Compounds*. University of Babylon. http://www.uobabylon.edu.iq/eprints/publication_11_8282_250.pdf (accessed 2017-11-13).
- (165) Huertas, R. M.; Fraga, M. C.; Crespo, J. G.; Pereira, V. J. Sol-Gel Membrane Modification for Enhanced Photocatalytic Activity. *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *180*, 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.02.047>.
- (166) KARINO, S.; HOJO, J. Synthesis and Characterization of TiO₂-Coated SiO₂ Particles by Hydrolysis of Titanium Alkoxide in Alcohol Solvents. *J. Ceram. Soc. Japan* **2010**, *118* (1379), 591–596. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.591>.
- (167) Hwang, K.-J.; Lee, J.-W.; Shim, W.-G.; Jang, H. D.; Lee, S.-I.; Yoo, S.-J. Adsorption and Photocatalysis of Nanocrystalline TiO₂ Particles Prepared by Sol–Gel Method for Methylene Blue Degradation. *Adv. Powder Technol.* **2012**, *23* (3), 414–418. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2011.05.010>.
- (168) Qiu, J.; Feng, Y.; Zhang, X.; Jia, M.; Yao, J. Acid-Promoted Synthesis of UiO-66 for Highly Selective Adsorption of Anionic Dyes: Adsorption Performance and Mechanisms. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *499*, 151–158. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.03.101>.
- (169) Jrad, A.; Damacet, P.; Yaghi, Z.; Ahmad, M.; Hmadeh, M. Zr-Based Metal–Organic Framework Nanocrystals for Water Remediation. *ACS Appl. Nano Mater.* **2022**, *5* (8), 10795–10808. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c02128>.
- (170) Butova, V. V.; Budnyk, A. P.; Charykov, K. M.; Vetlitsyna-Novikova, K. S.; Lamberti, C.; Soldatov, A. V. Water as a Structure-Driving Agent between the UiO-66 and MIL-140A Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (7), 901–904. <https://doi.org/10.1039/c8cc07709f>.
- (171) Ho, Y. S.; McKay, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* **1998**, *76* (4), 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- (172) Li, J.; Gong, J. L.; Zeng, G. M.; Zhang, P.; Song, B.; Cao, W. C.; Liu, H. Y.; Huan, S. Y. Zirconium-Based Metal Organic Frameworks Loaded on Polyurethane Foam Membrane for Simultaneous Removal of Dyes with Different Charges. *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *527*, 267–279. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2018.05.028>.
- (173) Bueken, B.; Van Velthoven, N.; Willhammar, T.; Stassin, T.; Stassen, I.; Keen, D. A.; Baron, G. V.; Denayer, J. F. M.; Ameloot, R.; Bals, S.; De Vos, D.; Bennett, T. D. Gel-Based Morphological Design of Zirconium Metal-Organic Frameworks. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (5), 3939–3948. <https://doi.org/10.1039/c6sc05602d>.
- (174) Hao, L.; Li, X.; Hurlock, M. J.; Tu, X.; Zhang, Q. Hierarchically Porous UiO-66: Facile Synthesis, Characterization and Application. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (83), 11817–11820. <https://doi.org/10.1039/c8cc05895d>.
- (175) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (14), 4068–4071. <https://doi.org/10.1021/cm501859p>.

