

UNIVERSIDADE FEDERAL DE JUIZ DE FORA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
MESTRADO EM QUÍMICA

Talita Valverde Ferreira da Silva

**Estudo da remoção de corantes em fase líquida utilizando polímeros de coordenação como
materiais adsorventes**

Juiz de Fora

2024

Talita Valverde Ferreira da Silva

Estudo da remoção de corantes em fase líquida utilizando polímeros de coordenação como materiais adsorventes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Prof. Dr. Marcone Augusto Leal de Oliveira

Juiz de Fora

2024

Ficha catalográfica elaborada através do programa de geração automática da Biblioteca Universitária da UFJF, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Silva, Talita Valverde Ferreira da.

Estudo da remoção de corantes em fase líquida utilizando polímeros de coordenação como materiais adsorventes / Talita Valverde Ferreira da Silva. -- 2024.

156 p. : il.

Orientadora: Charlane Cimini Corrêa

Coorientador: Marccone Augusto Leal de Oliveira

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química, 2024.

1. MOF-808 (Zr). 2. MIL-101 (Cr). 3. adsorção. 4. box-benken-design. 5. Estudo de cinética. I. Corrêa, Charlane Cimini, orient. II. Oliveira, Marccone Augusto Leal de, coorient. III. Título.

Talita Valverde Ferreira da Silva

Estudo da remoção de corantes em fase líquida utilizando polímeros de coordenação como materiais adsorventes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química.

Aprovada em 23 de fevereiro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Charlane Cimini Corrêa - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora

Dr. Gonzalo Guillermo Visbal Silva
Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

Profa. Dra. Celly Mleko Shinohara Izumi
Universidade Federal de Juiz de Fora

Juiz de Fora, 11/01/2024.



Documento assinado eletronicamente por **Charlane Cimini Correa, Professor(a)**, em 23/02/2024, às 16:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



Documento assinado eletronicamente por **Celly Mleko Shinohara Izumi, Professor(a)**, em 23/02/2024, às 16:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).

PROFF 01.8 - Termo de aprovação COORD-PPG-QUÍMICA 1860899 SEI 202413015024024-06 / pg. 1



Documento assinado eletronicamente por **Gonzalo Guillermo Visbal Silva, Usuário Externo**, em 23/02/2024, às 17:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do [Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no Portal do SEI-Ufjf (www2.ufjf.br/SEI) através do ícone Conferência de Documentos, informando o código verificador **1660959** e o código CRC **4B2172D4**.

*Dedico este trabalho à todas as pessoas que me
acompanharam e apoiaram durante a minha jornada acadêmica.*

AGRADECIMENTOS

Uau, enfim chegou o momento de escrever os agradecimentos. Quem me conhece bem sabe que eu penso neste momento desde o primeiro dia do mestrado. “Quem afinal estaria na minha célebre lista? rsrs” Por sorte, tenho muitas pessoas a quem agradecer por terem me apoiado e direcionado para os melhores caminhos durante a realização deste trabalho.

Primeiramente e o mais importante de todos, agradecer a Deus por guiar meus caminhos até aqui durante esses desafios e provavelmente os mais difíceis da minha vida até o momento que foram a faculdade e o mestrado. Sem Ele e sem a fé que Ele está sempre por mim, nada disso teria sido possível.

Agradecer a minha mãe, Maria Lúcia que faz tudo por mim desde que eu nasci e sempre me incentivou a levar a sério os estudos, mesmo que às cegas, sem saber direito onde os estudos poderiam me levar, sendo eu a primeira da família a cursar uma faculdade e agora, a primeira que pode vir a ser mestre. Mãe, sem você por perto para incentivar, ajudar a resolver meus problemas, para me chamar para dar uma volta na praia em momentos aleatórios para diminuir meu nível de estresse e ansiedade nada na minha vida seria possível.

Agradecer ao meu padrasto, Edmundo, que também acompanha as minhas doideiras e da minha mãe desde meus 6 anos de idade. Nesse tempo (um pouco mais de duas décadas) você também esteve presente, juntamente com a minha mãe, em tudo que eu precisei.

Agradecer imensamente a minha orientadora, minha mãe científica, professora Charlane, que mudou o jeito com que eu faço química. A cada palavra que eu escrevo, cada gráfico que eu ploto, eu sempre lembro das suas dicas, suas correções, isso fez com que eu evoluísse não só como química, mas como pessoa ao pensar que cada detalhe faz a diferença. Além disso, sempre se dispõe a ajudar cada aluno, com respeito e paciência. Até mesmo quando sua agenda está lotada, faz questão que seus alunos estejam preparados para qualquer avaliação. Charlane você é demais!!!

Ao meu pai científico e coorientador, Professor Marcone que me atura desde a época do TCC. No mestrado, quando decidi chamá-lo para me coorientar, na primeira reunião eu pensei: “Marcone está ficando louco querendo que eu trabalhe com planejamento de experimentos, estatística” e hoje faz tanto sentido para mim as coisas que ele propôs. Apesar da sua vida corrida com mil alunos, projetos, palestras, sempre tem um tempo para me ajudar seja no que for. Costumo dizer para as pessoas que eu sempre saio das minhas conversas com o Marcone

renovada pela sua positividade, por sempre dizer que vai dar tudo certo e publicaremos mil artigos.

Ao meu namorado, João Victor, que não é somente um namorado, é meu melhor amigo, professor de cálculo, português, informática nas horas vagas, rsrs! Sem você realmente eu não estaria aqui agora, pois eu iria demorar miiiiil anos para me formar. Te ter por perto por toda a graduação e no mestrado tornou tudo mais leve, mais sereno, pois você sempre tem uma palavra de conforto para quando tudo dá errado, ou até mesmo uma solução para meus problemas (até mesmo os de química, mesmo você sendo cientista da computação rsrs). Não há tempo ruim para você, se for preciso, sei que fica até de madrugada para me ajudar a plotar um gráfico, corrigir meus textos, ensinar uma integral e nesse momento, ajudar a terminar este trabalho. Te amo, obrigada por me apoiar incondicionalmente.

Agradecer a todos os meus outros familiares que acreditaram que eu conseguiria chegar até aqui. Minha tia Aparecida, minha sobrinha Iasmim por todo apoio sempre. Agradecer também aos familiares *in memoriam*, meu irmão Paulo que eu sei que de alguma forma me protege em cada passo aqui em Juiz de Fora, e a minha vó Alzira, que sabia desde sempre que eu conseguiria a aprovação no mestrado.

Agradecimento à minha dupla de laboratório, Maria Eduarda Toledo, que me acompanha desde o fim da graduação e dos estudos para realizar a prova do mestrado. Obrigada por ser minha dupla imbatível, por alegrar sempre o ambiente, por surtar junto comigo, incentivar, por vir aqui para casa fazer maratona de uma semana de estudos e por ser essa cientista sensacional que vai brilhar e luminescer muito pelos caminhos que trilhar. Conte sempre comigo, seja para fazer síntese, plotar um espectro, ir ao pagode ou comer uma esfirra aos finais dos dias de trabalho no laboratório.

Aos meus amigos do GPQMAP, Flavia Heredia, Leonã Flores, José Rafael e Hudson que cada dia me ensinam alguma coisa. Flavinha que me fez pensar as MOFs de um jeito diferente, sempre tem uma palavra de conforto, uma solução para os problemas e mesmo que esteja cheia de afazeres, sempre para ouvir nossos “Flavinha, olha que deu a minha síntese”. Chegar ao laboratório e ouvir a sua voz de longe é a certeza que o dia será produtivo e de boas conversas. Sem dúvidas é o monocristal deste laboratório!

Leonã, sempre disposto a ajudar com o que for preciso, mesmo que isso te custe um dia todo. Sempre com a paciência de ensinar, uma história engraçada para alegrar nossos dias mais

nublados de laboratório. Leonã, obrigada pela presteza, gentileza e pelo acolhimento desde que eu era sua IC.

Rafael, uma das pessoas mais inteligentes que eu já conheci na vida. Além de saber tudo de química, é um *gentleman* no tratamento com as pessoas, sempre disposto a ajudar no que puder.

Hudson, sempre tão calmo e tão inteligente, obrigada por ceder seu tempo de vida e pesquisa para me auxiliar nas medidas no IV e Raman, mesmo que isso te custasse almoçar tarde ou perder um dia de equipamento. Além disso, sempre apresenta seminários tão lindos e tão interessantes que faz a gente querer assistir as reuniões de grupo quando apresenta.

Aos ICs de laboratório Davi, Pedro, Gustavo, Lisa, especialmente a Maria Eduarda Bastos, que foi minha IC no final do mestrado, a qual eu indiquei uma tarefa praticamente impossível: realizar sínteses com o H₂OBA. Dudinha, você com 19 anos me surpreende a cada dia, sendo talentosa e dedicada em tudo que faz, seja aqui na iniciação científica, nas disciplinas da graduação, esportes que pratica, designs lindos no Canva, entre outras qualidades. Não tenho dúvidas que vai longe!

Aos amigos que passaram pelo GPQMAP e contribuíram para meu crescimento e adaptação desde a iniciação científica: Carlos, Gabriel, Eduarda, Júlia.

Ao professor Luiz Fernando, que foi super solícito em fornecer os corantes para que eu pudesse realizar os testes de adsorção.

Aos alunos da Professora Maribel, Luana, José, Camila, que contribuíram para que este trabalho acontecesse, me emprestando a cubeta do UV-Vis durante dois anos seguidos.

Aos professores da UFJF que possibilitaram que eu tivesse uma formação de qualidade. Sobretudo aos professores que fui aluna durante o mestrado: Professor Luiz Fernando, Alexandre Cuin, e Leonã Flores, Prof. Renato, coordenador da pós graduação em química, cada um à sua maneira forneceram conhecimentos necessários para meu desenvolvimento científico.

Aos funcionários da UFJF, que em cada um à sua maneira, organizam a UFJF para que os alunos possam realizar os trabalhos diariamente. Em especial, à Mariana, Maristela, que sempre nos recebem com educação e cordialidade para sanar nossas dúvidas.

A Universidade Federal de Juiz de Fora por ser uma Universidade de extrema qualidade e por fornecer suporte para a realização de trabalhos dos pós-graduandos.

A CAPES pelo suporte financeiro e aos órgãos de fomento, CNPq e FAPEMIG.

A todos que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado. A Talita que começou a faculdade a anos atrás nunca poderia imaginar viver uma experiência de escrever uma dissertação, ou além do mais, terminar um mestrado já com aprovação para o doutorado. Ninguém faz ciência sozinho. Sem o apoio e contribuição de cada pessoa que cruzou meu caminho durante esses dois anos, nada seria possível.

A todos o meu MUITO OBRIGADA!

RESUMO

No presente trabalho, foram realizadas a síntese de duas redes metalorgânicas (**MOFs**), sendo elas a **MOF-808 (Zr)**, sintetizada a partir do ligante ácido trimésico e do sal metálico cloreto de zircônico (IV) e da MOF **MIL-101 (Cr)** obtida a partir do ligante ácido tereftálico e do sal metálico nitrato de cromo (III). As duas MOFs foram caracterizadas quimicamente por difração de raios X por policristais (DRXP), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN), análise térmica (TG) e análise de adsorção de nitrogênio (BET). As MOFs devidamente caracterizadas foram utilizadas como **materiais adsorventes** para a realização de estudo de adsorção de dois corantes: o **Sunset Yellow (SY)** e o **Cristal Violeta (CV)**. Para a otimização do processo de adsorção de dois corantes utilizando as MOFs sintetizadas, três variáveis ou fatores, a saber, o pH, a temperatura e a massa de adsorvente, foram considerados no planejamento fatorial fracionário especial do tipo 3^3 **Box Behnken Design (BBD)**. As condições otimizadas de adsorção para o corante SY foram: pH 6, massa de MOF 18 mg e temperatura 25 °C para a MOF-808 (Zr) e pH 6,5, massa de MOF 10 mg e temperatura 25 °C ao se utilizar a MOF-MIL-101 (Cr). Enquanto para o cristal violeta as condições foram pH 7, massa de MOF 35 mg e temperatura 45 °C para ambas as MOFs. Após o processo de otimização, foi realizado para o corante SY combinado com as MOFs caracterizadas, um estudo de cinética para avaliar qual é o modelo cinético de adsorção, assim verificou-se que a etapa limitante do processo de adsorção do SY é a quimissorção. Além disso, foi realizado um estudo qualitativo para avaliar a seletividade das MOFs, que ao se mesclar as duas soluções de corante, SY e CV, pôde-se observar que as MOFs apresentaram preferência na adsorção do corante SY. E por fim, foi realizado um **teste com uma amostra de água residual** proveniente de uma indústria têxtil localizada na Zona da Mata Mineira para avaliar a potencialidade das MOFs como materiais adsorventes de corantes oriundos de uma matriz aquosa real. Pela análise dos resultados pôde-se verificar a ocorrência de adsorção dos corantes da água residual, realizada sem nenhum tratamento prévio da amostra, indicando que essas MOFs são candidatas a potenciais adsorventes de corantes.

Palavras-chave: MOF-808 (Zr), MIL-101 (Cr), adsorção, box-benken-design, estudo de cinética.

ABSTRACT

The present study, the synthesis of coordination polymers was realized using the ligand 4,4'-oxybis(benzoic acid) (H₂OBA), and two metal-organic frameworks (MOFs), namely MOF-808 (Zr) synthesized from the ligand trimesic acid and the metal salt zirconium(IV) chloride, and MIL-101 (Cr) synthesized from the ligand terephthalic acid and the metal salt chromium (III) nitrate. Both MOFs were chemically characterized using powder X-ray diffraction (PXRD), infrared vibrational spectroscopy (IR), elemental analysis for carbon, hydrogen, and nitrogen (CHN), thermal analysis (TG), and nitrogen adsorption analysis (BET). The properly characterized MOFs were employed as adsorbent materials for the adsorption study of two dyes: Sunset Yellow (SY) and Crystal Violet (CV). To optimize the adsorption process of the two dyes using the synthesized MOFs, three variables or factors, namely pH, temperature, and adsorbent mass, were considered in the fractional factorial design of the 3³ Box Behnken Design (BBD). The optimized adsorption conditions for SY were pH 6, MOF-808 (Zr) mass of 18 mg, and temperature of 25 °C, while for MOF-MIL-101 (Cr), the conditions were pH 6.5, MOF mass of 10 mg, and temperature of 25 °C. For Crystal Violet, the optimized conditions were pH 7, MOF mass of 35 mg, and temperature of 45 °C for both MOFs. After the optimization process, a kinetic study was realized for SY combined with the characterized MOFs to evaluate the adsorption kinetic model. The results indicated that chemisorption is the rate-limiting step in the adsorption process for SY. Additionally, a qualitative study was carried out to assess the MOFs' selectivity. When combining solutions of SY and CV, it was observed that the MOFs exhibited a preference for adsorbing SY. Finally, a test was conducted using a sample of wastewater from a textile industry located in the Zona da Mata Mineira to assess the potential of MOFs as adsorbent materials for dyes in a real aqueous matrix. The analysis of the results confirmed the occurrence of adsorption of dyes from the untreated wastewater sample, suggesting that these MOFs are promising candidates as adsorbents for dyes.

Keywords: MOF-808 (Zr), MIL-101 (Cr), adsorption, Box Behnken Design, kinetic study.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Estrutura básica dos corantes.	22
Figura 2 - Equilíbrio ácido-base e formas tautoméricas para o corante Sunset Yellow.....	25
Figura 3 - Espécies químicas do CV em a) pH 1; b) pH 2; c) pH ~ 7; d) pH > 13.	26
Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.	29
Figura 5 - Esquema de automontagem para formação de MOFs.	35
Figura 6 - Estrutura cristalina da MOF-5.	36
Figura 7 - Estruturas das MOFs: (a) PCN-230 e (b) CALF-20.....	37
Figura 8 - Diferentes modos de coordenação de ligantes carboxilatos.	38
Figura 9 - Estruturas dos ligantes: (a) ácido tereftálico; (b) ácido trimésico.	39
Figura 10 - MOF - 808 (Zr) representada pela: (a) Estrutura expandida (b) Unidade secundária de construção (SBU) e (c) Cluster metálico (Zr).....	40
Figura 11 - Estrutura da MOF MIL-101 (Cr)representada a partir da SBU.....	41
Figura 12 - Representação dos possíveis mecanismos de adsorção e suas interações observadas em MOFs na remoção de corantes.....	42
Figura 13 - Diversos mecanismos de adsorção entre corantes catiônicos/aniônicos utilizando uma MOF de cobre e os ligantes ácido oxálico e 4,4'-bipiridina [Cu(ox)(bpy)] _n	45
Figura 14 - Estrutura de um planejamento Box Behnken.	46
Figura 15 - Esquema resumido de síntese da MOF MIL-101 (Cr).	53
Figura 16 - Esquema resumido de síntese da MOF-808 (Zr).....	54
Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante ácido tereftálico e da MOF MIL-101 (Cr).	56
Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho da MOF MIL-101 (Cr) já reportado na literatura.....	57
Figura 19 - Padrão de raios X por policristais para a MIL-101 (Cr).....	58
Figura 20 - Análise termogravimétrica da MOF MIL-101 (Cr) em atmosfera de oxigênio (O ₂)	60
Figura 21 - Isotermas de Adsorção e dessorção de N ₂ para a MIL-101 (Cr).	61
Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante ácido trimésico e para a MOF-808 (Zr).	62
Figura 23 - Espectro vibracional na região do infravermelho da MOF-808 (Zr) já reportado na literatura.	63

Figura 24 - Padrão de raios X por policristais para a MOF-808 (Zr). Em preto trata-se do composto obtido experimentalmente neste trabalho e em vermelho o simulado.	64
Figura 25 - Análise termogravimétrica para a MOF-808 (Zr) em atmosfera de oxigênio (O ₂).	65
Figura 26 - Análise de adsorção de nitrogênio para a MOF-808 (Zr).	66
Figura 27 - Colorações das soluções de cristal violeta de acordo com as variações de pH. ...	68
Figura 28 - Espectros de absorção na região do visível para as soluções de CV em diferentes valores de pH.	69
Figura 29 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para as soluções de SY em três diferentes valores de pH: 1,5; 6,5 e 11,5.	69
Figura 30 - Coloração das soluções de SY em diferentes valores de pH.	70
Figura 31 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a solução do corante com e sem a utilização do filtro PTFE.	71
Figura 32 - Difractogramas da MIL-101 (Cr) após a adsorção do corante SY.	75
Figura 33 - Superfície de Resposta para o sistema MIL-101 (Cr) e SY analisando os parâmetros pH e T.	78
Figura 34 - Gráfico de contorno para a MIL-101 (Cr) e solução de SY.	79
Figura 35 - Espectros UV-Vis de todos os pontos do planejamento BBD para SY-MIL-101 (Cr).	81
Figura 36 - Padrões de difração da MOF-808 (Zr) após a adsorção do corante SY.	83
Figura 37 - Produtos policristalinos da MOF-808 (Zr) após o processo de adsorção.	84
Figura 38 - Superfície de resposta para o sistema MOF-808 (Zr) e SY analisando massa e pH.	86
Figura 39 - Gráfico de contorno para a MOF-808 (Zr) e solução de SY.	87
Figura 40 - Espectros UV-Vis de todos os pontos do planejamento BBD para SY-MOF-808 (Zr).	88
Figura 41 - Coloração das soluções do corante SY após a adsorção com a MOF-808 (Zr). ..	89
Figura 42 - Produtos policristalinos obtidos após a adsorção do corante cristal violeta nas MOFs: (a) MIL-101 (Cr) e (b) MOF-808 (Zr).	92
Figura 43 - Superfícies de respostas para a adsorção de CV nas MOFs: (a) MOF-808 (Zr) e (b) MIL-101 (Cr).	95
Figura 44 - Gráficos de contorno do planejamento BBD da adsorção de CV para as MOFs. (a) MOF-808 (Zr) e (b) MIL-101 (Cr).	96

Figura 45 - Espectros de absorção UV-Vis para o estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) em que: (a) Replicata 1 (R1); (b) Replicata 2 (R2) e (c) Replicata 3 (R3).	98
Figura 46 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R1.....	102
Figura 47 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R2.....	103
Figura 48 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R3.....	103
Figura 49 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R1.	105
Figura 50 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R2.	105
Figura 51 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R3.	106
Figura 52 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R1.....	109
Figura 53 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R2.....	110
Figura 54 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R3.....	110
Figura 55 - Espectros de absorção UV-Vis para o estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)em que: (a) Replicata 1 (R1); (b) Replicata 2 (R2) e (c) Replicata 3 (R3).	114
Figura 56 - Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.	116
Figura 57 - Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.	117
Figura 58 - Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R3.	118
Figura 59 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R1.	119
Figura 60 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R2.	120
Figura 61 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R3.	121
Figura 62 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr) R1.	123
Figura 63 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R2.	124
Figura 64 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R3.	125
Figura 65 - Teste qualitativo da adsorção simultânea dos corantes SY e CV utilizando as MOFS: (a) MIL-101 (Cr) e (b) MOF-808 (Zr).....	132
Figura 66 - (a) Frasco de recolhimento da amostra de água residual; (b) coloração original da amostra recolhida.....	133
Figura 67 - Espectro de absorção UV-Vis de amostra de água residual.	134
Figura 68 - Difrátograma do produto obtido a partir da síntese TAL35	154
Figura 69 - Difrátograma do produto obtido a partir da síntese TAL35	155

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Box Behnken design para três fatores.	47
Tabela 2 - Resultados do percentual de C, H e N para a MIL-101 (Cr).....	58
Tabela 4 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento Box-Behnken 3 ³ para o corante SY.....	72
Tabela 5 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento Box-Behnken 3 ³ para o corante CV.....	73
Tabela 6 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3 ³ e valores de absorbância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MIL-101 (Cr) e SY. Volume da solução de corante: 20 mL.....	74
Tabela 8 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um Box Behnken 3 ³ para adsorção de corante SY.	77
Tabela 9 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3 ³ e valores de absorbância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MOF-808 (Zr) e SY.....	82
Tabela 9 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um planejamento Box Behnken 3 ³ para adsorção do corante SY na MOF808(Zr).	85
Tabela 10 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3 ³ e valores de absorbância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MOF-808 (Zr) e CV.	90
Tabela 11 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3 ³ e valores de absorbância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MIL-101 (Cr) e CV.	91
Tabela 12 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um planejamento Box Behnken 3 ³ para adsorção do corante CV na MOF-808 (Zr).	93
Tabela 13 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um planejamento Box Behnken 3 ³ para adsorção do corante CV na MIL-101 (Cr).....	94
Tabela 14 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R1.	101
Tabela 16 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R2.	101
Tabela 17 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R3.	102
Tabela 18 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R1.....	106
Tabela 19 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) -R2.....	107

Tabela 20 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R3.....	107
Tabela 21 - Resumo dos dados de cinética de pseudo primeira ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr).....	108
Tabela 22 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R1.....	111
Tabela 23 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R2.....	111
Tabela 24 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R3.....	112
Tabela 25 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr)	113
Tabela 26 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)– R1	116
Tabela 27 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)– R2.	117
Tabela 28 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)– R3.	117
Tabela 29 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.	120
Tabela 30 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.	121
Tabela 31 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R3.	122
Tabela 32 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo primeira ordem para o sistema SY-MIL-101 (Cr).	122
Tabela 33 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.	124
Tabela 34 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.	125
Tabela 35 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R3.	126
Tabela 36 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem para o sistema SY-MIL-101 (Cr).	127

Tabela 37 - Comparação do estudo de cinética de adsorção do corante SY em diversos materiais adsorventes.....	129
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET - Brunauer-Emmett-Teller

BBD – do inglês *Box Behnken Design*

CHN – Análise elementar do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio

H₂BTC - ácido 1,3,5- tricarboxílico

CV – Cristal Violeta

DMF – Dimetilformamida

DRXP - Difração de raios X por policristais

H₂BDC - ácido 1,4- benzenodicarboxílico, ou ácido tereftálico

H₂BTC – ácido 1,3,5- benzenotricarboxílico, ou ácido trimésico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

IV - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

MIL – Materiais do Instituto Lavoisier (do francês *Matériaux de l'Institut Lavoisier*)

MOF – Redes Metalorgânicas (do inglês *Metalorganic Frameworks*)

PPO – pseudo primeira ordem

PSO – pseudo segunda ordem

R1 – Replicata 1

R2 – Replicata 2

R3 – Replicata 3

SBU – Unidade Secundária de Construção (do inglês *Secondary Construction Unit*)

SY – Sunset Yellow

TG - Análise termogravimétrica

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
1.1	CORANTES	22
1.2	ADSORÇÃO	27
1.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	31
1.3.1.	Modelo de pseudo primeira ordem.....	31
1.3.2.	Modelo de Pseudo segunda ordem	33
1.4	REDES METALORGÂNICAS.....	34
1.5	MOFs NA ADSORÇÃO	42
1.4.1.	Empilhamento π - π	43
1.5.1	Interações eletrostáticas.....	43
1.5.2	Ligações de hidrogênio.....	44
1.6	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS	45
1.6.1	Box Behnken design (BBD).....	46
2	OBJETIVOS.....	49
3	MATERIAIS E MÉTODOS	50
3.1	Materiais	50
3.2	Caracterizações químicas.....	50
3.2.1	Análises espectroscópicas.....	50
3.2.2	Análise elementar	50
3.2.3	Análise térmica	51
3.2.4	Difração de raios X por policristais.....	51
3.2.5	Estudo da adsorção em fase líquida.....	51
3.2.6	Análise de adsorção e dessorção pelo método BET	52
3.3	Síntese de polímeros e das MOFs MIL-101 (Cr)e MOF-808 (Zr)	52
3.3.1	Síntese da MIL-101 (Cr)	52
3.3.2	Síntese da MOF-808 (Zr)	53

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	Caracterização da MIL-101 (Cr).....	55
4.1.1	Análise Vibracional	55
4.1.2	Difração de raios X por policristais.....	57
4.1.3	Análise elementar	58
4.1.4	Análise Termogravimétrica	59
4.1.5	Análise de adsorção de nitrogênio.....	60
4.2	Caracterização MOF-808 (Zr)	61
4.2.1	Análise Vibracional	61
4.2.2	Difração de raios X por policristais (DRXP).....	63
4.2.3	Análise elementar	64
4.2.4	Análise Termogravimétrica	65
4.2.5	Análise de adsorção de nitrogênio.....	66
5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM MOFs.....	67
5.1	Preparo e caracterização por UV-Vis das soluções dos corantes	67
5.2	Avaliação da filtração na investigação do processo de adsorção dos corantes.....	70
5.3	Estudo da otimização da adsorção do corante SY por planejamento Box-Behnken Design (BBD)	72
6	ESTUDO DE CINÉTICA	97
6.1	MOF-808 (Zr) e corante SY	97
6.1.1	Cinética de pseudo primeira ordem.....	104
6.1.1	Cinética de pseudo segunda ordem	108
6.2	MIL-101 (Cr) e corante SY	113
6.2.1	Pseudo primeira ordem.....	118
6.2.2	Pseudo segunda ordem	123
6.3	Comparação da capacidade adsortiva e estudo de cinética publicados com o presente trabalho	128

7	ANÁLISE QUALITATIVA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ADSORÇÃO	130
8	ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTES	132
9	TESTE EM ÁGUA RESÍDUAL DE INDÚSTRIA TÊXTIL.....	133
10	CONCLUSÃO	135
11	PERSPECTIVAS	137
12	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	138
13	APÊNDICE A – Detalhamento das sínteses realizadas com o ligante H2OBA.....	150

1 INTRODUÇÃO

As cores fazem parte das nossas experiências e de nossas escolhas cotidianas, tendo além de efeitos psicológicos, uma relevante interligação com a cultura, literatura e filosofia (FEISNER; REED, 2014, ARDILA-LEAL *et al.*, 2021). Sobretudo, elas geram grande fascínio sobre a humanidade sendo uma das propriedades importantes pelas quais o ser humano avalia suas vestimentas e alimentação, sendo capaz de afetar nosso humor e a percepção das coisas. Para conferir coloração a roupas e alimentos, uma gama de corantes são adicionados a esses produtos, a fim de torná-los visualmente estéticos e no caso dos alimentos restabelecer ou reproduzir a aparência natural, característica que pode desaparecer durante as etapas de produção.

Apesar de estar presente em uma gama de processos industriais, o processo de coloração tem se tornado um contratempo para as questões ambientais. Isso acontece pois tanto a obtenção dos corantes quanto o tingimento, utilizam e descartam um grande volume de águas residuais nos efluentes, onde se encontram cerca de 5 a 10 % de corantes tóxicos (PRASAD; AIKAT, 2014; WANG, XIAOXUAN; JIANG; GAO, 2022). Mesmo em baixas concentrações, os corantes apresentam cores extremamente intensas (LIANG, CAN ZENG *et al.*, 2014), o que resulta na baixa transmitância da luz solar nas águas, o que reduz a capacidade de plantas realizarem fotossíntese, processo pelo qual produzem oxigênio, influenciando negativamente na vida aquática que habita os efluentes que recebem esgotos coloridos, semi ou sem nenhum tipo de tratamento prévio (HOLKAR *et al.*, 2016). Nos seres humanos, além de exercer efeitos estéticos negativos, esses corantes podem ser carcinogênicos e mutagênicos (DAS; MISHRA, 2017; WANG, XIAOXUAN; JIANG; GAO, 2022).

Samsami e colaboradores relataram em 2020 um resumo das indústrias que mais liberam resíduos de águas residuárias em todo o planeta. A indústria têxtil juntamente com as indústrias de tinturaria são responsáveis por cerca de 76 % do descarte de corantes no meio ambiente (SAMSAMI *et al.*, 2020), seguidos pela indústria de papel e celulose, indústria de curtumes e tintas e também pela produção de corantes, que são responsáveis, respectivamente, por 9, 8 e 7 % dos resíduos gerados (SAMSAMI *et al.*, 2020). A indústria alimentícia é outra fonte de utilização de corantes, e conseqüentemente de poluição ambiental. Angelika Tkaczyk e colaboradores relataram em seu artigo de revisão a utilização do corante verde de malaquita pela indústria pesqueira, sendo utilizados para tratamento de doenças de peixes ornamentais, mesmo possuindo um fator mutagênico e carcinogênico (TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK,

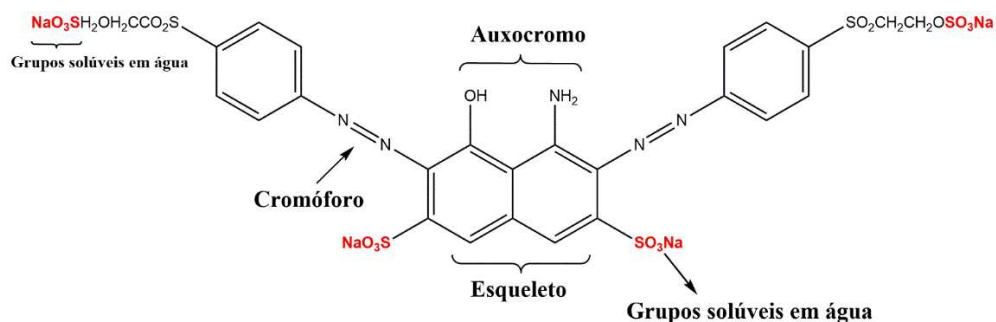
2020). Nas indústrias farmacêuticas, os corantes também são utilizados para várias finalidades, tanto a nível de produção, facilitando no diagnósticos de erros de produção, quanto à nível do consumidor, que facilita a distinção dos medicamentos (PODDAR; SARKAR; SARKAR, 2023).

1.1 CORANTES

Uma molécula de corante consiste em duas partes: o conjunto de anéis aromáticos ligados entre si por grupos designados cromóforos, que fornecem a conjugação necessária para a molécula e o auxocromo (LIANG, CAN ZENG *et al.*, 2014), grupamento de átomos com um ou mais pares de elétrons que quando ligados ao cromóforo podem alterar os comprimentos de onda das bandas de adsorção dos corantes e auxiliam na intensificação da cor, ressonância e na solubilidade do corante (NEMR, 2014). Grupamentos auxocromos como a hidroxila ($-OH$), amino ($-NH_2$), metila ($-CH_3$) e grupo sulfônico (SO_3H) são comumente utilizados e estão presentes em grande parte dos corantes (NEMR, 2014). Os corantes diferem-se dos pigmentos basicamente pela sua solubilidade. Enquanto a maioria dos corantes são solúveis em água, os pigmentos apresentam solubilidade reduzida e possuem partículas mais finas que os corantes, formando uma suspensão em meio líquido (GÜRSES *et al.*, 2016; YADAV, SHAIENDRA *et al.*, 2023). Outra diferença básica é que enquanto a maioria dos corantes são estruturas orgânicas, os pigmentos são comumente inorgânicos, como o dióxido de titânio e óxido de zinco. Além disso, são geralmente utilizados na fabricação de tintas e plásticos (GÜRSES *et al.*, 2016).

A **Figura 1** traz de forma resumida todas estas características em uma molécula de corante genérica. Já a coloração dos corantes se dá devido a presença de um sistema conjugado de duplas ligações; quando essas moléculas são expostas à luz, as duplas ligações conjugadas dos anéis aromáticos sofrem ressonância e passam a transmitir cores na região espectral do visível, sendo assim visualmente coloridos (GÜRSES *et al.*, 2016).

Figura 1 – Estrutura básica dos corantes.

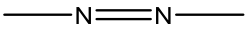
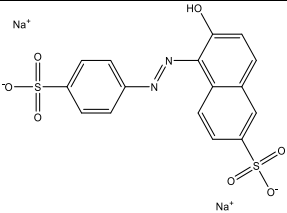
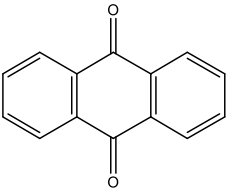
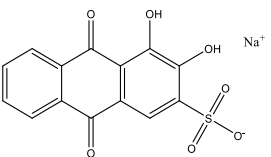


Fonte: Adaptada de BARCIELA; PEREZ-VAZQUEZ; PRIETO (2023).

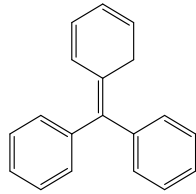
Em sua grande maioria, os corantes utilizados industrialmente são de origem sintética. Isso acontece pois geralmente os corantes obtidos de fontes naturais, como plantas, animais e minerais demandam alto custo de produção para gerar pequenas quantidades de produto. Outro ponto negativo é que estruturalmente, os corantes naturais apresentam uma baixa capacidade de fixação a tecidos, diminuindo a sua capacidade produtiva em indústrias têxteis (YADAV, SHAIENDRA *et al.*, 2023). Assim, os de origem sintética ganham um espaço significativo nas indústrias, não somente pelo custo benefício, mas também por outras características físico-químicas relevantes, como estabilidade a luz, oxigênio, mudanças de pH e uniformidade de cores (DOWNHAM; COLLINS, 2000; WANG, XIAOXUAN; JIANG; GAO, 2022).

Diversas formas de classificação de corantes são encontradas na literatura. Entretanto, a forma apropriada de realizar essa classificação é pela sua estrutura química, que leva em consideração o grupo cromóforo presente na molécula (BENJELLOUN *et al.*, 2021; BENKHAYA; M' RABET; EL HARFI, 2020; WARING;; HALLAS;, 1990). Diversas classes já são bem estabelecidas na literatura, como os azo corantes, antraquinona, di e triarilmetanos, ftalocianinas, entre outras. O **Quadro 1** trás alguns exemplos de corantes, classificados pelo grupamento cromóforo e também algumas de suas características físico-químicas.

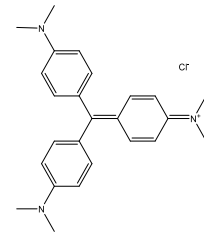
Quadro 1 - Exemplos de corantes de acordo com a sua classe baseada no grupo cromóforo.

Classe	Grupo Cromóforo	Características	Exemplo
Azo		Resistentes á luz; Altamente solúveis em água	 <p><i>Sunset Yellow</i></p>
Antraquinona		Estáveis e resistentes á luz; Alto brilho	 <p>Vermelho de Alizarina</p>

Di e T
arilmetanos

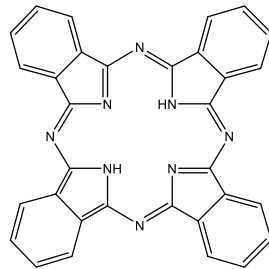


Absorção intensa na região
do visível

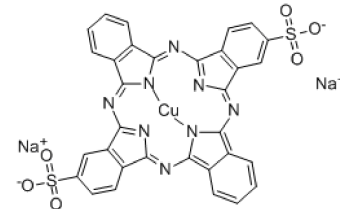


Cristal Violeta

Ftalocianinas



Resistentes à luz, calor,
solventes, cores intensas



Direct blue 86

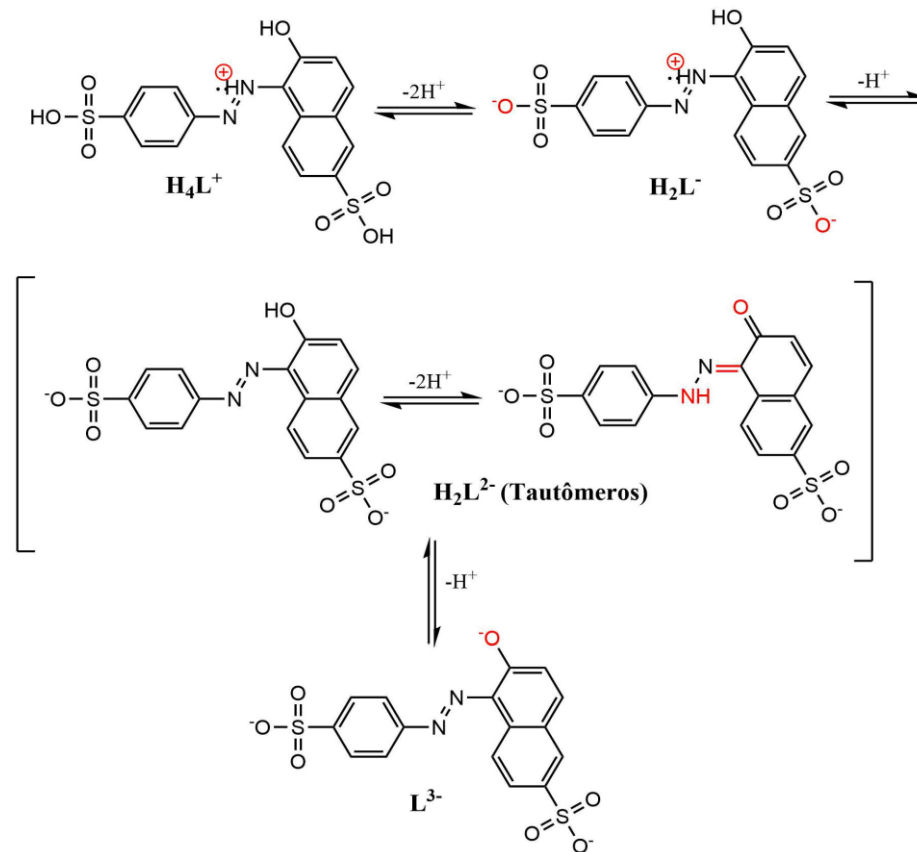
Fonte: Elaborado pela autora (2024)

Os corantes azoicos constituem a maior classe de corantes utilizados pela indústria têxtil e alimentícia. Isso se deve à sua ampla disponibilidade de cores vibrantes, alta estabilidade e ao seu baixo custo de produção (GHALKHANI *et al.*, 2022). Entretanto, ainda há debates a cerca do uso desse tipo de corantes. Embora sejam utilizados em aplicações biológicas por possuírem atividades antibacterianas e antivirais, estima-se que dos 3.200 corantes azoicos utilizados, 130 corantes poderiam ser usados para produzir aminas aromáticas carcinogênicas seguindo os processos de redução e degradação, tendo impacto direto sobre os órgãos vitais (BAE; FREEMAN, 2007).

O corante *Sunset Yellow FCF* (SY) ou E110 (6-hidroxi-5-2-naftalenossulfonato dissódico), é um azo corante de coloração amarelo-alaranjado, solúvel em água (LEULESCU *et al.*, 2022; ROVINA *et al.*, 2017), dimensões $11.9 \times 8.2 \times 2.4 \text{ \AA}$ (WANG, RUI MENG *et al.*, 2020), amplamente aplicado em alimentos para atuar na coloração e conservação (LEULESCU *et al.*, 2022), onde é empregado na produção de refrigerantes, sucos, geleias e sorvetes (BOTELHO; DE ASSIS; SENA, 2014); frequentemente é utilizado em produtos farmacêuticos (LEULESCU *et al.*, 2022; ROVINA *et al.*, 2017). HASHEM e colaboradores estudaram as diferentes espécies químicas do SY ao se variar o pH do meio. Em solução, o SY pode estar presente em diversas formas de acordo com o equilíbrio ácido-base existente (HASHEM *et al.*, 2022), como elucidado na **Figura 2**. Em valores de pH menores que 2,0, a forma predominante encontra-se protonada no nitrogênio azóico (H_4L^+). Em valores de pH entre 5,5 - 7,5 o SY exibe bandas de absorção na região do visível entre 470-490 nm referentes ao equilíbrio tautomérico da forma dianiônica do sal. Deslocando o pH para meios fortemente alcalinos, $pH > 10,6$; é

constatada a presença da forma L_3^- do corante, onde todos os átomos de oxigênio presentes na estrutura encontram-se desprotonados.

Figura 2 - Equilíbrio ácido-base e formas tautoméricas para o corante *Sunset Yellow*.



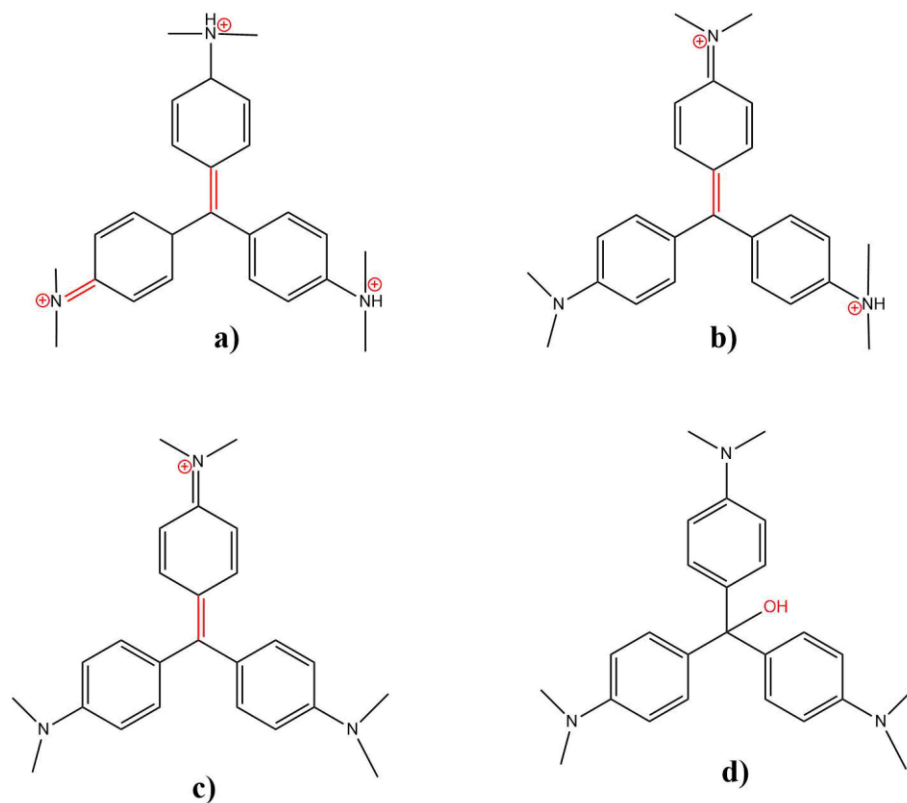
Fonte: Adaptada de HASHEM *et al.*(2022).

Na classe dos trifenilmetanos, o corante Cristal Violeta (CV), dimensões 11,37 x 10,25 x 8,70 Å (SARABADAN; BASHIRI; MOUSAVI, 2019), é comumente utilizado nos processos das indústrias têxteis, coloração biológica e como agente dermatológico (SARMA; GUPTA; BHATTACHARYYA, 2016). Apesar desses usos, esse corante é tóxico, genotóxico, altamente carcinogênico e por ser solúvel em água e não biodegradável, um contaminante grave para a fauna e flora aquáticos (BAJPAI; JAIN, 2012). Além disso, é prejudicial por inalação, ingestão e contato com a pele (DIL *et al.*, 2016).

Grupos cromóforos provenientes de trifenilmetanos sofrem mudanças de coloração com a adição de ácidos fortes. O CV ao ser submetido a adição de ácidos, sofre alteração em sua coloração, desde o violeta-azulado em solução neutra, até a coloração amarela, em meios extremamente ácidos. A estrutura e a cor do cristal violeta dependem do pH ao qual o corante está submetido, tornando-o um valioso indicador ácido-base, bem como um excelente corante.

O CV apresenta diversos equilíbrios de protonação, o que pode ser observado na **Figura 3**. Em valores de pH próximos a 1, este adquire coloração azul claro com absorvância máxima próxima de 620 nm e todos os três átomos de nitrogênio encontram-se carregados positivamente, sendo dois deles na forma protonada. Para valores de pH próximos a 2, um dos átomos de nitrogênio sofre desprotonação e a molécula fica com duas cargas positivas, apresentando uma coloração azulada com máximo de absorção em 595 nm. A principal forma estrutural do cristal violeta é o cátion monovalente, quando o pH se encontra próximo de 7. Quando o pH está próximo a 7 o corante apresenta sua coloração tradicional violeta e um máximo de absorção em 589 nm. Outro processo ocorre quando os valores de pH são maiores que 13; devido ao fato do meio ser extremamente básico, as hidroxilas realizam um ataque nucleofílico ao carbono central, produzindo o trifenilmetanol, que deixa de exibir coloração e se torna incolor. As formas protonadas do CV estão ilustradas na **Figura 3** (GÓES, 2013).