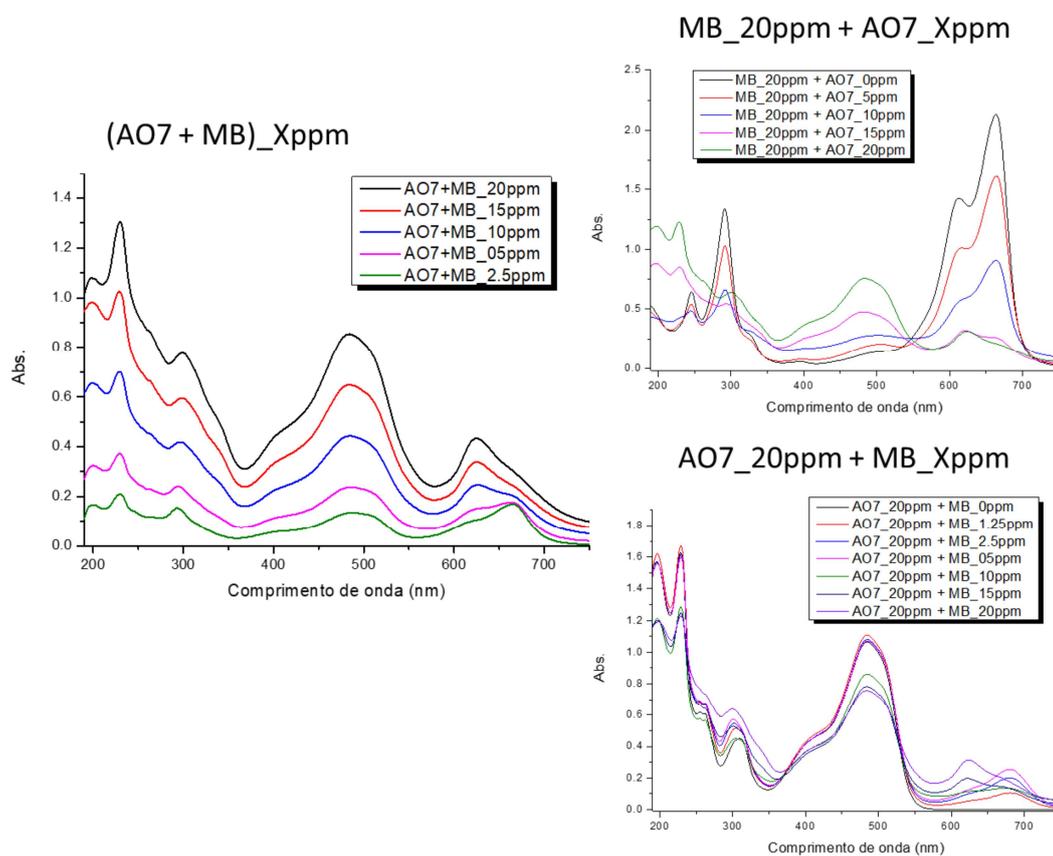
- (176) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Bordiga, S.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P. Defect Engineering: Tuning the Porosity and Composition of the Metal–Organic Framework UiO-66 via Modulated Synthesis. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (11), 3749–3761. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00602>.
- (177) Zhang, A.; Liu, B.; Liu, M.; Xie, Z.; Wang, D.; Feng, G. The Adsorption Properties of Defect Controlled Metal-Organic Frameworks of UiO-66. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *270*, 118842. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118842>.
- (178) Butova, V. V.; Vetlitsyna-Novikova, K. S.; Pankin, I. A.; Charykov, K. M.; Trigub, A. L.; Soldatov, A. V. Microwave Synthesis and Phase Transition in UiO-66/MIL-140A System. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *296*, 109998. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2020.109998>.
- (179) Zhao, X.; Bu, X.; Wu, T.; Zheng, S. T.; Wang, L.; Feng, P. Selective Anion Exchange with Nanogated Isoreticular Positive Metal-Organic Frameworks. *Nat. Commun.* **2013**, *4* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms3344>.
- (180) Yoon, S.; Calvo, J. J.; So, M. C. Removal of Acid Orange 7 from Aqueous Solution by Metal-Organic Frameworks. *Crystals* **2019**, *9* (1). <https://doi.org/10.3390/cryst9010017>.
- (181) Rahman, K. O.; Aziz, K. H. H. Utilizing Scrap Printed Circuit Boards to Fabricate Efficient Fenton-like Catalysts for the Removal of Pharmaceutical Diclofenac and Ibuprofen from Water. *J. Environ. Chem. Eng.* **2022**, *10* (6), 109015. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.109015>.