Figura 3 - Espécies químicas do CV em a) pH 1; b) pH 2; c) pH ~ 7; d) pH > 13.



Fonte: Adaptada de GÓES (2013).

Como dito anteriormente, a indústria têxtil é um dos setores industriais que mais despejam corantes em águas residuais, sendo este o segundo maior poluente da civilização moderna (ISLAM *et al.*, 2023). Devido a ineficácia do processo de tingimento, diversos métodos

de remoção de corantes são testados diariamente. Metodologias incluem a filtração (CUARTUCCI, 2020; HOLKAR *et al.*, 2016), oxidação (KARLA S. DE ARAÚJO *et al.*, 2016; WANG, XIAOXUAN; JIANG; GAO, 2022) e métodos biológicos (HOLKAR *et al.*, 2016). Estudos dos últimos anos vem demonstrando a eficiência de processos de adsorção no tratamento de águas residuais por possuírem uma alta taxa de remoção, facilidade de operação e um custo benefício favorável para a aplicação em alto escala. Além disso, seu uso não produz substâncias nocivas, sendo considerada biologicamente correta (CRINI, 2006).

1.2 ADSORÇÃO

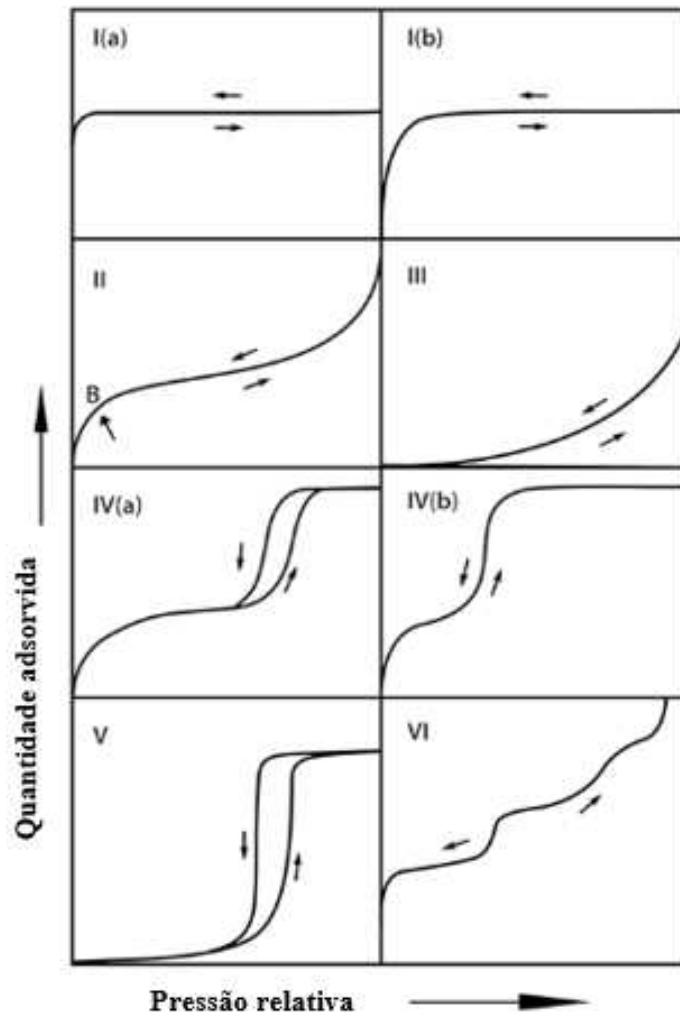
O processo de adsorção é um fenômeno de superfície que descreve a interação entre duas fases diferentes que formam uma camada de interface pela transferência de uma molécula de um líquido ou sólido, chamada adsorvato, para uma superfície sólida ou líquida, chamada de adsorvente, que ocasionam mudanças na concentração das fases envolvidas no processo (IUPAC, 2014). O grau de interação pelo qual as moléculas do adsorvato são acumuladas no adsorvente define a natureza e o tipo de adsorção, podendo ser classificadas como quimi ou fisissorção (THOMMES *et al.*, 2015).

A fisissorção, como já sugerido pelo nome, é um tipo de adsorção física que caracteriza-se por não haver formação ou quebra de ligações químicas, sendo realizado através das interações entre as moléculas e o material adsorvente. Essas interações incluem principalmente ligações de hidrogênio, interações fracas do tipo forças de Van der Waals, forças atrativas entre dipolos momentâneos e interações do tipo π - π (AL-DEGS *et al.*, 2008) entre adsorvato-adsorvente, ou seja, ligações que não provocam mudanças estruturais em nenhuma das fases (THOMMES *et al.*, 2015). Como as forças de atração entre adsorvato e adsorvente são menores do que as forças entre o adsorvato e o próprio meio, o processo de adsorção física é reversível na maioria dos casos, em que a temperatura ambiente muitas vezes já é suficiente para desfazer a adsorção, não anulando a possibilidade de reutilização do material adsorvente (YAGUB *et al.*, 2014). Isso significa que, apesar das forças entre o adsorvato e adsorvente serem maiores que as do adsorvato com o meio, elas não são tão intensas a ponto de tornarem o processo irreversível. Ou seja, como as forças envolvidas são fracas, o adsorvato pode retornar ao meio em condições favoráveis, como como mudanças na temperatura ou pressão.

Em contrapartida, a quimissorção é um tipo de adsorção que ocorre uma reação química entre o adsorvato e o adsorvente, ou seja, as forças envolvidas são forças de valência do mesmo tipo daquelas que operam na formação de compostos químicos (IUPAC, 2014). Durante a quimissorção, a natureza química dos componentes envolvidos pode ser alterada em decorrência da formação destas novas ligações. Como este tipo de adsorção depende das ligações formadas entre adsorvato-adsorvente, as moléculas do adsorvato ocupam apenas uma camada do material, fenômeno conhecido como adsorção em monocamadas ou seja, as moléculas estão em contato apenas com a camada mais superficial do material adsorvente. Mesmo havendo a formação de apenas uma camada, a remoção do adsorvato da superfície do adsorvente muitas vezes requer condições mais extremas, como altas temperaturas ou a presença de reagentes específicos.

A adsorção de componentes gasosos também tem um papel de suma importância para determinação de área superficial e de tamanho do poro de diversos materiais utilizados como adsorventes. Ao se tratar especificamente de fisissorção, a IUPAC, em 1985 (IUPAC, 1985; THOMMES *et al.*, 2015), classificou a fisissorção em seis tipos diferentes de acordo com o tipo de isoterma que são formados a partir da quantidade de gás adsorvido ao se aplicar uma determinada pressão. Essas isoterms podem ser visualizadas na **Figura 4**.

Figura 4 - Classificação das isotermas de adsorção segundo a IUPAC.



Fonte: Adaptada de IUPAC (1985).

As isotermas reversíveis do Tipo I geralmente são concavas em relação ao eixo de pressão relativa e a quantidade adsorvida aumenta de maneira acentuada em baixos valores de p/p° até atingir um valor limite. Esse tipo de isoterma geralmente é observada em sólidos microporosos com superfícies externas pequenas, como é o caso de alguns tipos de zeólitas, carvões ativados e outros sólidos porosos (IUPAC, 1985). Na **Figura 4** é possível observar dois tipos de isoterma de tipo I: a primeira (Ia) é característica de materiais microporosos (sólidos que possuem dimensões menores que 2 nm) que possuem majoritariamente microporos estreitos (de largura < 1 nm); já as isotermas do do tipo (Ib) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poros em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos e possivelmente mesoporos (sólidos de dimensões entre 2 e 50 nm) e mesoporos estreitos ($< 2,5$ nm).

As isotermas reversíveis do Tipo II são observadas em fisissorção de gases em materiais adsorventes macroporosos (sólidos com poros maiores que 50 nm) ou até mesmo não porosos. O formato da isoterma se dá devido à adsorção irrestrita monocamada-multicamada até altos valores de p/p° (IUPAC, 1985; THOMMES *et al.*, 2015). O ponto B representado na **Figura 4** indica o início da seção intermediária quase linear e geralmente corresponde ao término da cobertura monocamada. Quando o ponto B é pouco visível, ou seja, a adsorção ocorre de maneira gradual, têm-se um indício que houve uma sobreposição de monocamadas, ocorrendo então o início da adsorção em multicamadas.

A isoterma Tipo III, característica de sólidos não porosos ou macroporosos, as moléculas adsorvidas estão alocadas em sítios mais favoráveis ao longo da superfície do adsorvente. Observa-se também nesta isoterma que não há um fim identificável para a quantidade adsorvida, ou seja, ela permanece finita até altos valores de p/p° . Outra questão é que não há ponto B observável, sendo assim não há a formação de monocamada que possa ser identificada (IUPAC, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

As isotermas do tipo IV são geralmente observáveis em materiais adsorventes mesoporosos, por exemplo géis e peneiras moleculares. Esta possui dois pontos de inflexão, o primeiro deles ocorre logo no início da adsorção e segue os mesmos padrões da isoterma do tipo II, característica da adsorção monocamada-multicamada nas paredes do sólido mesoporoso. Na parte final em valores maiores de p/p° observa-se um platô de saturação final, indicando que os poros excedem uma largura crítica a depender do sistema de adsorção utilizado (gases utilizados, temperatura, entre outros). Uma histerese também pode ser observada na presença de materiais que possuem poros maiores que 4 nm). Em materiais mesoporosos que possuem largura de poro menor que 4 nm, a isoterma do tipo IVb pode ser observada (IUPAC, 1985; THOMMES *et al.*, 2015).

Na isoterma do tipo V podem ser observados dois momentos: o primeiro em baixos valores de p/p° em que essa isoterma se aproxima da isoterma do tipo III, característica de interações fracas entre adsorvato-adsorvente e um segundo momento em valores altos de p/p° em que o agrupamento molecular é seguido por preenchimento de poros. Por exemplo, isotermas do Tipo V são observadas para adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos (IUPAC, 1985b; THOMMES *et al.*, 2015).

E por fim, a isoterma tipo VI reversível representa a adsorção camada por camada em uma superfície não porosa, porém altamente uniforme. Os degraus que são nitidamente visíveis

representam a capacidade de cada camada adsorvida e dependem do sistema e da temperatura. Enquanto a nitidez do degrau depende do sistema e da temperatura. Alguns exemplos deste tipo de isoterma encontram-se aquelas obtidas com os gases nobres argônio ou criptônio em baixa temperatura em negros de fumo grafitados (IUPAC, 1985b; THOMMES *et al.*, 2015).

1.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A avaliação do desempenho de um adsorvente e a compreensão do mecanismo de adsorção, sejam eles quimi ou fisissorção são aspectos cruciais para entender a cinética envolvida no processo. A realização do estudo de cinética fornece *insights* valiosos sobre o mecanismo subjacente à reação de adsorção (HO; MCKAY, 1999), em que se é avaliado a taxa de remoção do adsorvato contido na fase líquida para o interior do adsorvente em uma determinada taxa de tempo t . Artigos recentes mostram que diversos fatores são importantes ao avaliar a cinética de adsorção, como pH, temperatura, área superficial e tamanhos de poro do adsorvente, bem como os tipos de interações (NANTHAMATHEE; DECHATIWONGSE, 2021; SAXENA; SHARMA; SAXENA, 2020; YADAV, BALRAM SINGH; DASGUPTA, 2022). Diversos modelos matemáticos foram desenvolvidos para descrever a relação do processo de adsorção de acordo com os adsorvatos e adsorventes utilizados. Neste processo, são empregados modelos cinéticos que delineiam a interação adsorvato-adsorvente. Dentre estes modelos, dois deles se destacam por serem comumente utilizados por conseguirem descrever grande parte dos processos de adsorção.

1.3.1. Modelo de pseudo primeira ordem

O primeiro modelo refere-se à equação de Lagergren, conhecido também como modelo de pseudo primeira ordem (LAGERGREN, 1898). Ele é frequentemente utilizado como um modelo inicial para avaliação do modelo cinético, antes mesmo de recorrer à modelos mais complexos. Este descreve a cinética de adsorção em sistemas nos quais a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios disponíveis para a adsorção (SAHOO; PRELOT, 2020). Este modelo difere-se basicamente de um modelo de primeira ordem devido ao fato de que a reação do modelo de primeira ordem descreve uma reação que a taxa de reação é proporcional à concentração de um reagente (JAMES H. ESPENSON, 1981). Ou seja, o modelo de primeira ordem se aplica a sistemas onde a reação é diretamente proporcional à concentração do reagente, enquanto o modelo de pseudo primeira ordem é aplicado em sistemas onde há uma espécie em grande excesso que não varia muito durante a reação, fazendo com que a reação pareça de primeira ordem em relação à espécie em menor quantidade, recebendo assim o prefixo “pseudo”

ao se tratar deste modelo. Geralmente o modelo de pseudo primeira ordem é aplicado em sistemas onde há uma interação entre duas espécies, onde uma delas é em grande excesso e não varia significativamente durante a reação. Nesse caso, a taxa de reação pode parecer de primeira ordem em relação à espécie em menor quantidade. Por exemplo, na adsorção de um soluto “A” em um adsorvente sólido “B”, se a concentração de “B” é muito maior do que a de “A” e não apresenta grandes variações durante uma reação a cinética da adsorção de “A” pode ser aproximada como de pseudo primeira ordem.

O modelo de pseudo primeira ordem também considera que todos os sítios de adsorção presentes no adsorvente são equivalentes, o que pode não ser verdadeiro em todas as situações.

O artigo original publicado em 1988 por Lagergreen, descreve o modelo de pseudo primeira ordem como:

$$\frac{dx}{dt} = k(X - x) \quad (1)$$

Em que :

X é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g⁻¹);

x é a capacidade de adsorção no tempo t (mg.g⁻¹);

k é a constante de taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min⁻¹).

Integrando a **Equação 1** para $t = 0$ a $t = t$ e $x = 0$ a $x = x$, temos:

$$\ln \left(\frac{X}{X-x} \right) = kt \quad (2)$$

Sendo $x = X(1 - e^{-kt})$

Reescevendo a **Equação 2**, temos:

$$\ln(X - x) = \ln X - kt \quad (3)$$

A **Equação 3** pode ser reescrita utilizando a transformação de ln para log:

$$\log X = \frac{\ln X}{2,303} \quad (4)$$

Reescrevendo a equação nestas condições temos:

$$\log(X - x) = \log X - \frac{k}{2,303} t \quad (5)$$

Geralmente encontramos esta equação escrita em artigos sendo:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k}{2,303} t \quad (6)$$

1.3.2. Modelo de Pseudo segunda ordem

Outro modelo responsável por descrever o processo de adsorção, é o de pseudo segunda ordem, elaborado por Ho e McKay (HO; MCKAY, 1999). Este baseia-se na suposição de que o passo limitante da taxa de adsorção é a quimissorção e prediz o comportamento ao longo de toda a faixa de adsorção. Nessa condição, este modelo prediz que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da concentração de adsorvato na fase líquida. Este modelo cinético difere-se do modelo de segunda ordem devido a taxa de reação, no modelo de segunda ordem ser proporcional ao quadrado da concentração do reagente ou ao produto de duas concentrações (JAMES H. ESPENSON, 1981). Além disso, no modelo cinético de pseudo segunda ordem, a reação pode envolver apenas uma espécie, mas a cinética da reação é ajustada para se parecer com uma reação de segunda ordem. Isso geralmente é aplicado em sistemas de adsorção em que a adsorção envolve apenas uma espécie química.

A simplificação deste modelo de pseudo segunda ordem pode ser observada de acordo com as **Equações 7, 8 e 9**. Esse modelo é valioso para sistemas nos quais a adsorção ocorre em sítios heterogêneos na superfície do adsorvente e é aplicável a uma variedade de sistemas e possui uma vantagem frente ao modelo proposto por Lagergreen que é a possibilidade de se calcular a taxa de adsorção no equilíbrio, sem necessidade de avaliação da taxa de adsorção a partir de experimentos.

A cinética de adsorção descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem é descrita por:

$$\frac{dq}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

Integrando a equação para $t=0$ a $t=t$ e $q_t=0$ e $qt=qt$, temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (8)$$

A equação pode ser rearranjada e escrita da seguinte forma:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (9)$$

Sendo $h = kq_e^2$

Em que:

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$);

k é a constante de pseudo segunda ordem ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$);

h é a taxa de adsorção inicial ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

Ao plotar um gráfico de t/qt por t é possível obter os parâmetros de k e qe^2 e obter assim informações sobre o ajuste do sistema trabalhado para este modelo cinético.

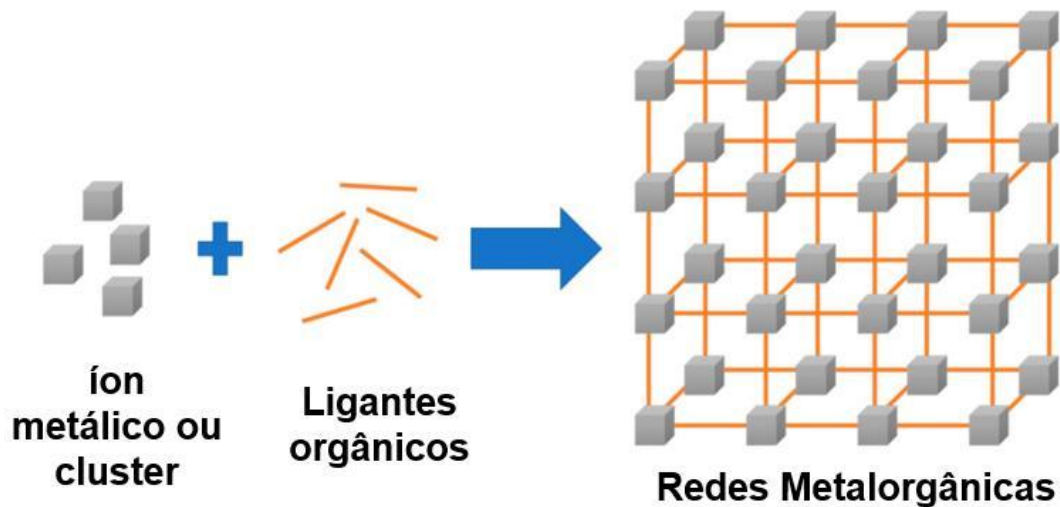
O modelo de pseudo segunda ordem já foi utilizado para explicar a remoção de diversas espécies químicas em fase líquida, como corantes (KAUR *et al.*, 2019; NANTHAMATHEE; DECHATIWONGSE, 2021), metais pesados (YUSUFF; POPOOLA; BABATUNDE, 2019) e outras espécies químicas (ALHAZMI *et al.*, 2022).

Materiais adsorventes clássicos, como as zeólitas (BENSALAH *et al.*, 2019; UGWU; OTHMANI; NNAJI, 2022) e o carvão ativado (MOUSAVI *et al.*, 2023; SERBAN *et al.*, 2023) são estudados frequentemente, seja na forma *in natura*, ou modificados para atuarem como materiais adsorventes. Entretanto, o uso desses materiais em escala industrial ainda possui algumas limitações como baixa área superficial, seletividade e no caso do carvão ativado, inviabilidade econômica, visto que sua produção e aplicação requer um alto investimento financeiro, e há perda da eficiência de adsorção após sua regeneração (GRELA; KUC; BAJDA, 2021).

1.4 REDES METALORGÂNICAS

Entre os adsorventes alternativos mais recentemente estudados para aplicação na adsorção encontram-se as redes metalorgânicas (MOFs), do inglês '*Metalorganic Frameworks*', uma classe dos polímeros de coordenação que tem ganhado destaque devido a características químicas pouco vistas em outros materiais porosos. As MOFs são estruturas cristalinas que possuem vazios em potencial que podem ser acessados após processos de ativação (BATTEN *et al.*, 2013). Estas são sintetizadas a partir da combinação de íons ou clusters metálicos com ligantes orgânicos que atuam como espaçadores e extensores da rede polimérica, **Figura 5**, podendo se estender uni, bi ou tridimensional, dependendo do arranjo espacial do centro metálico e do ligante orgânico utilizado na síntese destes polímeros (GHOSH; FATHIMA; KALLUNGAL, 2023; PAN *et al.*, 2023; YUSUF; MALEK; KAILASA, 2022).

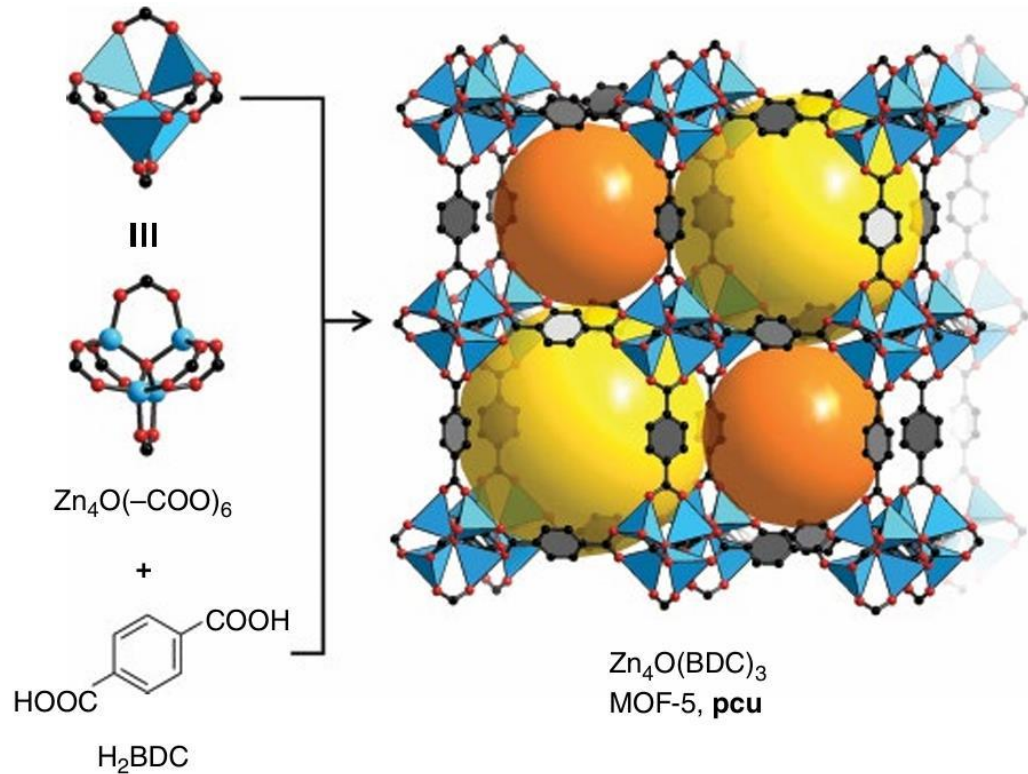
Figura 5 - Esquema de automontagem para formação de MOFs.



Fonte: Adaptada de HEO; *et al.* (2021).

O grande início do estudo das redes metalorgânicas ocorreu em 1995, quando o professor e pesquisador Omar Yaghi alcançou um avanço notável ao descobrir a primeira rede metalorgânica relatada na literatura, denominada MOF-5, **Figura 6**, construída a partir de íons Zn^{2+} interligados por seis grupos carboxilatos provenientes do ligante tereftalato (1,4-benzenodicarboxílico), também conhecido como ácido tereftálico (H_2BDC). Esta MOF foi sintetizada por uma reação do tipo solvotérmica, em que o nitrato de zinco e o H_2BDC foram adicionados a uma mistura contendo dimetilformamida (DMF) e diclorobenzeno. A estrutura formada apresenta em sua rede estes solventes utilizados na síntese que podem facilmente ser removidos por meio de um processo de ativação à vácuo ou trocados por outros solventes. Após a remoção desses solventes, os cristais da MOF-5 mantiveram sua integridade e foram realizados experimentos de adsorção de gás nitrogênio a 77 K apresentando uma área superficial estimada de $2.900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e volume de poros de $1,04\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, valores muito superiores a quaisquer outros materiais existentes na época.

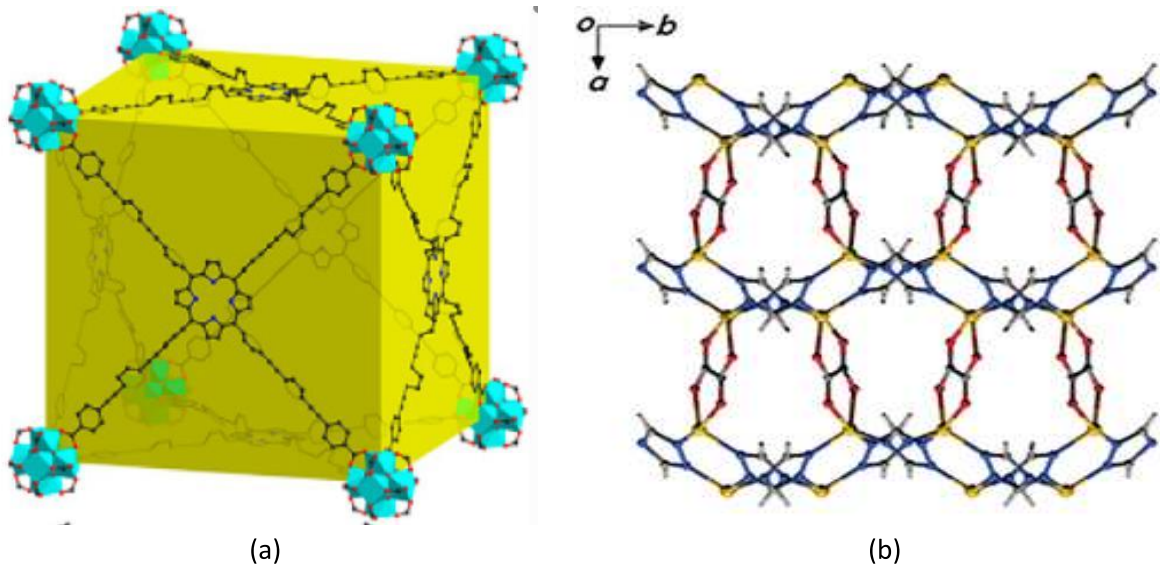
Figura 6 - Estrutura cristalina da MOF-5.



Fonte: Adaptada de SCHOEDEL; YAGHI (2016). LEGENDA: Esfera amarela e laranja: representam os volumes que podem ser ocupados nos poros da MOF. Código de cores: Zn: azul; Carbono, cinza; Oxigênio: vermelho.

A partir da MOF-5, diversas estruturas foram sendo sintetizadas e relatadas, muitas delas com características ainda não vistas em nenhum outro material. MOFs por exemplo com áreas superficiais maiores que $7000 \text{ m}^2/\text{g}$ já são conhecidas, como é o caso da MOF PCN-230, **Figura 7a** (LIU, TIAN FU *et al.*, 2015). Outra MOF sintetizada recentemente que ilustra a capacidade das MOFs de apresentar características surpreendentes é a CALF-20, **Figura 7b**, que em recentes estudos mostrou ser capaz de capturar CO_2 de forma seletiva por cerca de 450 mil ciclos sem que suas características físico-químicas sejam alteradas (LIN *et al.*, 2021).

Figura 7 - Estruturas das MOFs: (a) PCN-230 e (b) CALF-20.



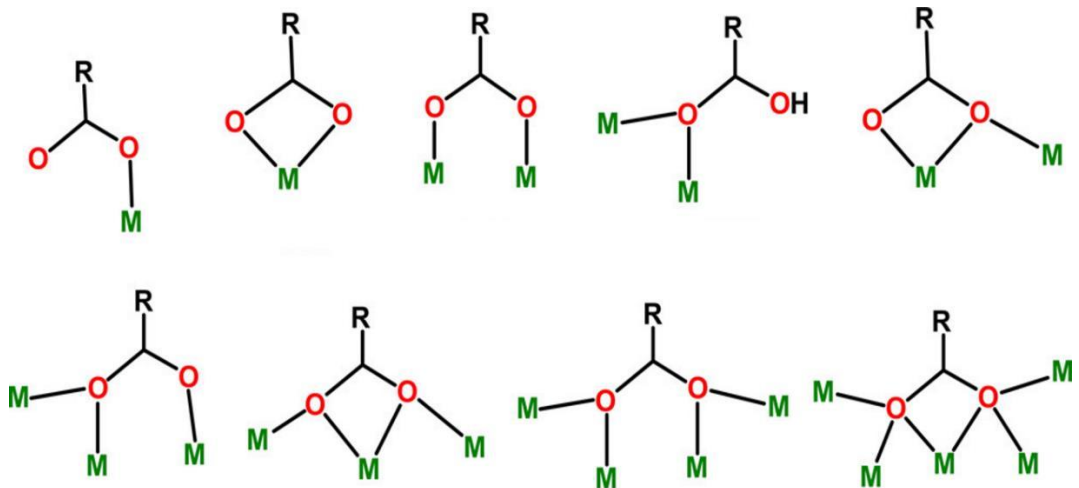
Fonte: Adaptada de LIN *et al.*, 2021; LIU, TIAN FU *et al.* (2015). LEGENDA: **Figura 7a**: Azul: clusters de zircônio; vermelho: átomos de oxigênio do ligante porfirínico; Azul: átomos de nitrogênio do ligante e cinza: átomos de carbono. **Figura 7b**: Amarelo: átomos de zinco. Azul: Átomos de nitrogênio do ligante triazolato; Vermelho: átomos de oxigênio do ligante oxalato. Cinza: átomos de carbono dos dois ligantes; Branco: átomo de hidrogênio.

O grande diferencial das MOFs advém da versatilidade estrutural devido à possibilidade de se realizar infinitas combinações entre metais e ligantes orgânicos, o que gera um elevado número de estruturas sintetizadas. No entanto, passados mais de 20 anos do surgimento das redes metalorgânicas, o mecanismo de formação destes sólidos ainda permanece desconhecido, visto que a cristalização e formação das MOFs ocorre a partir de um processo de automontagem, ou seja, um processo onde componentes de uma síntese são “montados” e dão origem a uma estrutura sem que haja intervenção humana (GEORGE M. WHITESIDES; BARTOSZ GRZYBOWSKI, 2002; RAMANAN; WHITTINGHAM, 2006; VARDHAN; YUSUBOV; VERPOORT, 2015). Isso exige que as moléculas se organizem e se “comuniquem” a partir de interações específicas (RAMANAN; WHITTINGHAM, 2006). Embora a organização das moléculas no estado cristalino já reportadas esteja bem documentada por análises como por exemplo a difração de raios X por monocristais, a obtenção de um mecanismo sintético na síntese das MOFs ainda é um desafio a ser superado na química de materiais.

Mesmo com o desconhecimento do mecanismo de formação das redes metalorgânicas, é possível prever a formação de novas estruturas bem como algumas funções e propriedades a partir da seleção criteriosa de ligantes contendo átomos doadores de elétrons. A escolha do ligante orgânico é de suma importância, pois além de atuarem diretamente na flexibilidade e na

estabilidade da estrutura formada, são determinantes no ajuste do tamanho do poro e no volume da cavidade (KALMUTZKI; DIERCKS; YAGHI, 2018; ROWSELL; YAGHI, 2004). Entre os grupos de ligantes mais estudados encontram-se os ligantes carboxilatos. Estes, além de contribuem para a neutralização das cargas positivas do nó metálico, proporcionam maior rigidez e direcionamento estrutural e ligações metal-ligante mais fortes, podendo resultar em estruturas extremamente estáveis (DING; CAI; JIANG, 2019). Além das vantagens citadas, os carboxilatos apresentam diversos modos de coordenação, como apresentados na **Figura 8**, que variam desde modo monodentado até modos mais complexos, como o modo bidentado em ponte quelato, fato este que pode ser benéfico para a formação de estruturas inéditas e com diferentes dimensionalidades (BHADRA *et al.*, 2022).

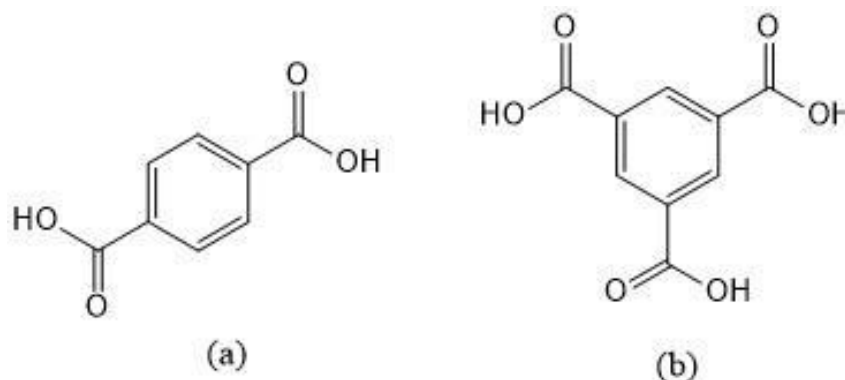
Figura 8 - Diferentes modos de coordenação de ligantes carboxilatos.



Fonte: Adaptada de (GOURA; CHANDRASEKHAR, 2015).

O ácido 1,4-benzenodicarboxílico (ácido tereftálico) (H_2BDC) (**Figura 9a**) e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (ácido trimésico)- (H_3BTC) (**Figura 9b**) são excelentes espaçadores utilizados na construção de MOFs devido a quantidade de grupos carboxílicos presentes na estrutura, rigidez do anel benzênico e às suas diversas possibilidades de modos de coordenação ao centro metálico. Várias estruturas já são reportadas na literatura contendo estes ligantes e já são testadas para diversas aplicações, como é o caso das MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr) (FÉREY *et al.*, 2005; FURUKAWA *et al.*, 2014).

Figura 9 - Estruturas dos ligantes: (a) ácido tereftálico; (b) ácido trimésico.



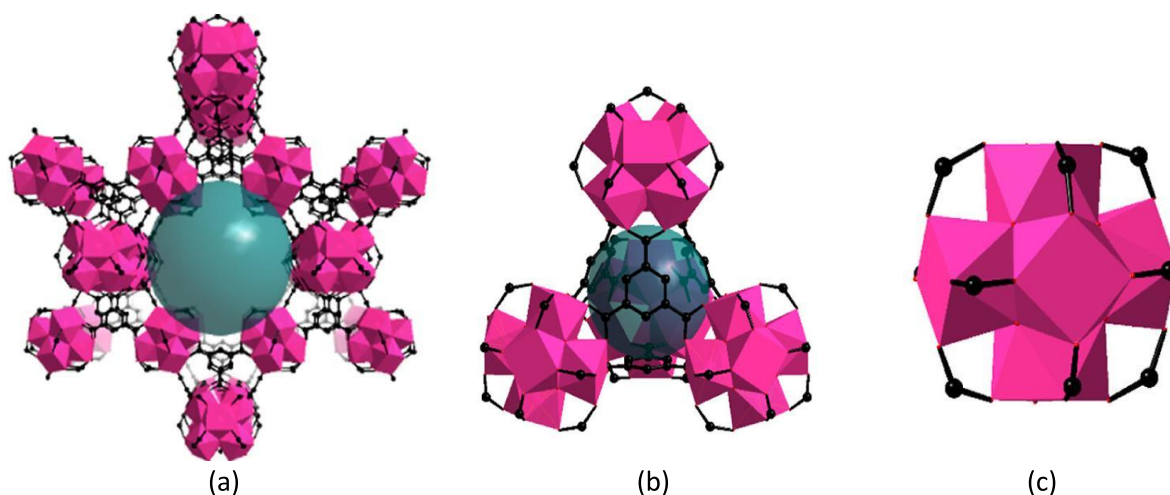
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As características dos ligantes, em sinergia com as características estruturais das MOFs, fazem com que as MOFs desempenhem um papel crucial em aplicações funcionais como no armazenamento e separação de gases (QIAN *et al.*, 2020; ZHANG, YUANYUAN *et al.*, 2016), transporte de drogas (LAWSON; WALTON; CHAN, 2021; MALLAKPOUR; NIKKHO; HUSSAIN, 2022), dentre outras. Dentre as aplicações propostas para este tipo de material, a adsorção em fase aquosa tem ganhado destaque, valendo-se das possibilidades conferidas por estes materiais no design racional e nas modificações de estruturas visando a obtenção de características desejáveis como tamanho do poro, impermeabilidade, propriedades ácido base, entre outros (ZHANG, QI; CUI; QIAN, 2019). Além disso, o uso das MOFs como materiais adsorventes é passível de ser aplicado sem a geração de resíduos secundários (CANIVET *et al.*, 2014; VAN DE VOORDE *et al.*, 2014; ZHANG, QI; CUI; QIAN, 2019). Entretanto, algumas características das MOFs precisam ser avaliadas para o estudo de adsorção. A estabilidade química em água é um fator crucial na seleção de MOFs para atuar como materiais adsorventes. MOFs já relatadas na literatura como a MOF-808 (Zr) e a MIL-101 (Cr) são fortes candidatas para o estudo da adsorção em fase aquosa devido às suas características químicas.

Redes metalorgânicas baseadas em zircônio tem sido responsáveis por diversos estudos na área de química de materiais por serem estruturas robustas e proporcionarem, na maioria dos casos, estabilidade química e térmica e elevadas áreas superficiais. Dentre estas estruturas encontram-se a MOF-808 (Zr), **Figura 10**, relatada pela primeira vez por Furukawa e colaboradores (FURUKAWA *et al.*, 2014). Construída a partir de aglomerados de átomos de zircônio ligados entre si através do ácido trimésico, a unidade de construção secundária (SBU) dessa MOF compreende o cluster $Zr_6(\mu_3-O)_4-(\mu_3-OH)_4(CO_2)_{12}$, em que os ânions podem ser substituídos por outros ligantes funcionalizados durante a síntese da MOF ou por modificação

pós-sintética, permitindo a fácil incorporação de outros grupos funcionais. O ácido fluorídrico foi inserido na via sintética para atuar como ácido modulador, criando defeitos provenientes da ausência de ligantes ou de clusters, aumentando o número de sítios insaturados na rede, o que pode ocasionar o aumento da área superficial e otimizar a estrutura porosa da MOF. O alto estado de oxidação do íon zircônio na SBU resulta em alta densidade de carga e polarização de ligação, levando a fortes ligações Zr-O na estrutura, o que confere a MOF-808 (Zr) uma notável estabilidade hidrotérmica em diferentes valores de pH (YUAN *et al.*, 2019). Grandes cavidades de diâmetro de aproximadamente 18 Å e altos valores de área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) superiores a 2000 m² g⁻¹ já reportadas na literatura (XU *et al.*, 2019), torna a MOF-808 uma candidata promissora para ser aplicada em processos industriais, inclusive para adsorção em fase líquida.

Figura 10 - MOF - 808 (Zr) representada pela: **(a)** Estrutura expandida **(b)** Unidade secundária de construção (SBU) e **(c)** Cluster metálico (Zr).

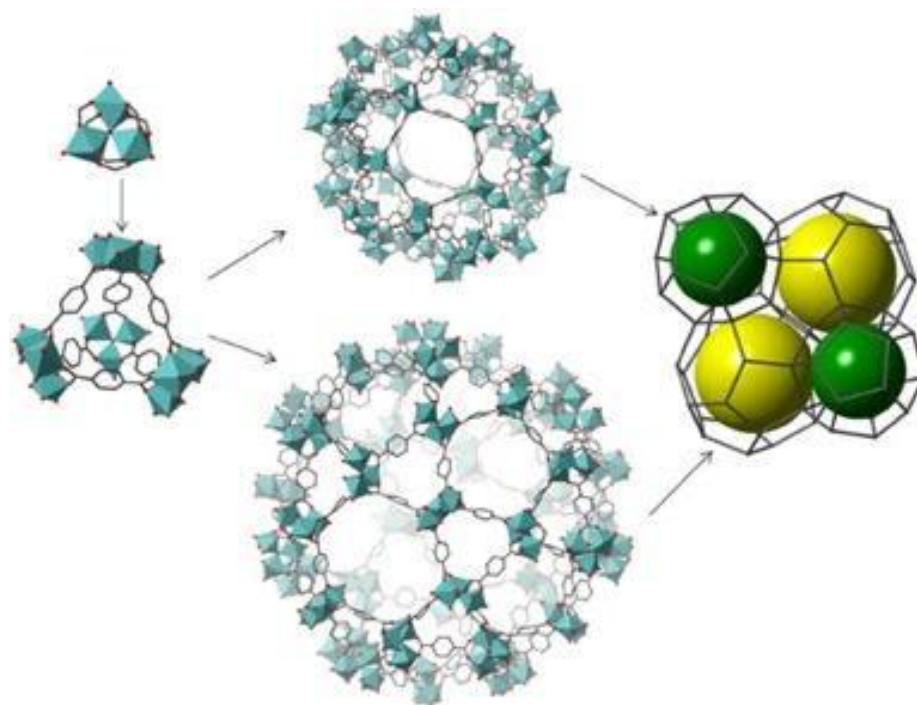


FONTE: Adaptada de HOU *et al.* (2023). LEGENDA: Poliedro em rosa: representação dos clusters de Zircônio. Preto: Ligante ácido trimésico. Esfera azul: Representa o tamanho das cavidades formadas a partir da expansão polimérica.

Desde 2014, diversos estudos dedicam-se a otimizar a síntese da MOF-808, seja ela por diminuição ou não utilização de algum dos reagentes, como por exemplo, síntese sem DMF (SU *et al.*, 2024). Algumas sínteses também estudam a realização da síntese da MOF com diminuição de temperatura, o que viabiliza a utilização desta MOF em escala industrial para diversas aplicações nas quais já é testada, como estocagem de gases (HU *et al.*, 2020; PARK; YOO; JHUNG, 2020) e também em catálise (HOU *et al.*, 2023).

Outra MOF que tem gerado grande fascínio dos pesquisadores são as MOFs do Instituto Lavoisier, intituladas como MIL. Sintetizadas a partir de ligantes tereftalados e diversos íons metálicos ($M = Cr^{3+}$, Fe^{3+} , Al^{3+} , V^{4+} , Mn^{2+} e In^{3+}) formam um grupo importante de MOFs (ZOU; DONG; ZHAO, 2022). Um dos materiais mais conhecidos dessa classe é a MIL-101 (Cr)(FÉREY *et al.*, 2005), **Figura 11**, formada pelo cluster iônico Cr_3O com ácido tereftálico, com a fórmula $[Cr_3(O)X(BDC)_3(H_2O)_2]$, em que X pode ser OH^- ou F^- (HONG *et al.*, 2009). As moléculas de água coordenadas ao cluster podem ser removidas em processos de ativação em alta temperatura e vácuo, o que gera sítios metálicos insaturados (HONG *et al.*, 2009). Sua estrutura possui dois diferentes tamanhos de cavidades mesoporosa com diâmetros de 29 e 34 Å e suas cavidades podem atingir 16 Å de diâmetro, com uma área superficial específica BET de $4100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (FÉREY *et al.*, 2005), dependendo da rota sintética proposta. Essas propriedades citadas juntamente com boas propriedades físico-químicas, fazem com que a MIL-101 (Cr) seja amplamente utilizada em processos de catálise (HACHEMAOUI *et al.*, 2021; HONG *et al.*, 2009), membranas (LIU, QIN *et al.*, 2022), adsorção (MAPONYA *et al.*, 2023; ZHAO, HUIZHONG *et al.*, 2020) e outras aplicações importantes (JIANG *et al.*, 2019; PINAR *et al.*, 2023; SILVA *et al.*, 2016).

Figura 11 - Estrutura da MOF MIL-101 (Cr) representada a partir da SBU.

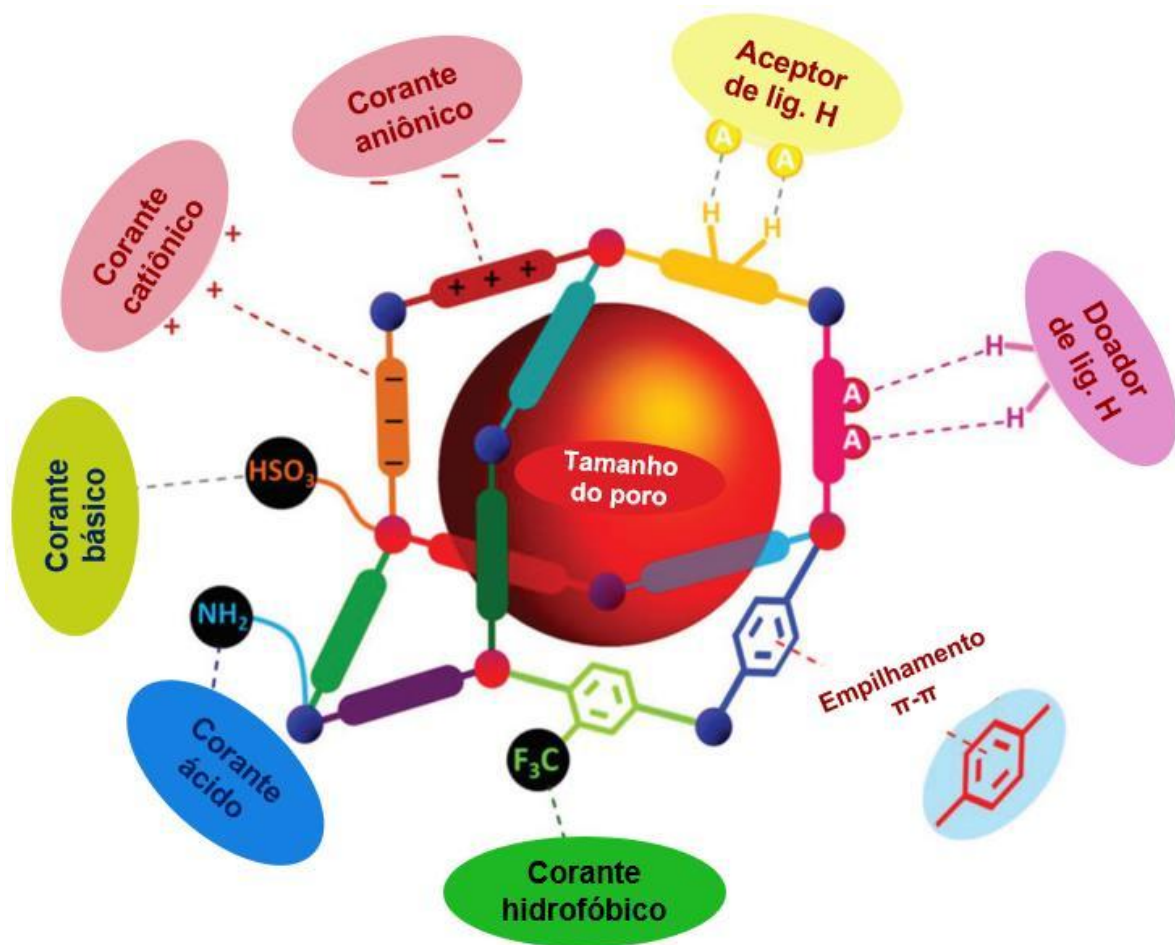


Fonte: Adaptada de ANDERSON; BADDELEY; WRIGHT (2018). LEGENDA: Poliedro em azul: representação dos clusters de cromo. Cinza: Ligante ácido tereftálico. Esferas verde e amarelo: representam as duas dimensões das cavidades formadas na estrutura da MOF.