- (182) Mestre, A. S.; Pires, J.; Nogueira, J. M. F.; Carvalho, A. P. Activated Carbons for the Adsorption of Ibuprofen. *Carbon N. Y.* **2007**, *45* (10), 1979–1988. <https://doi.org/10.1016/J.CARBON.2007.06.005>.
- (183) Zhao, D.; Cai, C. Cerium-Based UiO-66 Metal-Organic Framework for Synergistic Dye Adsorption and Photodegradation: A Discussion of the Mechanism. *Dye. Pigment.* **2021**, *185*, 108957. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2020.108957>.
- (184) Yang, J. M. A Facile Approach to Fabricate an Immobilized-Phosphate Zirconium-Based Metal-Organic Framework Composite (UiO-66-P) and Its Activity in the Adsorption and Separation of Organic Dyes. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *505*, 178–185. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2017.05.040>.
- (185) Dinh, H. T.; Tran, N. T.; Trinh, D. X. Investigation into the Adsorption of Methylene Blue and Methyl Orange by UiO-66-NO₂ Nanoparticles. *J. Anal. Methods Chem.* **2021**, *2021*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2021/5512174>.
- (186) Sun, W.; Li, H.; Li, H.; Li, S.; Cao, X. Adsorption Mechanisms of Ibuprofen and Naproxen to UiO-66 and UiO-66-NH₂: Batch Experiment and DFT Calculation. *Chem. Eng. J.* **2019**, *360*, 645–653. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.12.021>.
- (187) Gomes, A. L. M.; Andrade, P. H. M.; Palhares, H. G.; Dumont, M. R.; Soares, D. C. F.; Volkringer, C.; Houmard, M.; Nunes, E. H. M. Facile Sol–Gel Synthesis of Silica Sorbents for the Removal of Organic Pollutants from Aqueous Media. *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *15*, 4580–4594. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.10.069>.
- (188) Brião, G. V.; Jahn, S. L.; Foletto, E. L.; Dotto, G. L. Highly Efficient and Reusable Mesoporous Zeolite Synthesized from a Biopolymer for Cationic Dyes Adsorption. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *556* (July), 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.019>.
- (189) Andrade, P. H. M.; Ahouari, H.; Volkringer, C.; Loiseau, T.; Vezin, H.; Hureau, M.; Moissette, A. Electron-Donor Functional Groups, Band Gap Tailoring, and Efficient Charge Separation: Three Keys To Improve the Gaseous Iodine Uptake in MOF Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15* (25), 31032–31048. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c04955>.
- (190) Cheng, X. M.; Dao, X. Y.; Wang, S. Q.; Zhao, J.; Sun, W. Y. Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Activity over NH₂-MIL-125(Ti) by Facet Regulation. *ACS Catal.* **2021**, *11* (2), 650–658. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c04426>.
- (191) Fan, Y. H.; Zhang, S. W.; Qin, S. Bin; 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 Mesoporous Mater.* **2018**, *263* (December 2017), 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.016>.
- (192) Li, Z.; Che, G.; Jiang, W.; Liu, L.; Wang, H. Visible-Light-Driven CQDs@MIL-125(Ti) Nanocomposite Photocatalyst with Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Tetracycline. *RSC Adv.* **2019**, *9* (57), 33238–33245. <https://doi.org/10.1039/c9ra05600a>.
- (193) Farha, O. K.; Hupp, J. T. Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (8), 1166–1175. <https://doi.org/10.1021/ar1000617>.
- (194) Farha, O. K.; Malliakas, C. D.; Kanatzidis, M. G.; Hupp, J. T. Control over Catenation in Metal–Organic Frameworks via Rational Design of the Organic Building Block. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (3), 950–952. <https://doi.org/10.1021/ja909519e>.
- (195) Ibrahim, A. H.; El-Mehalmey, W. A.; Haikal, R. R.; Safy, M. E. A.; Amin, M.; Shatla, H. R.; Karakalos, S. G.; Alkordi, M. H. Tuning the Chemical Environment within the UiO-66-NH₂ Nanocages for Charge-Dependent Contaminant Uptake and Selectivity. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (22), 15078–15087. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01611>.