1.5 MOFs NA ADSORÇÃO

Muitos trabalhos vêm sendo realizados para compreender as interações que ocorrem entre o material adsorvente, neste caso as MOFs, e o adsorbato, que pode ser líquido ou gasoso. No caso do adsorbato estar em fase líquida, a adsorção pode ocorrer através de mecanismos distintos, que podem ser interações eletrostáticas entre adsorbato e adsorvente, empilhamento do tipo π - π e ligações de hidrogênio. Estas interações podem acontecer tanto de forma isolada quanto de forma simultânea, a depender da natureza das espécies envolvidas na adsorção. Algumas destas interações estão representadas na **Figura 12**, que traz uma estrutura de uma MOF genérica e as possíveis interações com os corantes que podem acontecer a partir das características dos componentes das MOFs e do tipo de corante utilizado.

Figura 12 - Representação dos possíveis mecanismos de adsorção e suas interações observadas em MOFs na remoção de corantes.



Fonte: Adaptada de PARMAR *et al.* (2021).

1.4.1. Empilhamento π - π

Empilhamento do tipo π - π são interações não covalentes ocasionadas pela sobreposição de orbitais p entre sistemas que possuem elétrons do tipo π (SAĞLAM; TÜRK; ARSLANOĞLU, 2023), ou em alguns casos, pela atração dos elétrons π por uma carga positiva de um átomo contido na estrutura de um anel, como por exemplo os grupos fenil e piridil. Este tipo de interação é de grande interesse para a química supramolecular, juntamente com outros tipos de interação, devido a estabilidade que estes tipos de interações conferem aos compostos. Diversos artigos relacionados a adsorção nas MOFs trazem este tipo de interação (SAĞLAM; TÜRK; ARSLANOĞLU, 2023). Um recente estudo demonstrou este tipo de interação ao utilizar a MOF BUT-8 sintetizada a partir de íons Cromo (III) funcionalizada com íons SO_3^- e testadas na adsorção do corante Rodamina B (NGUYEN, KHANG M.V. *et al.*, 2023). O estudo demonstrou a presença de interações do tipo π - π entre os anéis aromáticos da MOF e do corante. Essas interações possibilitaram a reutilização da MOF por sete ciclos de adsorção sem que houvesse perda de eficiência. Outro estudo utilizou a MOF UiO-66(Ce) (ZHAO, DANXIA; CAI, 2021) para a remoção de dois corantes, azul de metileno e alaranjado de metila, e verificou a presença deste tipo de empilhamento para a remoção do azul de metileno e considera a presença deste tipo de interação um dos fatores que contribuem para o sucesso da adsorção.

1.5.1 Interações eletrostáticas

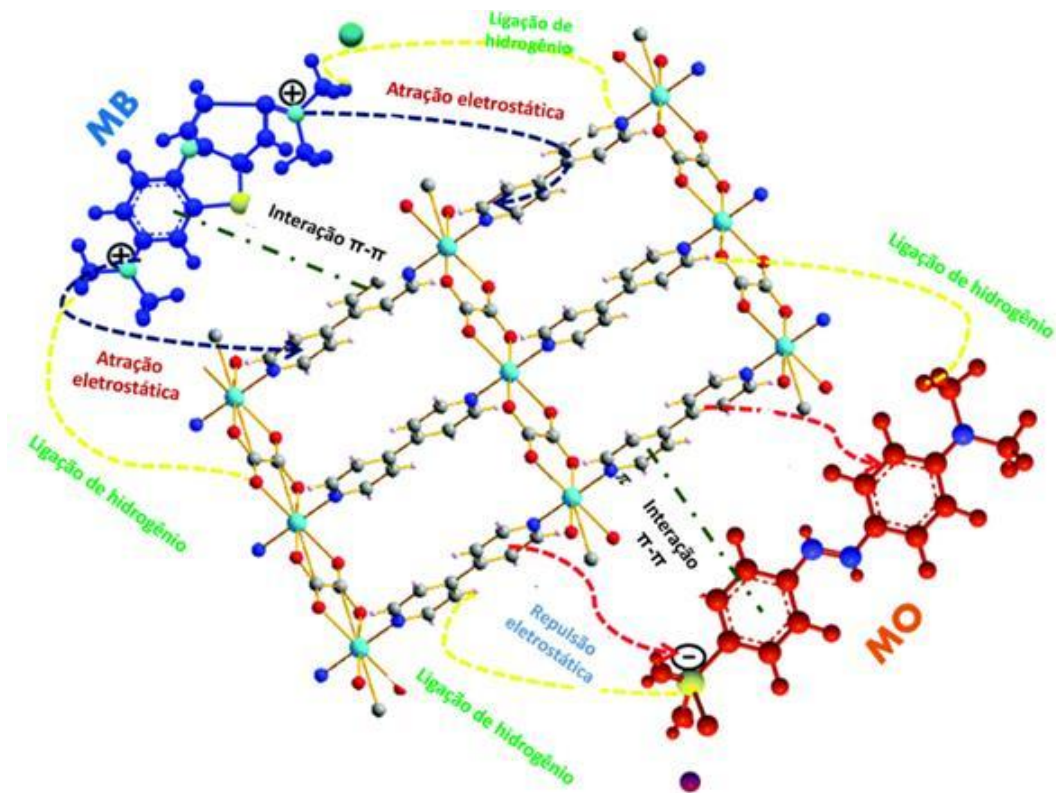
Outro fenômeno frequentemente associado aos fenômenos de adsorção são as interações eletrostáticas. Dois corpos eletricamente carregados podem exercer atração ou repulsão entre si de acordo com o seu sinal de carga. No caso das MOFs, a carga superficial é a carga elétrica formada quando a MOF ajusta sua carga superficial líquida na interface e na dispersão do meio em que se encontram, sendo influenciados pelo pH da solução. Assim, a carga (catiônica ou aniônica) das MOFs pode interagir com vários adsorvatos carregados, o que é conhecido como interações elétricas. Zhao e Cai em seu trabalho também verificaram este tipo de interação ao realizar a adsorção do alaranjado de metila, corante catiônico, (ZHAO, DANXIA; CAI, 2021). Jin e colaboradores (JIN *et al.*, 2023) também utilizaram a MOF-68(Fe) pura e modificada com quitosana para avaliar a eficiência na adsorção de vermelho do congo e demonstraram que as interações eletrostáticas tem grande importância no processo de adsorção.

1.5.2 Ligações de hidrogênio

A IUPAC descreve a ligação de hidrogênio sendo uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio de uma molécula ou de um fragmento molecular X–H, em que X é um átomo mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula ou em moléculas diferentes, nas quais há evidência de formação de ligações (ARUNAN et al., 2011). Nas MOFs este tipo de interação é frequentemente relatado na adsorção de compostos orgânicos (SHAHNAWAZ KHAN; KHALID; SHAHID, 2020). Deng e colaboradores (DENG et al., 2023) demonstraram em seu recente trabalho que a MOF CAU-23 também é uma candidata para a remoção do corante Vermelho do congo de águas residuárias e atribuem o sucesso da adsorção à diferentes tipos de interações, entre elas a ligação de hidrogênio formada a partir da interação do corante com os sítios metálicos provenientes da MOF.

Mantasha e colaboradores em 2020 (MANTASHA *et al.*, 2020), realizaram em seu trabalho um excelente resumo das possíveis interações já citadas de uma MOF, sintetizada a partir do metal cobre e dos ligantes ácido oxálico e 4,4'-bipiridina (bpy), e dois corantes, azul de metileno e alaranjado de metila, corantes catiônico e aniônico, respectivamente. A **Figura 13** descreve as possíveis interações já citadas para a combinação desta MOF com os corantes. É possível observar a interação do tipo π - π entre os anéis da bpy e dos corantes, interações eletrostáticas entre as cargas residuais e os átomos eletronegativos, assim como as ligações de hidrogênio.

Figura 13 - Diversos mecanismos de adsorção entre corantes catiônicos/aniônicos utilizando uma MOF de cobre e os ligantes ácido oxálico e 4,4'-bipiridina $[\text{Cu}(\text{ox})(\text{bpy})]_n$.



Fonte: Adaptada de MANTASHA *et al.* (2020). LEGENDA: MO: Alaranjado de metila; MB: Azul de Metileno.

1.6 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Alinhar as variáveis envolvidas em um experimento, desde a síntese até a aplicação de um material, como o caso das redes metalorgânicas, pode ajudar a prever, não só a formação do material, como as melhores condições para a realização de um determinado estudo, o que possibilita otimizar e prever relações entre os compostos estudados. Para organizar e avaliar a importância dessas variáveis, pode-se utilizar ferramentas de planejamento de experimentos que utilizam estatística aplicada que conduz, analisa e interpreta os testes experimentais realizados. Alinhando fatores experimentais com a estatística é possível que vários fatores de entrada sejam manipulados e a partir dele pode-se obter valores de saída (resposta) desejados. Além disso, existe a possibilidade de se lidar com várias entradas simultâneas, podendo-se observar interações importantes entre variáveis, informação que muitas das vezes pode ser perdida caso se analise uma variável por vez. Nos últimos anos, o planejamento de experimentos tem sido cada vez mais utilizada para otimizar diversos experimentos, até mesmo em indústrias. Dependendo

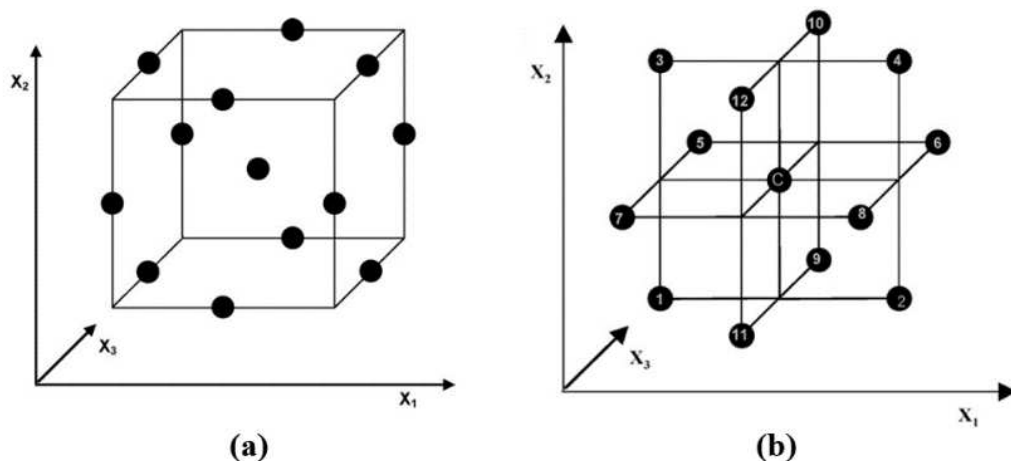
do tipo de planejamento escolhido, este pode exibir diversas vantagens como a redução do número de experimentos a serem realizados, o que requer menor consumo de energia e significativamente menos trabalho de laboratório.

1.6.1 Box Behnken design (BBD)

O BBD, desenvolvido na década de 1960 pelos pesquisadores George EP Box e Donald Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960), consiste em uma ferramenta de otimização de experimentos baseado na metodologia de superfície de resposta que visa estabelecer uma relação de causa e efeito entre os fatores a serem avaliados e as respostas provenientes dos experimentos (SZPISJÁK-GULYÁS *et al.*, 2023), ou seja, permite avaliar de forma quantitativa as variáveis de interesse do sistema trabalhado realizando pequenos números de experimentos. Ao se utilizar esta ferramenta é possível obter respostas de experimentos extremos que dependendo do sistema, podem ocorrer resultados insatisfatórios. Essa ferramenta é frequentemente utilizada na área de química analítica para planejamentos envolvendo cromatografias (ARAUJO *et al.*, 2017; FERREIRA *et al.*, 2007), análise de alimentos e na adsorção (FERREIRA *et al.*, 2007).

Este é geralmente representado por um cubo em que as respostas dos experimentos realizados se encontram na média das arestas do cubo e as replicatas no ponto central, como representado na **Figura 14**. Os valores dessa organização são codificados, geralmente para três fatores e são representados por níveis (-1, 0 e +1), de acordo com as variáveis escolhidas a serem avaliadas, representadas por x_1 , x_2 e x_3 , representados na **Tabela 2** (BOX; BEHNKEN, 1960).

Figura 14 - Estrutura de um planejamento Box Behnken.



Fonte: Adaptada de FERREIRA *et al.* (2007).

Tabela 1 - *Box Behnken design* para três fatores.

Experimentos	x1	x2	x3
1	-1	-1	0
2	+1	-1	0
3	-1	+1	0
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	+1	0	-1
7	-1	0	+1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	-1
11	0	+1	+1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0
16	0	0	0

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

O número de experimentos (N) a ser realizado para a otimização depende da quantidade de variáveis, níveis e do número de replicatas no ponto central e pode ser representado pela **Equação 10**.

$$N = 2k(k - 1) + C \quad (10)$$

Em que k é o número de fatores e C é o número de réplicas do ponto central.

Após a realização dos experimentos utilizando BBD, medida de absorvância, bem como a capacidade adsorvativa, que se refere à capacidade de um material de atrair e reter moléculas de outras substâncias na sua superfície, são utilizadas para quantificar a quantidade de corante que foi adsorvido na superfície da MOF. Esta pode ser calculada como:

$$q = \frac{(C_i - C_f) * V}{m} \quad (11)$$

Em que:

q = capacidade adsortiva (mg. g^{-1})

C_i = concentração inicial do corante (mg. L^{-1})

C_f = concentração final da solução após a adsorção (mg. L^{-1})

V = volume da solução de corante (L)

m = Massa do adsorvente utilizado (g)

A associação entre MOFs, em resalto às MOFs 808 (Zr) e MIL-101(Cr) e o BBD ainda é pouco explorada, entretanto é possível encontrar na literatura artigos que explorem esta ferramenta para otimização de diversos processos (ABUMELHA *et al.*, 2023), visto que ele permite otimizar tanto as variáveis durante a metodologia sintética, como por exemplo a quantidade de solventes e dos materiais de partida, sobretudo utilizá-lo para processos adsortivos que envolvem redes metalorgânicas e poluentes de águas residuárias. Já as redes metalorgânicas MOFs 808 (Zr) e MIL-101(Cr) juntamente a todas as características citadas como a alta área superficial e tamanho de poros, a possibilidade de criação de defeitos nas estruturas e bem como os mais variáveis mecanismos de interação entre corante e a superfície da MOFs as tornam potenciais materiais para a adsorção de uma gama de classes de corantes, incluindo os azóicos e trifenilmetanos.

2 OBJETIVOS

Diante dos dados apresentados e da grande relevância em se explorar as redes metalorgânicas para a remoção de poluentes, o objetivo deste trabalho foi a obtenção das MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr), para aplicação na remoção de corantes azólicos e trifenilmetanos em soluções aquosas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Dentre os materiais utilizados estão os reagentes, solventes utilizados durante as sínteses e nos testes de adsorção. Já nos métodos estão descritos todas as caracterizações utilizadas bem como as sínteses dos materiais.

3.1 Materiais

Todos os reagentes químicos utilizados são de grau analítico sendo utilizados sem prévia purificação. Os solventes utilizados foram álcool etílico (EtOH) 99 % (Neon), dimetilformamida (DMF) 99 % (Neon), hidróxi. (dinâmica), metanol 99 % (MeOH) (Neon), ácido acético glacial P.A. (VETEC), ácido nítrico 65 % (VETEC). Os reagentes utilizados foram tetracloreto de zircônio (IV) (Sigma Aldrich), Nitrato de Cromo (III) (Sigma Aldrich), Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (J&K), Ácido 1,4-benzenodicarboxílico (J&K), *Sunset Yellow FCF* (Sigma Aldrich) Cristal Violeta (Sigma Aldrich).

3.2 Caracterizações químicas

Os compostos obtidos foram caracterizados através de diversas técnicas analíticas e espectroscópicas, priorizando as técnicas básicas que foram realizadas no Departamento de Química da UFJF.

3.2.1 Análises espectroscópicas

As análises espectroscópicas na região do infravermelho foram realizadas através da obtenção de espectros em um espectrômetro Bruker ALPHA, na região compreendida do espectro eletromagnético de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução espectral variando de 128 a 256 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} , utilizando o acessório de refletância total atenuada (ATR).

3.2.2 Análise elementar

As análises do percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C, H, N) foram realizadas no equipamento Perkin Elmer 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP).

3.2.3 Análise térmica

A curva termogravimétrica (TG) foi obtida sob atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ utilizando o equipamento TGA Q-500-TA instrument no instituto de química da Universidade Federal de Minas Gerais

3.2.4 Difração de raios X por policristais

Os dados de difração de raios X por policristais foram obtidos no difratômetro Bruker D8 Advance DaVinci, com geometria Bragg-Brentano θ - θ , tubo de cobre ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$), filtro de Ni e detector linear LynxEye, 40 kV de potência e 40 mA de corrente. Esse equipamento é do Departamento de Química da Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF).

3.2.5 Estudo da adsorção em fase líquida

Na análise de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível, os espectros foram obtidos no espectrômetro Shimadzu UV-1800 operando na faixa entre 190 a 1100 nm, utilizando-se cubetas de quartzo ou de vidro com caminho óptico de 1 cm com finalidade de identificar e comprovar a adsorção dos corantes pelas MOFs.

Foram preparadas três soluções de SY (massa molar: 452,36 g/mol) 18 mg/L pesando-se 0,0455 g do corante para cada preparo. Cada uma das soluções foi ajustada para diferentes valores de pH, com variação de 5 unidades entre os valores, sendo eles 1,5; 6,5 e 11,5. Já para o CV, foram preparados três soluções de 18 mg/L (massa molar = 407,5 g/mol), pesando-se 0,0037g para cada solução. Como a coloração desta solução é muito forte, violeta muito escuro, a solução foi diluída para uma concentração de 3,6 mg/L para que fossem utilizados durante o processo de adsorção. A partir da solução diluída, foram ajustados os valores de pH para cada uma das soluções, com valores de 1, 4 e 7. Para os testes com ambos os corantes foram utilizados 20 mL de cada solução, juntamente com a massa, pH, temperatura definidos pelo BBD design previamente determinado. Após 24h do processo de adsorção as amostras foram filtradas/centrifugadas para a separação do líquido da MOF e posteriormente a medida de absorção no UV-Vis foi realizada para cada ponto.

3.2.6 Análise de adsorção e dessorção pelo método BET

Como forma de comprovar e identificar a capacidade de adsorção de gás, a área superficial e estimar o tamanho dos poros, foram realizadas medidas de adsorção e dessorção pelo método Brunauer, Emmet e Teller (BET) (NADERI, 2014). Foi empregado, neste método, o gás nitrogênio, por ser um gás inerte e fazer uso do princípio de preenchimento por camadas de uma determinada área, descrevendo isotermas de adsorção. As análises de BET foram realizadas em parceria com o CENPES (Centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello).

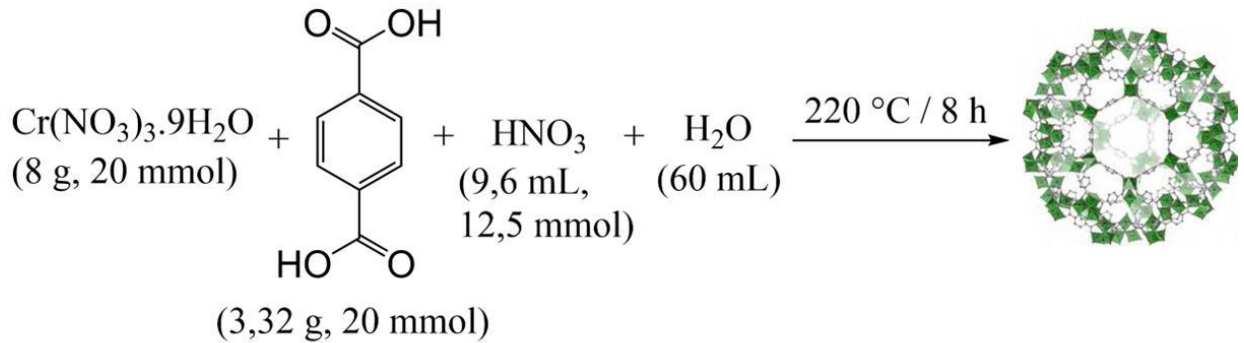
3.3 Síntese de polímeros e das MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr)

O presente trabalho apresentado aqui irá abordar a síntese e a caracterização das MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr) já reportadas na literatura bem como realizar um estudo do processo de adsorção utilizando-as como potenciais materiais adsorventes.

3.3.1 Síntese da MIL-101 (Cr)

A síntese da MIL-101 (Cr) foi realizada seguindo o método já publicado por (FÉREY *et al.*, 2005) com modificações no modulador e na quantidade de solvente utilizados. Foi realizada a síntese solvotérmica adicionando-se $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (8 g, 20 mmol) e H_2BDC (3,32g, 20 mmol) em um copo de teflon juntamente com 60 mL de água destilada e 9,6 mL de ácido nítrico (HNO_3) 2,5 mol/L. O copo de teflon foi inserido em uma autoclave de aço inoxidável, que foi selada e levada para uma estufa. A temperatura inicial foi de 30 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 40 °C/min até 220 °C. A temperatura foi mantida por 8 h e depois resfriada até 40 °C numa taxa de resfriamento de 0,5 °C/min. Após o resfriamento, foi obtido um pó de coloração verde escuro. O pó foi separado do sobrenadante por meio de centrifugação a 4000 rpm por 15 min. Após esta etapa, o pó obtido foi separado em tubos de ensaio e submetido à lavagem. Estes foram deixados em banho ultrassônico por 60 minutos a 50 °C. Em seguida, os tubos de ensaio foram levados ao banho maria por 30 min. a 70 °C. O pó foi separado novamente por centrifugação e posteriormente lavado com água destilada a 70 °C por 5 h. O pó foi separado por centrifugação e todo o procedimento de lavagem com DMF foi repetido, mudando apenas o solvente para etanol P.A. O processo de lavagem foi realizado duas vezes. Após a lavagem, o produto obtido foi ativado a 120 °C por 5 h e posteriormente foram realizadas análises estruturais para caracterização do produto obtido. Rendimento: 70 %

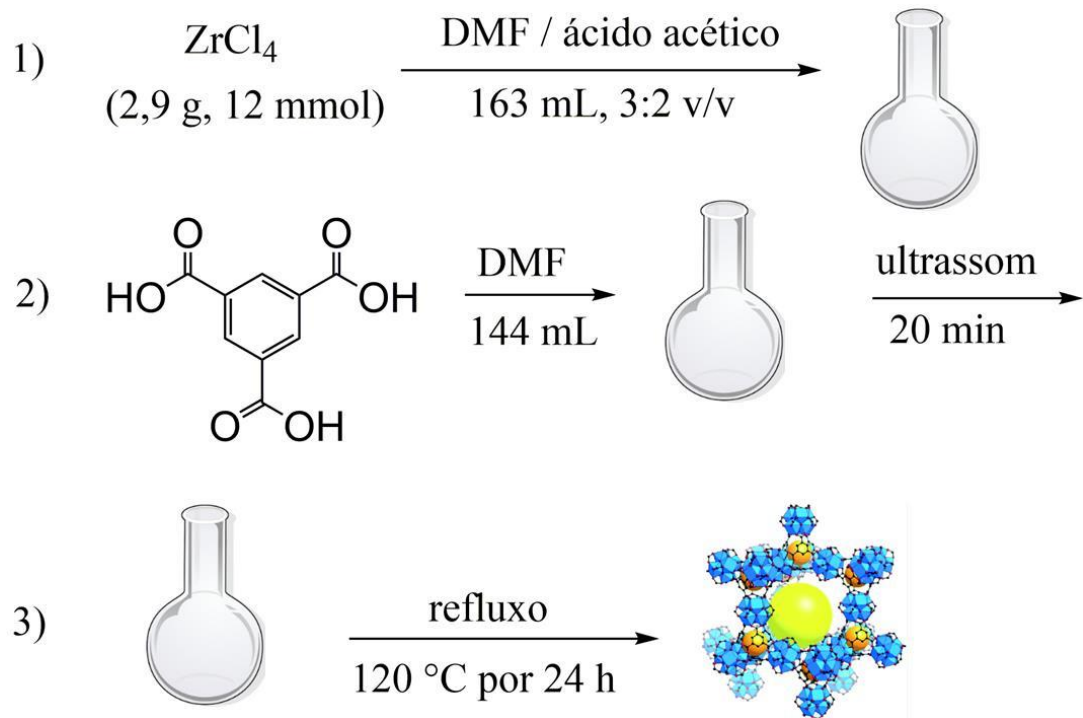
Figura 15 - Esquema resumido de síntese da MOF MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

3.3.2 Síntese da MOF-808 (Zr)

A Síntese da MOF-808 (Zr) foi realizada baseando-se nos artigos de (HU *et al.*, 2020) e (LIANG, WEIBIN *et al.*, 2014). A síntese foi realizada utilizando o método de refluxo sob banho de óleo. Na primeira etapa, o ZrCl_4 (2,9187 g, 12 mmol) foi dissolvido sob agitação em uma mistura de DMF/ácido acético (163 mL, 30:20, v/v) em um balão para formar uma solução transparente antes de adicionar o ligante BTC (0,8552 g 4,07 mmol), previamente dissolvido em 144 mL de DMF. O balão foi então colocado em banho de óleo a 120 °C por 24 h. O pó obtido foi purificado duas vezes em DMF, acetona e etanol à temperatura ambiente. Durante cada processo de troca de solvente, o sobrenadante foi removido e substituído por acetona e etanol limpos. Posteriormente o etanol foi removido por centrifugação a 4000 rpm por aproximadamente 10 min. e o pó branco obtido foi seco a 70 °C por 24 h. Rendimento: 74 %

Figura 16 - Esquema resumido de síntese da MOF-808 (Zr)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas as caracterizações das MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr) por técnicas estruturais e espectroscópicas.

4.1 Caracterização da MIL-101 (Cr)

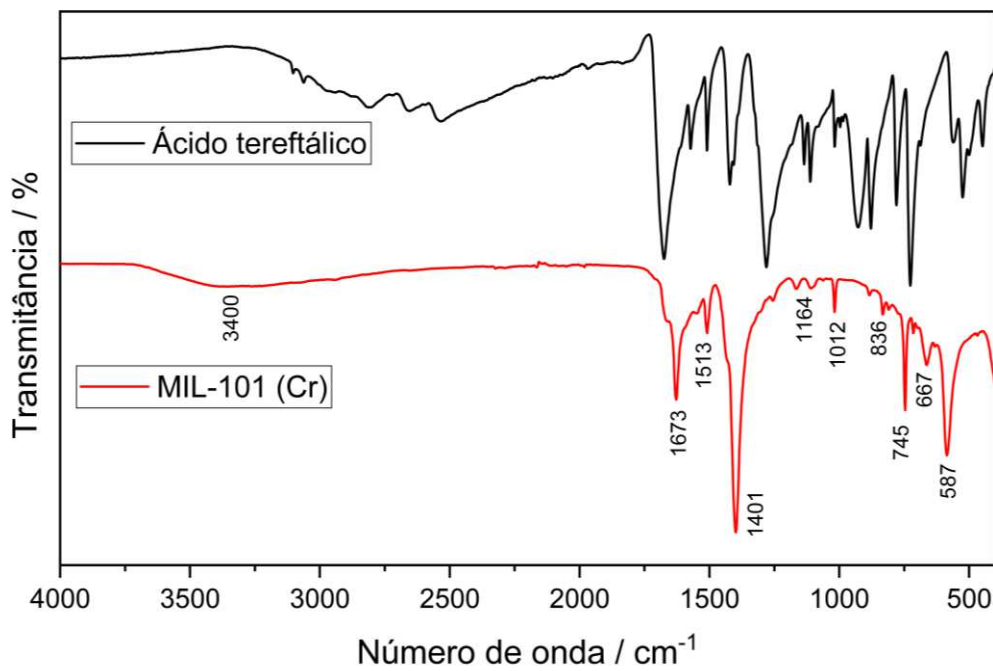
Após a síntese e lavagem da MOF sintetizada foram empregadas diversas técnicas espectroscópicas e estruturais para a caracterização do referido composto. A análise vibracional na região do infravermelho (IV) fornece informações estruturais da molécula de interesse a partir das vibrações características de cada ligação formada entre os átomos. Além disso é possível observar no espectro a presença ou ausência de grupos funcionais e prever modos de coordenação. A difração de raios X por policristais (DRXP) também é uma ferramenta importante de caracterização estrutural que permite a identificação de fases cristalinas do material. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para comparar, a partir de um difratograma simulado da MOF já publicada, as fases presentes na estrutura. A comparação permite saber se a MOF sintetizada é a mesma já publicada e prever possíveis impurezas presentes na estrutura a partir de picos residuais presentes ou não no difratograma. A análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) permite a determinação da composição das substâncias. A partir das porcentagens obtidas e para esses elementos e com o auxílio do IV e DRXP é possível propor uma fórmula estrutural para o composto trabalhado. Já a técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio pelo método BET permite medir a área superficial do material, prever a dimensão e distribuição de poros e inferir se há moléculas ocupando os poros da MOF.

4.1.1 Análise Vibracional

O espectro vibracional na região do infravermelho para o composto MIL-101 (Cr) sintetizado está representado na **Figura 17**. As bandas de alta intensidade características dos estiramento $\nu(\text{C-OH})$ em 1279 cm^{-1} e $\nu(\text{C=O})$ em 1664 cm^{-1} do ácido tereftálico desaparecem no espectro da MOF sintetizada, surgindo novas bandas que podem ser atribuídas ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ do grupo carboxilato, que apresentam valores em 1673 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} , respectivamente, sugerindo que as carboxilas do ligante encontram-se totalmente desprotonadas no composto. Uma banda de baixa intensidade em 3400 cm^{-1} é atribuída ao estiramento $\nu(\text{OH})$ das moléculas de água de coordenação e hidratação presentes na estrutura. Bandas relacionadas as vibrações características da ligação metal-

oxigênio geralmente são observadas nas faixas de 400 a 800 cm^{-1} e neste espectro obtido, a banda observada em 587 cm^{-1} está associada ao $\nu\text{Cr-O}$, outro indício que houve a coordenação do ligante tereftalato ao íon metálico. O espectro FTIR da MIL-101 (Cr) obtido neste trabalho, apresenta boa concordância com outros espectros da MIL-101 (Cr) reportados na literatura (FÉREY *et al.*, 2005).

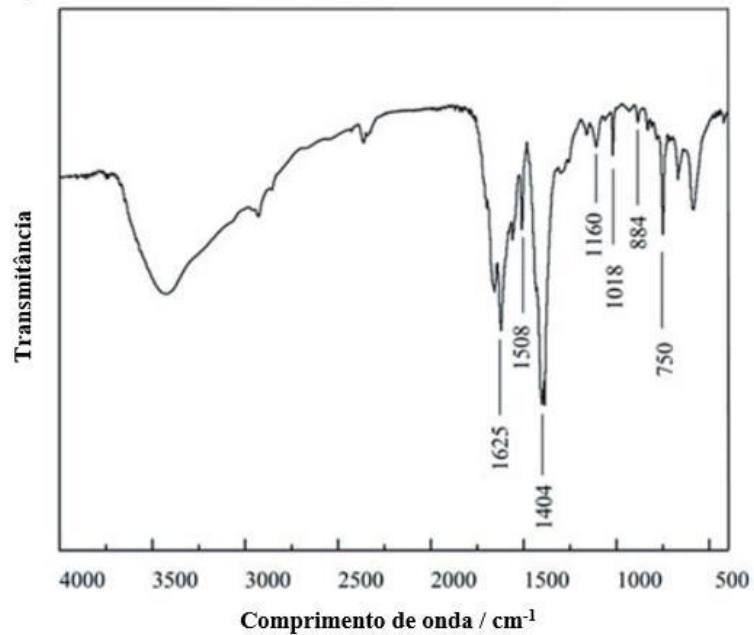
Figura 17 - Espectro vibracional na região do infravermelho do ligante ácido tereftálico e da MOF MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Para possíveis comparações, a **Figura 18** demonstra um espectro na região do infravermelho para a MOF MIL-101 (Cr) publicado em artigo científico.

Figura 18 - Espectro vibracional na região do infravermelho da MOF MIL-101 (Cr) já reportado na literatura.

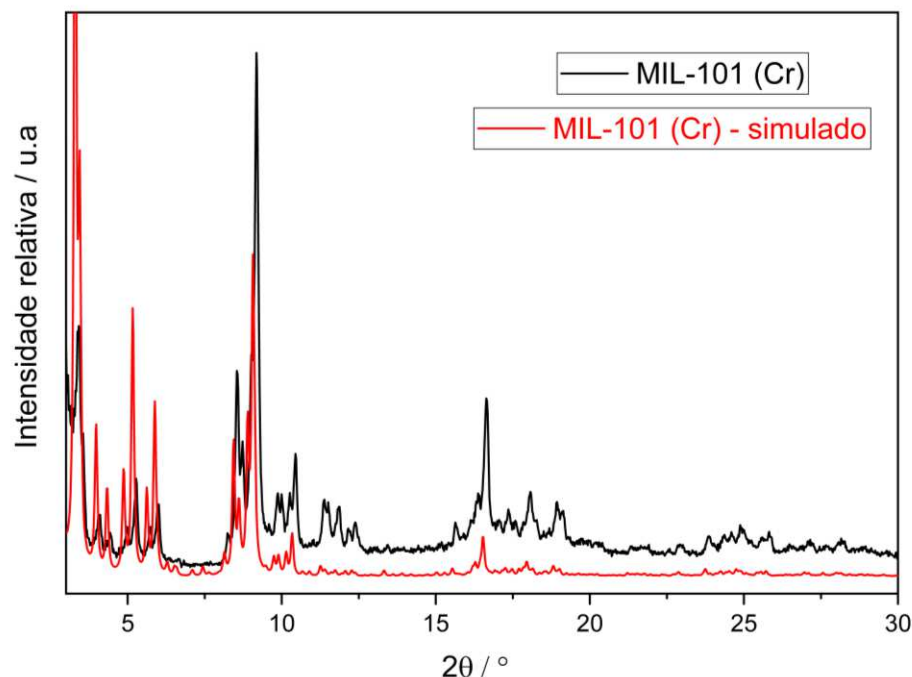


Fonte: Adaptada de SHADMEHR; ZEINALI; TOHIDI (2019).

4.1.2 Difração de raios X por policristais

Com a finalidade de comparar o difratograma por policristais da MIL-101 (Cr) já publicada (REFCODE: OCUNAC) com a MOF sintetizada neste trabalho, foi utilizado o programa Mercury para simular o padrão de raios X da MOF publicada. Na **Figura 19**, observa-se que pela posição dos picos em 2θ , há apenas uma única fase presente no composto sintetizado, o que reforça que o produto obtido é o mesmo que o já publicado na literatura (FÉREY *et al.*, 2005).

Figura 19 - Padrão de raios X por policristais para a MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.1.3 Análise elementar

A **Tabela 2** apresenta os percentuais dos átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos experimentalmente e os valores calculados a partir da fórmula molecular proposta. Os dados de análise elementar demonstram que a MIL-101 (Cr) sintetizada possui a fórmula $[\text{Cr}_3(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[(\text{BDC})_2]_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$. Esta fórmula corresponde à fórmula proposta por Férey e colaboradores (FÉREY *et al.*, 2005), apresentando mudanças apenas na água de hidratação e também no íon utilizado proveniente do ácido modulador. No trabalho publicado por Férey, foi empregado ácido fluorídrico e no presente trabalho foi utilizado ácido nítrico, justificando a presença de NO_3 na fórmula proposta.

Tabela 2 - Resultados do percentual de C, H e N para a MIL-101 (Cr).

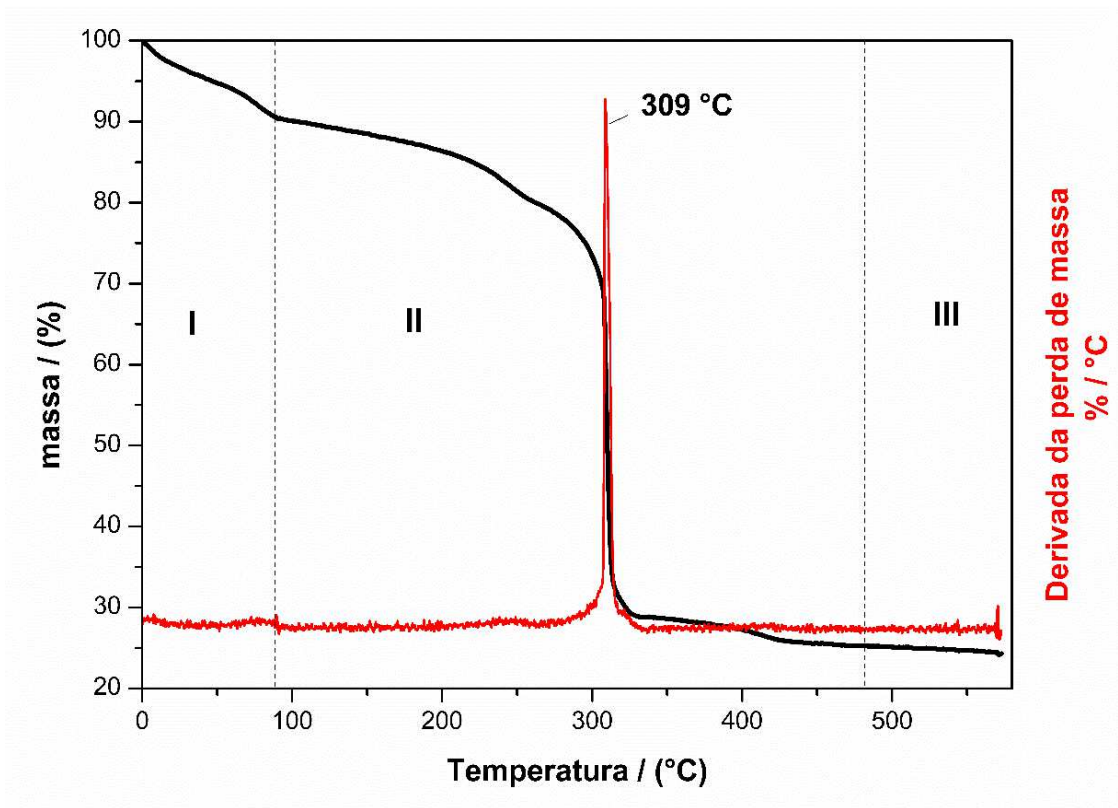
	C (%)	H (%)	N (%)
EXPERIMENTAL	31,97	3,15	1,87
CALCULADO	31,80	3,56	1,54
ERRO ABSOLUTO	0,17	0,41	0,33

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.1.4 Análise Termogravimétrica

Na **Figura 20** estão apresentadas as curvas TG (preto) e DTG (vermelho) para a MOF MIL-101 (Cr) sintetizada, obtidas no intervalo aproximado de 25 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹. Os dois primeiros eventos endotérmicos, centrados em 120 °C e 309 °C (regiões I e II), são relativos a uma perda de massa total relativa a 22,05 % que corresponde à saída de doze moléculas de água, sendo duas delas, água de coordenação e dez delas águas de hidratação (calc. = 22,7 % / exp. = 22,05 %). Posteriormente, há uma perda de 52,15 %, atribuídos à decomposição dos três fragmentos do ligante orgânico BDC (calc. = 52,54 % / exp. = 52,15 %). Neste ponto é possível observar também o evento de decomposição do ligante, evidenciada pela curva DTG. Acima de 368 °C, a porcentagem residual condiz com o restante da decomposição de fragmentos do ligante somados à formação de 1,5 mol de Cr₂O₃ e a saída de um mol relativa ao íon nitrato, correspondente à 25,8 % (calc. = 24,03 %). Após 480 °C, há apenas evidência de Cr₂O₃ presentes na amostra. Podemos observar, se comparado com a fórmula molecular proposta na análise elementar para esta molécula, houve o acréscimo de duas moléculas de água de hidratação. Esta adição de água é completamente condizente, visto que esta MOF trabalhada, possui uma grande capacidade de adsorção de água, e sendo assim, a MOF utilizada para a análise térmica provavelmente não estava completamente ativada, justificando o aumento da quantidade de mols de água para esta análise.

Figura 20 - Análise termogravimétrica da MOF MIL-101 (Cr) em atmosfera de oxigênio (O₂)

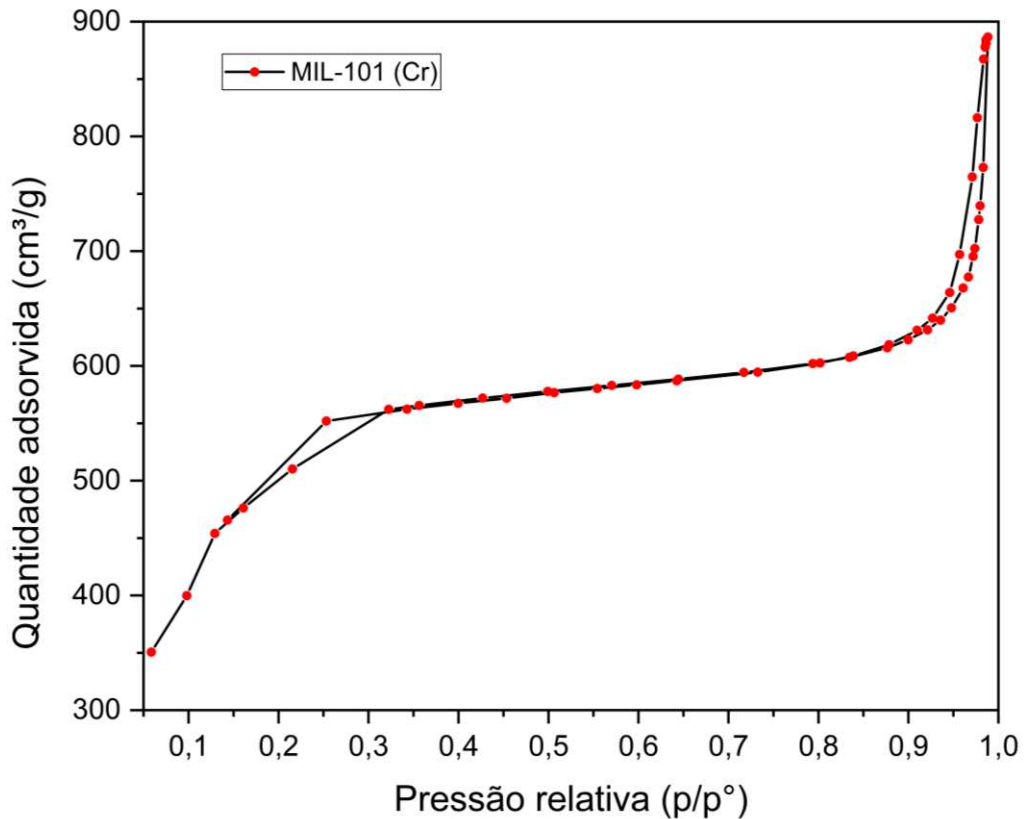


Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: preto: análise termogravimétrica; vermelho: derivada da curva termogravimétrica.

4.1.5 Análise de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para a MIL-101 (Cr) sintetizadas neste trabalho são exibidas na **Figura 21**. A área superficial BET da MIL-101 (Cr) foi de 1858,04 m² g⁻¹ com volume de poros de 1,03 cm³ g⁻¹. A quantidade de N₂ adsorvida aumentou rapidamente para valores p/p° menores que 0,3 e maiores que 0,9. É possível observar que há uma combinação entre as isotermas de Tipo I e Tipo II, de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015); Isso se deve ao fato de que a MOF MIL-101 (Cr) possui em sua estrutura micro e mesoporos que são típicos de MOFs que apresentam alta área superficial, o que a torna versátil para uma gama de aplicações, incluindo a adsorção de corantes.