- (196) Nanthamathee, C.; Chantarangkul, C.; Jakkrawhad, C.; Payaka, A.; Dechatiwongse, P. Fine-Tuning the Dye Adsorption Capacity of UiO-66 by a Mixed-Ligand Approach. *Heliyon* **2022**, *8* (2). <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2022.E08961>.
- (197) Alfè, M.; Gargiulo, V.; Amati, M.; Maraloiu, V. A.; Maddalena, P.; Lettieri, S. Mesoporous TiO₂ from Metal–Organic Frameworks for Photo-Luminescence-Based Optical Sensing of Oxygen. *Catalysts* **2021**, *11* (7). <https://doi.org/10.3390/catal11070795>.
- (198) Aghajanzadeh, M.; Zamani, M.; Molavi, H.; Khieri Manjili, H.; Danafar, H.; Shojaei, A. Preparation of Metal–Organic Frameworks UiO-66 for Adsorptive Removal of Methotrexate from Aqueous Solution. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2018**, *28* (1), 177–186. <https://doi.org/10.1007/s10904-017-0709-3>.
- (199) Cao, Y.; Zhang, H.; Song, F.; Huang, T.; Ji, J.; Zhong, Q.; Chu, W.; Xu, Q. UiO-66-NH₂/GO Composite: Synthesis, Characterization and CO₂ Adsorption Performance. *Materials (Basel)*. **2018**, *11* (4). <https://doi.org/10.3390/ma11040589>.
- (200) Zhang, J.; Hu, Y.; Qin, J.; Yang, Z.; Fu, M. TiO₂-UiO-66-NH₂ Nanocomposites as Efficient Photocatalysts for the Oxidation of VOCs. *Chem. Eng. J.* **2020**, *385*, 123814. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123814>.
- (201) Liew, A. S. Y.; Teo, S. E.; Nguang, S. Y.; Rizalman, N. S.; Tahir, N.; Wong, S. R.; Moh, P. Y. Feasibility of NH₂-MIL-125 as an Adsorbent for the Removal of Organic Pollutant in Water. *Trans. Sci. Technol.* **2020**, *7* (4), 198–203.
- (202) Fernandez-Perez, A.; Marban, G. Visible Light Spectroscopic Analysis of Methylene Blue in Water; What Comes after Dimer? *ACS Omega* **2020**, *5* (46), 29801–29815. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03830>.
- (203) Khan, I.; Saeed, K.; Zekker, I.; Zhang, B.; Hendi, A. H.; Ahmad, A.; Ahmad, S.; Zada, N.; Ahmad, H.; Shah, L. A.; Shah, T.; Khan, I. Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water (Switzerland)* **2022**, *14* (2). <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- (204) Blanchard, J.; In, M.; Schaudel, B.; Sanchez, C. Hydrolysis and Condensation Reactions of Transition Metal Alkoxides: Calorimetric Study and Evaluation of the Extent of Reaction. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998* (8), 1115–1127. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199808\)1998:8<1115::AID-EJIC1115>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199808)1998:8<1115::AID-EJIC1115>3.0.CO;2-N).
- (205) Palhares, H. G.; Gonçalves, B. S.; Silva, L. M. C.; Nunes, E. H. M.; Houmard, M. Clarifying the Roles of Hydrothermal Treatment and Silica Addition to Synthesize TiO₂-Based Nanocomposites with High Photocatalytic Performance. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2020**, *95* (1), 119–135. <https://doi.org/10.1007/s10971-020-05265-4>.
- (206) Palhares, H. G.; Nunes, E. H. M.; Houmard, M. Heat Treatment as a Key Factor for Enhancing the Photodegradation Performance of Hydrothermally-Treated Sol–Gel TiO₂–SiO₂ Nanocomposites.