Figura 21 - Isotermas de Adsorção e dessorção de N₂ para a MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2 Caracterização MOF-808 (Zr)

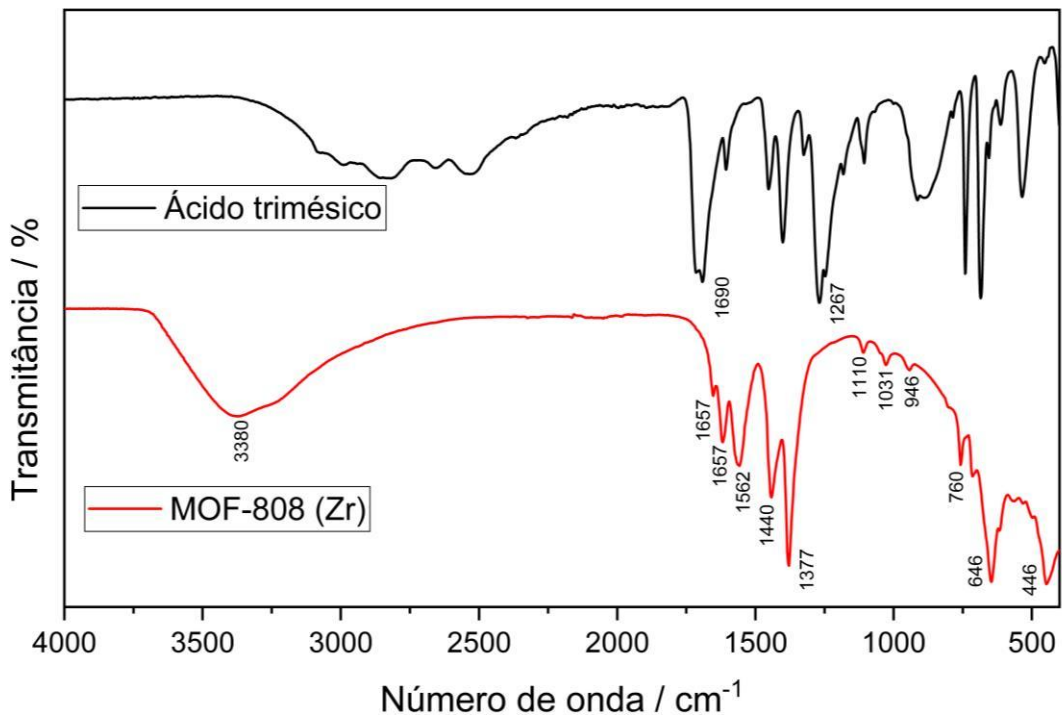
Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização obtidos para a MOF-808 (Zr). Assim como realizada para MOF MIL-101 (Cr), as técnicas de caracterização utilizadas permitiram elucidar a fórmula estrutural da MOF-808 (Zr) sintetizada neste trabalho e comparar com os trabalhos já publicados na literatura.

4.2.1 Análise Vibracional

As principais bandas no espectro de infravermelho para a MOF-808 (Zr) encontram-se destacadas na **Figura 22**. Uma forte banda de absorção em 3380 cm^{-1} está relacionada aos modos de $\nu(\text{OH})$ provenientes das moléculas de água presentes na estrutura. As bandas de alta intensidade características dos estiramento $\nu(\text{C}-\text{OH})$ em 1267 cm^{-1} e $\nu(\text{C}=\text{O})$ em 1690 cm^{-1} do ácido trimésico desaparecem no espectro da MOF sintetizada, e surgem as bandas de estiramento assimétrico $\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$ e estiramento simétrico $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ do grupo carboxilato, que apresentam valores em 1562 e 1377 cm^{-1} , respectivamente, sugerindo que as carboxilas do ligante

encontram-se totalmente desprotonadas no composto. A forte banda referente ao estiramento Zr-O pode ser observada em torno de 646 cm^{-1} , indicando a coordenação do grupo carboxila do BTC ao íon zircônio. Na literatura, é possível comparar o espectro obtido neste trabalho com os trabalhos já publicados. Observa-se que eles possuem grande semelhança, podendo-se afirmar que a MOF obtida trata-se da MOF-808 (Zr).

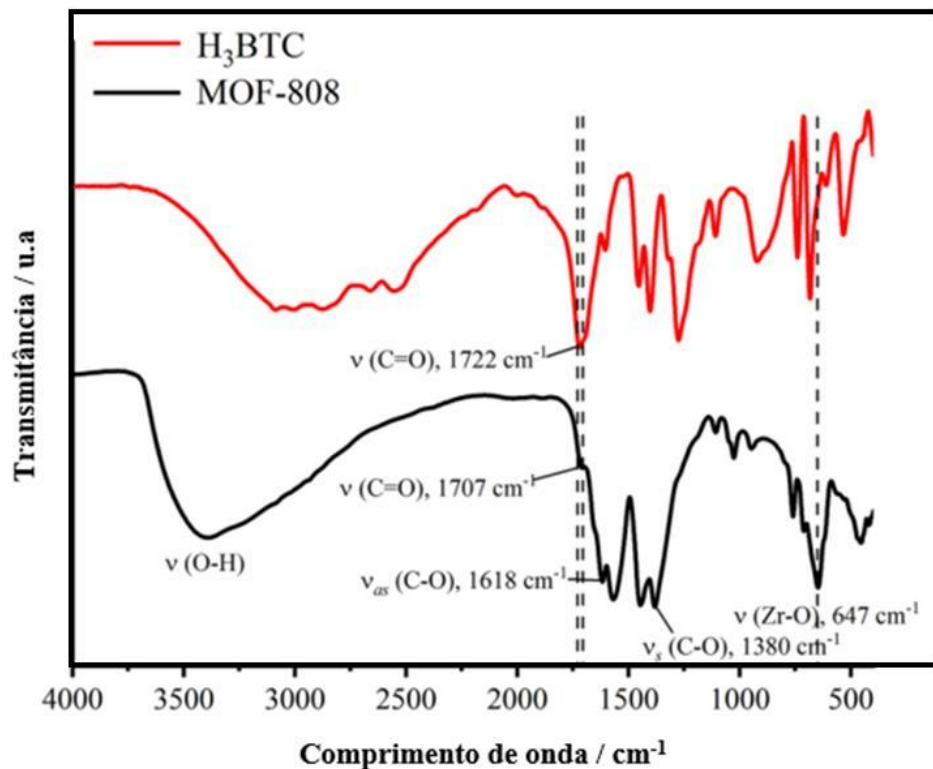
Figura 22 - Espectro vibracional na região do infravermelho para o ligante ácido trimésico e para a MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Visando uma comparação facilitada entre o espectro na região do infravermelho do presente estudo e o já reportado na literatura, a **Figura 23** traz um espectro da MOF-808 (Zr) publicado por (PANGESTU *et al.*, 2022) com as possíveis atribuições das bandas espectrais em seu trabalho.

Figura 23 - Espectro vibracional na região do infravermelho da MOF-808 (Zr) já reportado na literatura.

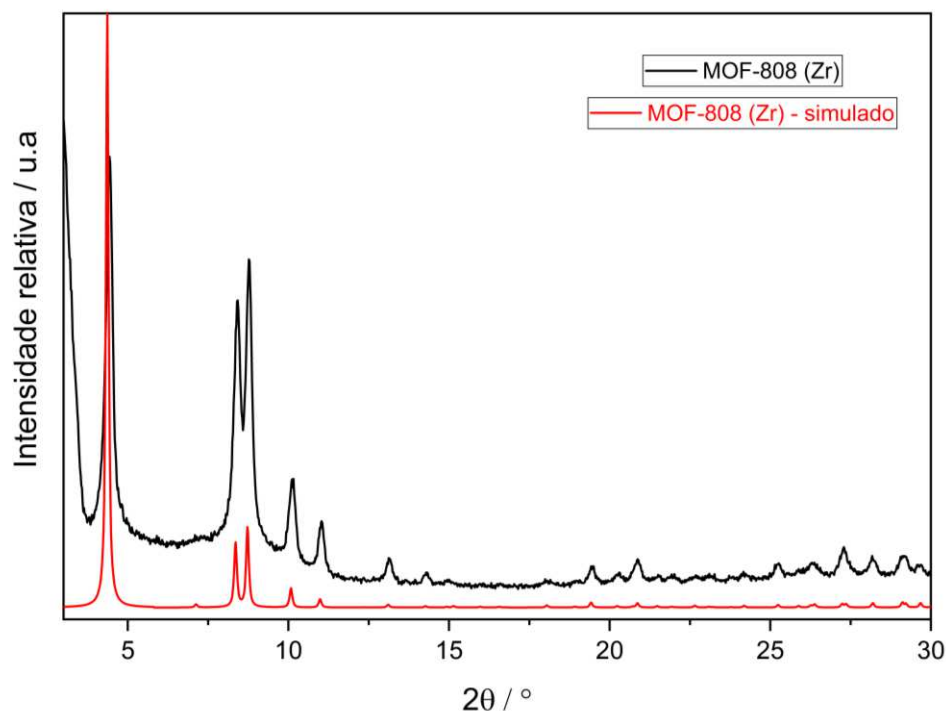


Fonte: Adaptada de PANGESTU *et al.* (2022).

4.2.2 Difração de raios X por policristais (DRXP)

Com a finalidade de comparar o difratograma da MOF-808 (Zr) publicada (REFCODE: BOHWUS) com a MOF sintetizada neste trabalho, foi utilizado o programa Mercury para simular o padrão de raios X da MOF reportada. Com o padrão experimental coletado, **Figura 24**, observa-se que, pela posição dos picos em 2θ , há apenas uma única fase presente no composto sintetizado, o que reforça que o produto obtido é o mesmo do produto publicado na literatura (FURUKAWA *et al.*, 2014).

Figura 24 - Padrão de raios X por policristais para a MOF-808 (Zr). Em preto trata-se do composto obtido experimentalmente neste trabalho e em vermelho o simulado.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.3 Análise elementar

A **Tabela 4** apresenta as porcentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos experimentalmente e os valores calculados a partir da fórmula molecular proposta para o composto sintetizado. É possível observar que para a fórmula química proposta $Zr_6O_4(OH)_{10}(BTC)_2(CH_3COO^-)_3(H_2O)_{17}$, há um erro associado principalmente a porcentagem de hidrogênio para a MOF-808 (Zr). Esse fato pode ser explicado pela elevada quantidade de moléculas de água presentes no poro desta rede metalorgânica. Entretanto, observamos um erro relativo baixo para a porcentagem de carbono e nitrogênio obtida e a ausência de nitrogênio na molécula, sendo o percentual obtido associado ao erro do experimento ao se realizar a medida de análise elementar a presença de acetato na estrutura da molécula, coordenado nas posições equatoriais da MOF-808, é proveniente do modulador utilizado, ácido acético. Artigos já publicados na literatura reforçam a possibilidade de se obter essas espécies químicas presentes na MOF-808 (Zr) (AUNAN *et al.*, 2021; GUTIÉRREZ-SERPA *et al.*, 2022).

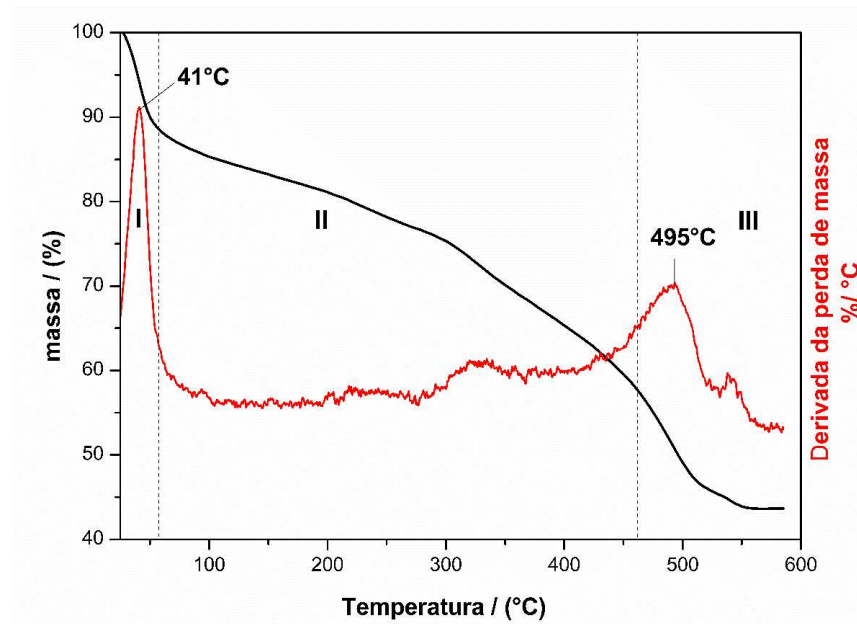
Tabela 4 - Resultados de análise elementar de C, H e N para a MOF-808 (Zr).

	C (%)	H (%)	N (%)
EXPERIMENTAL	17,16	4,25	0,07
CALCULADO	17,08	4,06	0
ERRO ABSOLUTO	0,08	0,19	0,07

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

4.2.4 Análise Termogravimétrica

Na **Figura 25** estão apresentadas curvas de análise termogravimétrica para a MOF-808 (Zr) sintetizada, obtidas no intervalo aproximado de 25 a 600°C, com taxa de aquecimento de 10 °C. min⁻¹. É possível observar o primeiro evento endotérmico, centrado em 60 °C, relativo à perda de massa de 10 moléculas de água (10,66 % /10,86 %) presentes no poro da MOF. Posteriormente, há uma perda de 45,64 %, atribuídos à decomposição da MOF, a partir da saída de 7 moléculas de H₂O, e perda de massa relativa a 10 grupos OH e 3 mols de acetato e 60 % do ligante (45,64 % / 45,62 %). Acima de 575 °C, a porcentagem residual é referente à decomposição de fragmentos do ligante somados à formação de seis mols de ZrO₂, correspondente à 43,44 % da massa (calc = 43,44 % / 43,80)

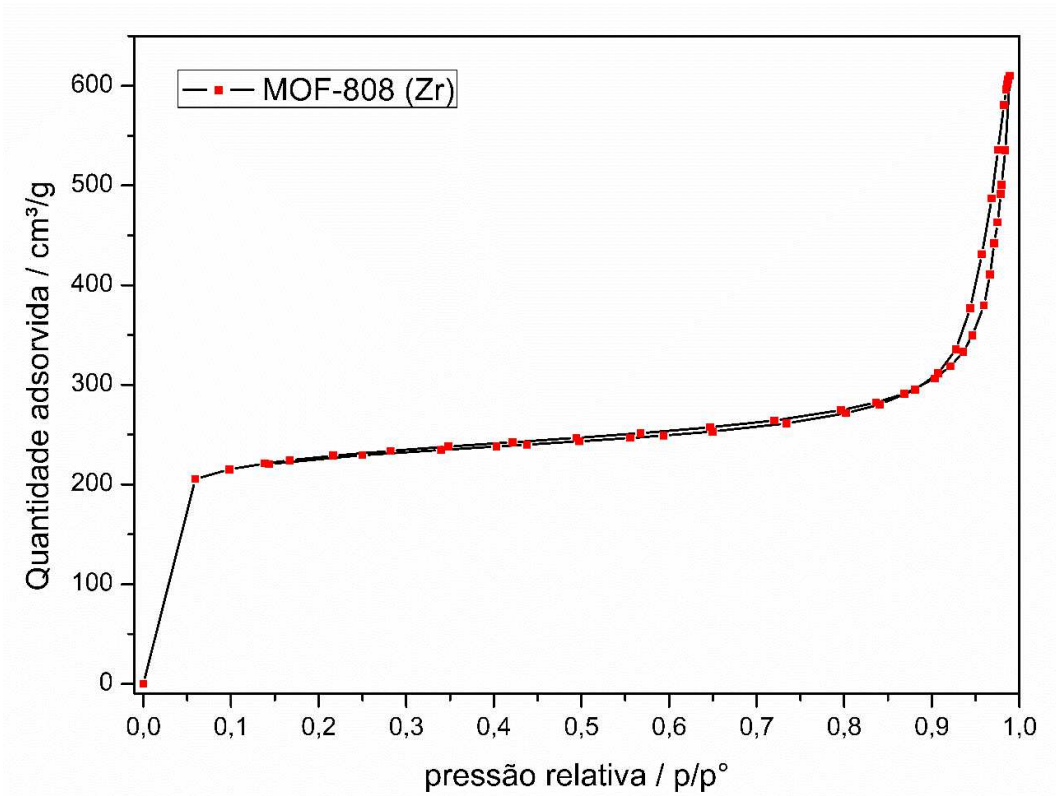
Figura 25 - Análise termogravimétrica para a MOF-808 (Zr) em atmosfera de oxigênio (O₂).

Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: preto: análise termogravimétrica; vermelho: derivada da curva termogravimétrica.

4.2.5 Análise de adsorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para a MOF-808 (Zr) sintetizadas neste trabalho são exibidas na **Figura 26**. A área superficial BET obtida para esta MOF foi de 756,62 m² g⁻¹ com volume de poros de 0,59 cm³ g⁻¹. A quantidade de N₂ adsorvida aumentou rapidamente para valores p/p° menores que 0,3 e maiores que 0,9. É possível observar que há uma combinação entre as isotermas de Tipo I e Tipo II, visto que além dos mesoporos, a MOF-808 (Zr) apresenta também microporos, que são típicos de MOFs que apresentam alta área superficial, o que a torna candidata eficiente para processos de adsorção. de acordo com a classificação da IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015).

Figura 26 - Análise de adsorção de nitrogênio para a MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO DE CORANTES EM MOFs

Neste trabalho foram escolhidos dois corantes para a realização dos testes de adsorção: Um azo corante, Sunset Yellow e um corante trifenilmetano, o Cristal Violeta, ambos vendidos comercialmente. Os testes utilizaram, além dos corantes citados, as MOFs sintetizadas e caracterizadas neste trabalho. Para o teste, foram preparadas soluções dos corantes com concentrações e pH previamente conhecidos. Para que não houvesse interferência das partículas da MOF ao se realizar a leitura da absorbância no espectrofotômetro, foram empregados centrifugação e no caso da MIL-101 (Cr) uma filtração com um filtro de seringa. Os parâmetros escolhidos para a valiação (pH, Temperatura e massa de adsorvente) de ambos os corantes utilizando as redes metalorgânicas foram otimizados utilizando Box Benken Design, ferramenta de planejamento experimental comumente utilizada na química analítica.

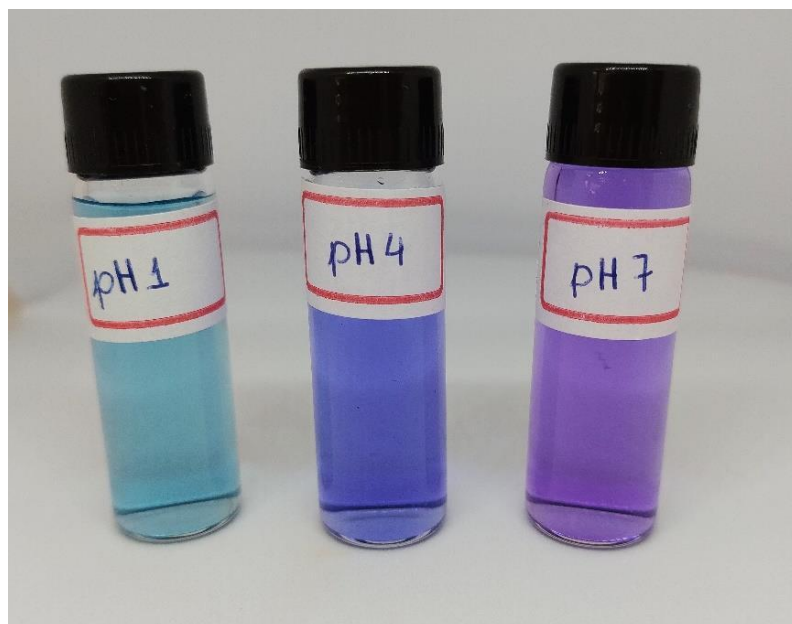
5.1 Preparo e caracterização por UV-Vis das soluções dos corantes

A escolha da concentração de trabalho dos corantes SY e CV levaram em consideração o valor máximo permitido pela Lei de Lambert-Beer para que durante as medidas de absorbância não houvessem desvios da lei e não afetasse o experimento ao se realizar uma avaliação quantitativa. Sendo assim, foram preparadas três soluções de SY (massa molar: 452,36 g/mol) 18 mg/L pesando-se 0,0455 g do corante para cada preparo. Cada uma das soluções foi ajustada para diferentes valores de pH, com variação de 5 unidades entre os valores, sendo eles 1,5; 6,5 e 11,5 para que os testes contemplassem três tipos de espécies envolvidas no equilíbrio ácido-base do corante, em que 1,5 fosse estudado a forma protonada do corante, em 6,5 a forma dianiônica e em 11,5 a forma em que os três átomos de oxigênio estivessem desprotonados em solução (**Figura 2**).

Já para o CV, foram preparados três soluções de de 18 mg/L (massa molar = 407,5 g/mol), pesando-se 0,0037g para cada solução. Como a coloração desta solução é muito forte, violeta muito escuro, a solução foi diluída para uma concentração de 3,6 mg/L para que a concentração não fosse um obstáculo para a utilização da Lei de Lambert Beer e também não interferisse no processo de adsorção ao se utilizar as MOFs propostas. A partir da solução diluída, foram ajustados os valores de pH para cada uma das soluções, com valores de 1, 4 e 7 para que os testes contemplassem todos os valores de pH das formas do corante, como demonstradas na **Figura 27**. Soluções muito alcalinas deste corante não foram preparadas, pois

como dito anteriormente, acima dos valores de pH 13, a solução não possui coloração e não seria interessante realizar o teste com uma solução incolor de corante. A partir dos valores de pH, observa-se uma variação de coloração desde o azul claro, para soluções fortemente ácidas, passando pelo azul escuro em valores de pH próximos de 4 e a coloração violeta, característica do corante em soluções neutras. Essa variação de pH em ambas as soluções de corante pode ser favorável para o entendimento dos mecanismos de adsorção, em que variando a quantidade adsorvida é possível prever qual das espécies terá maior afinidade com cada uma das redes metalorgânicas envolvidas no processo.

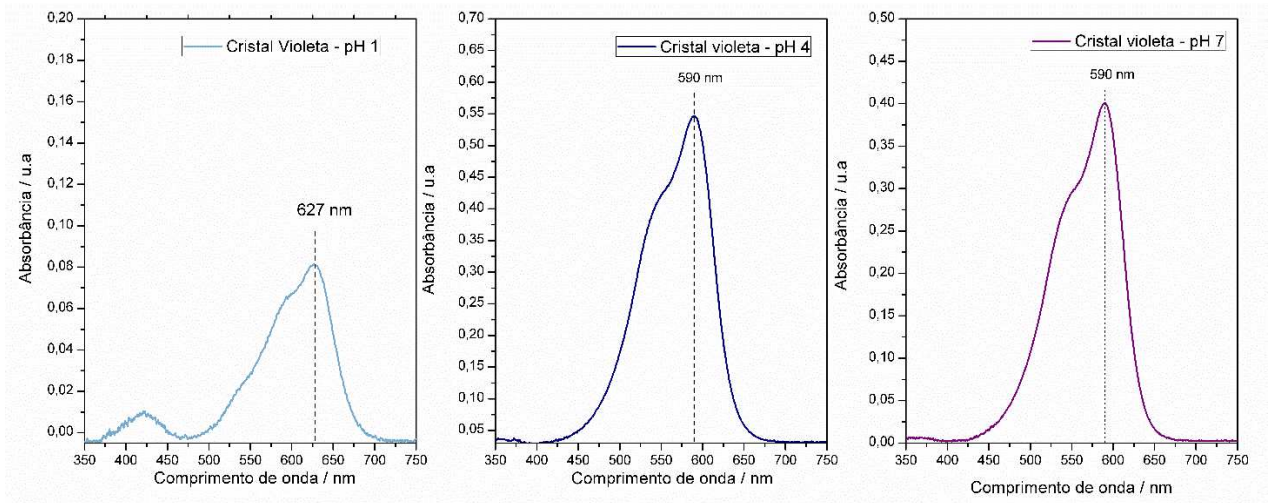
Figura 27 - Colorações das soluções de cristal violeta de acordo com as variações de pH.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os espectros obtidos para cada uma das soluções em diferentes valores de pH para a solução de CV podem ser visualizados na **Figura 28**. Cada um dos espectros apresentou bandas de absorção em diferentes regiões de comprimento de onda. Para pH 1, a banda de máxima absorção se encontra em 627 nm, enquanto as bandas de absorção para pH 4 e pH 7, se encontram em 590 nm. Estes mesmos espectros apresentaram absorbância máxima de 0,0810; 0,5485 e 0,3997. Os comprimentos de onda máximos e as absorbâncias podem ser observados na **Figura 28**.