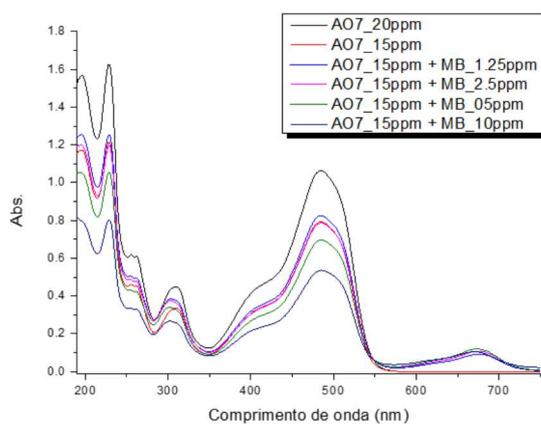
- J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2021**, 1–10. <https://doi.org/10.1007/s10971-021-05545-7>.
- (207) Konstantinou, I. K.; Albanis, T. A. TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *49* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
- (208) Starling, M. C. V. M.; Castro, L. A. S.; Marcelino, R. B. P.; Leão, M. M. D.; Amorim, C. C. Optimized Treatment Conditions for Textile Wastewater Reuse Using Photocatalytic Processes under UV and Visible Light Sources. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2016**, *24* (7), 6222–6232. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6157-8>.
- (209) Hendrickx, K.; Vanpoucke, D. E. P.; Leus, K.; Lejaeghere, K.; Deyne, A. V. Y.-D.; Speybroeck, V. Van; Voort, P. Van Der; Hemelsoet, K. Understanding Intrinsic Light Absorption Properties of UiO-66 Frameworks: A Combined Theoretical and Experimental Study. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (22), 10701–10710. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B01593>.
- (210) Rueda-Navarro, C. M.; Ferrer, B.; Baldoví, H. G.; Navalón, S. Photocatalytic Hydrogen Production from Glycerol Aqueous Solutions as Sustainable Feedstocks Using Zr-Based UiO-66 Materials under Simulated Sunlight Irradiation. *Nanomaterials* **2022**, *12* (21). <https://doi.org/10.3390/nano12213808>.
- (211) Meng, J.; Chen, Q.; Lu, J.; Liu, H. Z-Scheme Photocatalytic CO₂ Reduction on a Heterostructure of Oxygen-Defective ZnO/Reduced Graphene Oxide/UiO-66-NH₂ under Visible Light. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (1), 550–562. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14282>.

Anexo

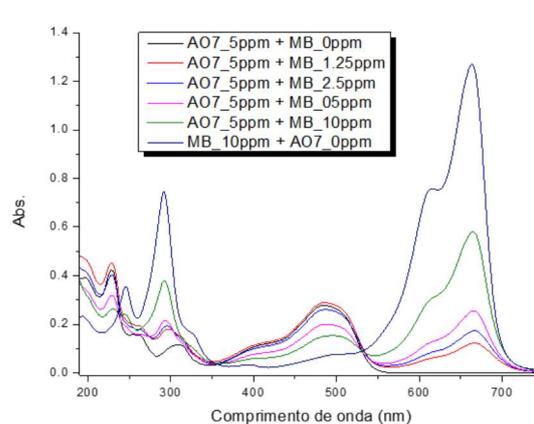
Curvas de referência da mistura AO7 e MB (capítulo 6)



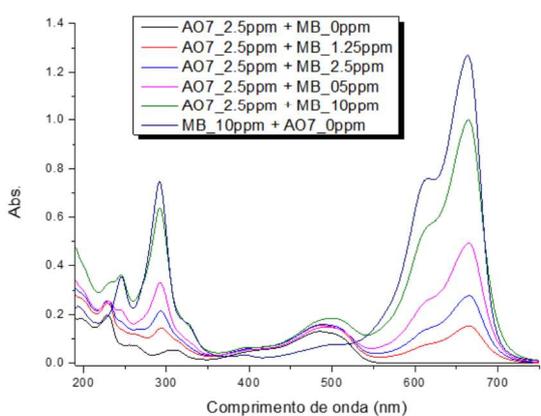
AO7_15ppm + MB_Xppm



AO7_5ppm + MB_Xppm



AO7_2,5ppm + MB_Xppm



AO7_1ppm + MB_Xppm