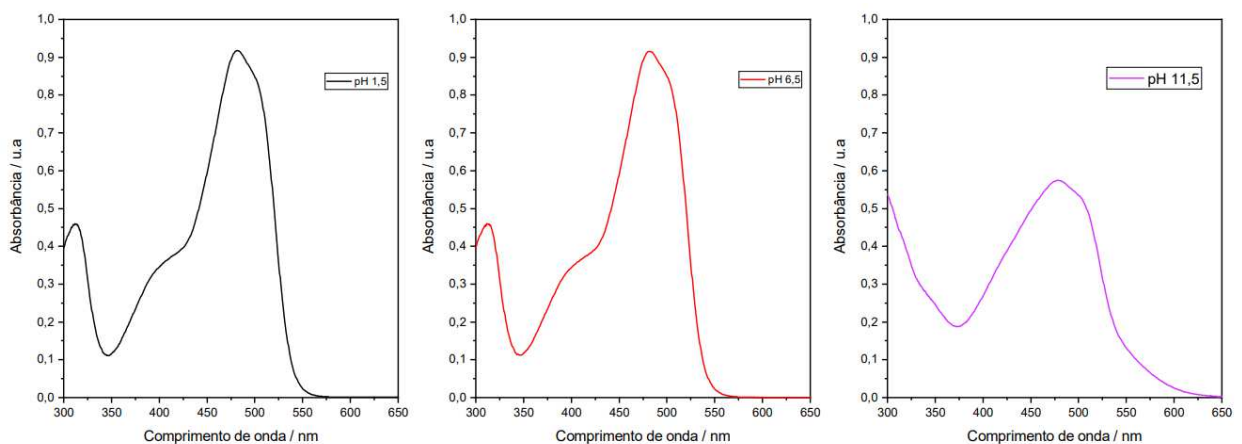
Figura 28 - Espectros de absorção na região do visível para as soluções de CV em diferentes valores de pH.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

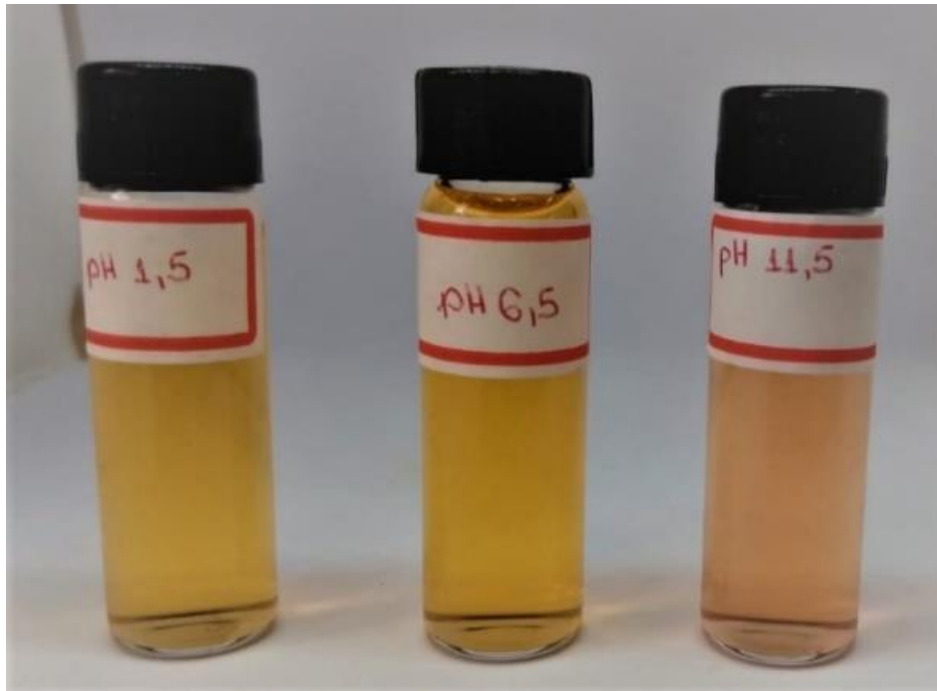
O mesmo estudo foi realizado para o corante SY. Os espectros obtidos para cada uma das soluções em diferentes pH para a solução de SY podem ser visualizados na **Figura 29**. Os espectros estudados em pH 1,5; 6,5 e 11,5 apresentaram absorvância máxima no comprimento de onda de 482 nm e possuem respectivamente absorvâncias de 0,9172; 0,9156 e 0,5740. Já a **Figura 30** representa a coloração real das soluções de SY em cada um dos valores de pH. É possível observar a mudança de coloração principalmente ao se comparar as duas soluções em meio ácido com a solução altamente básica.

Figura 29 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para as soluções de SY em três diferentes valores de pH: 1,5; 6,5 e 11,5.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 30 - Coloração das soluções de SY em diferentes valores de pH.



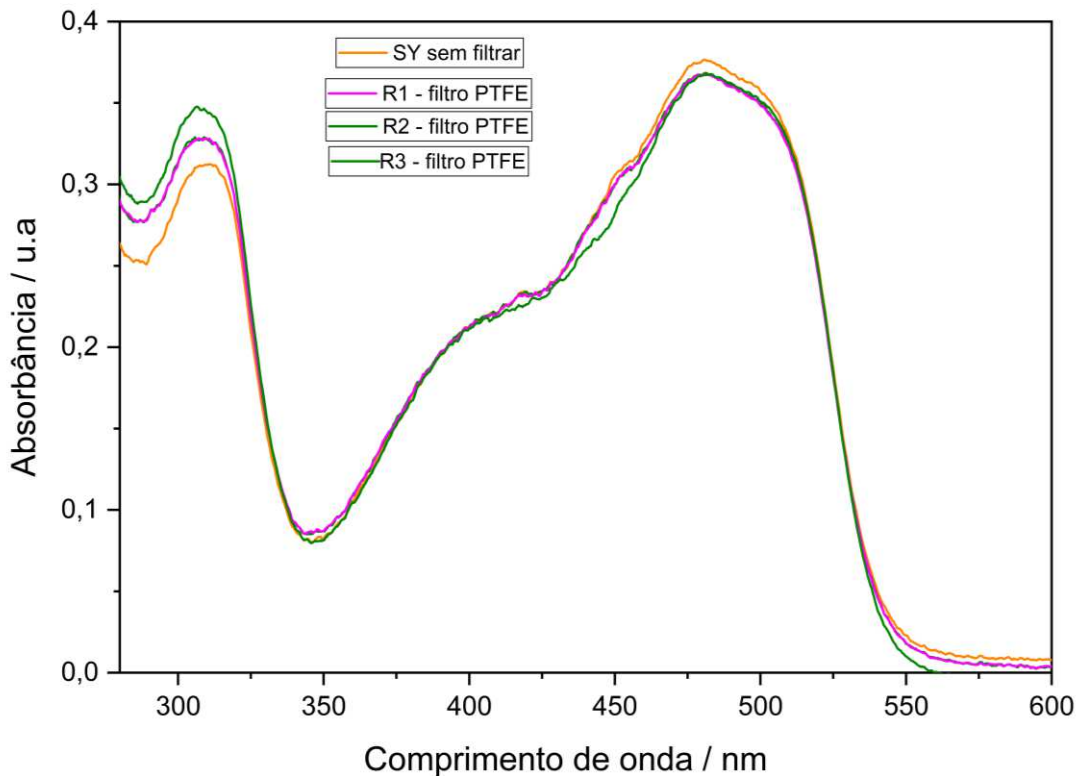
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

5.2 Avaliação da filtração na investigação do processo de adsorção dos corantes

Durante os testes de adsorção utilizando a solução dos corantes e as MOFs, foi observado que o adsorvente interfere na transmissão da luz durante o processo de medida no equipamento de UV-Vis, isso acontece pois pequenas partículas das MOFs ficam dispersas em solução e impedem a passagem direta da luz na solução de interesse. Diversos filtros foram testados buscando o que apresentasse o melhor resultado, ou seja, o que permitisse a passagem total do corante e retivesse a MOF. Um deles obteve um resultado satisfatório e foi implementado durante todos os testes realizados para a MOF MIL-101 (Cr) que serão descritos posteriormente. O filtro em questão é da marca analítica, sendo o material PTFE hidrofílico, com diâmetro do filtro de 25 mm e diâmetro do poro de 0,22 μm . Um teste realizado para observar se o corante trabalhado não ficava aderido na superfície do filtro foi realizado utilizando uma solução de SY 8,5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Durante este teste, uma solução do corante foi submetida a medida de absorvância no espectrômetro UV-Vis sem que fosse passada previamente no filtro de PTFE. Em seguida, a mesma solução do corante filtrada com o filtro de PTFE foi submetida a essa medida. Esse teste contendo o filtro foi realizado três vezes, sendo que entre as medidas, o filtro foi lavado com etanol P.A. Os resultados obtidos podem ser verificados na **Figura 31**, que mostram os espectros

UV-vis do corante SY comparando uma solução que foi medida sem a utilização de filtro de seringa e as outras três utilizando o filtro de seringa. Como as replicatas utilizando filtro de seringa se sobrepõem, foi utilizado o valor de absorbância de 0,3674 para todas as amostras utilizando filtro e de 0,3765 para a amostra sem filtro no comprimento de onda de 482 nm. O erro relativo entre elas foi $RSD = 2,4 \%$. Como esse valor é consideravelmente menor que 5%, podemos aferir que o filtro de PTFE não irá interferir de maneira significativa durante o processo de adsorção, sendo que o corante não irá ficar retido nos poros do filtro, cumprindo sua função de reter apenas as partículas de MOF que irão ser utilizadas durante o processo. Esse processo não foi realizado para o corante CV, visto que em todos os filtros testados, o corante ficou retido. Sendo assim, os testes envolvendo o corante Cristal violeta, foi utilizado apenas a centrifugação para a separação da MOF.

Figura 31 - Espectros de absorção na região do UV-Vis para a solução do corante com e sem a utilização do filtro PTFE.



Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: R1, R2 e R3 representam as replicatas da solução medida utilizando o filtro de PTFE.

5.3 Estudo da otimização da adsorção do corante SY por planejamento Box-Behnken Design (BBD)

Após o preparo e ativação das MOFs a serem utilizadas, assim como as soluções dos corantes SY (18 mg/L) e CV (3,6 mg/L) foram estudadas, as condições experimentais para a adsorção utilizando um planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken (BBD) 3^3 com triplicata no ponto central para cada um dos corantes aplicados as duas MOFs.

Para o sistema envolvendo os corantes, três variáveis foram estudadas na otimização da adsorção: pH da solução do corante, temperatura e variação da massa de MOF expostas aos corantes durante o tempo de adsorção. Para cada uma dessas variáveis, aplicou-se três níveis, como apresentados nas **Tabelas 5 e 6**. Além disso, o ponto central para todas as variáveis foi realizado em triplicata para avaliação do ajuste do modelo, somando um total de 15 experimentos a serem realizados para cada um dos planejamentos propostos (total de 4 planejamentos). O delineamento BBD combinado com a metodologia de superfície de resposta (SR) foi utilizado para determinar os fatores ótimos de adsorção que serão utilizados futuramente em outros experimentos.

Tabela 3 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento Box-Behnken 3^3 para o corante SY.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
pH	1,5	6,5	11,5
Temperatura (°C)	20	30	40
Massa (mg)	10	20	30

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 4 - Níveis das variáveis estudadas no planejamento Box-Behnken 3^3 para o corante CV.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	1
pH	1	4	7
Temperatura (°C)	20	30	40
Massa (mg)	10	20	30

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Foi determinado que o prazo de contato entre as MOFs estudadas de maneira individual e o corante estudado seria de 24 h, e os experimentos realizados todos no mesmo dia, começando ao mesmo horário. Após esse tempo, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 3 mL de cada experimento. Essa alíquota foi centrifugada, e no caso em que a MOF trabalhada fosse a MIL-101 (Cr) com o corante SY, posteriormente a centrifugação foi aplicada a passagem da solução pelo filtro de seringa para garantir que não houvesse interferência da MOF durante a medida da adsorção pelo espectrofotômetro. O modelo proposto pelo planejamento é dado em função da absorbância final obtida em cada experimento e os resultados estão representados na **Tabela 6**.

Tabela 5 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3³ e valores de absorvância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MIL-101 (Cr) e SY. Volume da solução de corante: 20 mL.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>		<i>Temperatura</i>		<i>Massa</i>		<i>Capacidade adsortiva (mg.g⁻¹)</i>
	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>x₃</i>	<i>x₄</i>	<i>Absorvância</i>	<i>% adsorvida</i>	
1	-1	-1	0	0	0,0556	93,94	167,4
2	1	-1	0	0	0,5740	0,00	-
3	-1	1	0	0	0,0218	97,62	175,1
4	1	1	0	0	0,5740	0,00	-
5	-1	0	-1	0	0,0272	97,06	347,8
6	1	0	-1	0	0,5740	0,00	-
7	-1	0	1	0	0,0164	98,21	117,5
8	1	0	1	0	0,5740	0,00	-
9	0	-1	-1	0	0,1588	93,93	288,2
10	0	1	-1	0	0,0345	96,23	344,4
11	0	-1	1	0	0,0369	95,97	114,4
12	0	1	1	0	0,0193	97,89	117,1
13	0	0	0	0	0,0280	96,94	173,7
14	0	0	0	0	0,0290	96,83	173,4
15	0	0	0	0	0,0297	96,76	173,3

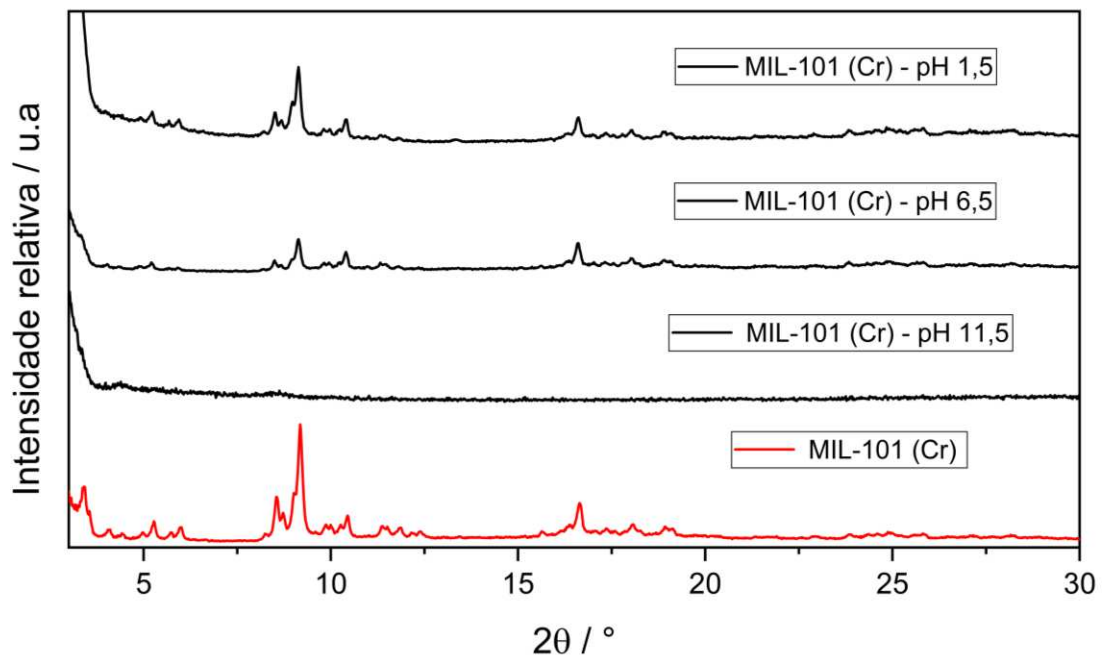
Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: pH: (-) 1,5; (0) 6,5; (+) 11,5; temperatura (°C): (-) 20; (0) 30; (+) 40; massa (mg): (-) 10; (0) 20; (+) 30.

A porcentagem adsorvida é calculada a partir da **Equação 12**.

$$\%_{ads} = \frac{abs(inicial) - abs(final)}{abs(inicial)} \times 100 \quad (12)$$

Para comprovar que a MIL-101 (Cr) não perdeu a sua cristalinidade e nem suas propriedades, foram escolhidas três amostras, uma em cada valor de pH, para ser realizado a difração de raio X por policristais e comprovar que não houve mudanças no padrão de difração das amostras, ou seja, na estrutura e cristalinidade em nenhum dos testes realizados. Pode-se observar na **Figura 32** que a MOF em pH 1,5 e 6,5 permaneceu idêntica ao padrão de difração da MOF original.

Figura 32 - Difratomogramas da MIL-101 (Cr) após a adsorção do corante SY.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os experimentos em pH 11,5 não apresentaram bons valores de adsorção, a MOF nesse pH não conseguiu adsorver nenhuma quantidade de corante (experimentos 2, 4, 6 e 8 da **Tabela 5**). Sendo assim, foi realizada uma investigação para poder justificar a falta de adsorção e verificou-se que neste valor de pH a estrutura da MOF MIL-101 (Cr) é comprometida havendo perda de cristalinidade (LEUS *et al.*, 2016). Além disso, foi verificado que nestes experimentos o pH encontrava-se um pouco abaixo de 11,5 o que indica que pode ter ocorrido o rompimento da SBU da MOF, liberando os ligantes ácido tereftálico em solução e diminuindo o pH. Além disso, foi observado que houve uma mudança de coloração da MOF de verde para uma cor próxima ao preto, o que reforça também que houve mudança na estrutura da MOF, indicando inclusive uma possível degradação.

Os valores de % adsorvida obtidos em cada um dos 15 (quinze) experimentos mostrados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.** foram utilizados para avaliar os coeficientes de cada fator e analisar suas interações. Os coeficientes para o modelo e seus respectivos erros foram calculados empregando as **Equações 13 e 14**.

$$coeff = (X_t X)^{-1} X_t Y \quad (13)$$

Em que X é a matriz obtida pela combinação dos experimentos x_1 , x_2 e x_3 do BB; X_t é a matriz transposta e Y são valores de resposta obtidos para os experimentos.

O erro relacionado a resposta dos dados coletados é calculado pela **Equação 14**.

$$erro = (X_t X) - 1 \sigma^2 \quad (14)$$

Em que X é a matriz obtida pela combinação dos experimentos x_1 , x_2 e x_3 ; X_t é a matriz transposta e σ é a variância da população estudada.

As matrizes bem como os cálculos obtidos através delas foram realizados diretamente no software MICROSOFT EXCEL utilizando as fórmulas aqui mostradas. A **Tabela 8** mostra os coeficientes, erro e o teste ($t = 4,303$ a 95 % de confiança) obtido a partir do modelo de adsorção para o corante SY. O significado dos efeitos foi avaliado através do parâmetro p-valor. Para $\alpha = 5\%$, ou seja, valores de p-valor menores que 5% são significativos para a variável resposta. Na **Tabela 8** é visto que os valores do p-valor são maiores que 5% para os termos lineares e para os termos quadráticos T x T, pH x T e pH x m, indicando que esses fatores e interações são significativas para a variável resposta.

Além disso, ao se realizar uma análise dos coeficientes de cada fator, é possível prever quais variáveis apresentarão uma contribuição significativa para a adsorção no sistema. Dos termos lineares, o que menos contribui para a adsorção é o fator massa, pois em módulo possui o menor valor de coeficiente. Coeficientes do pH e Temperatura, respectivamente foram significativos para o sistema, ou seja, as variáveis contribuem no efeito de adsorção do corante SY quando se trata da MIL-101 (Cr) como material adsorvente. Percebe-se que para a variável pH, valores de *coeff* tende para valores negativos, ou seja, ao se diminuir os valores de pH, aumenta-se a resposta do experimento, ou seja, há um aumento da capacidade adsorvente. Já para a Temperatura, T, observa-se valores positivos de *coeff*, ou seja, o aumento da temperatura ocasiona um aumento da resposta do sistema. Já os termos quadráticos m x m e T x m, e suas interações não apresentaram evidências de significância para este modelo em um intervalo de 95 % de confiança pois os valores de *p-valor* foram maiores que 0,05; indicando que essa variável quadrática não contribui de forma significativa com uma melhora na adsorção deste sistema.

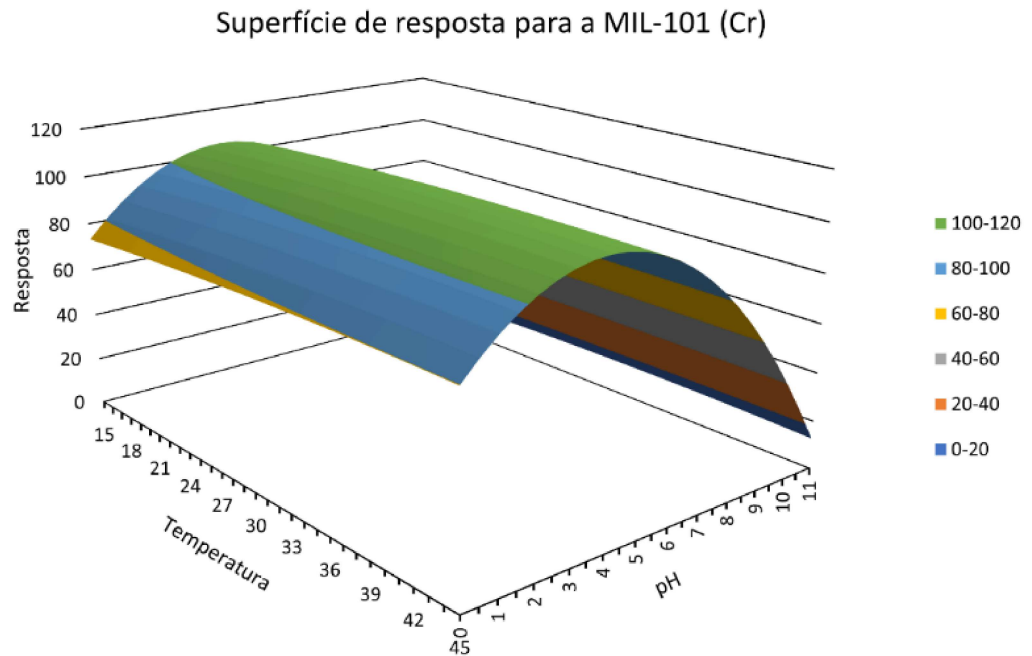
Tabela 6 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um Box Behnken 3³ para adsorção de corante SY.

Fator	<i>coeff</i>	<i>erro</i>	<i>t (2)</i>	<i>p-valor</i>
M	96,8436	0,053876	1797,529	3,09E-07
pH	-48,3537	0,032992	-1465,61	4,66E-07
T	0,9887	0,032992	29,96804	0,001112
m	0,6075	0,032992	18,41486	0,002936
pH x pH	-48,0705	0,048563	-989,856	1,02E-06
T x T	-0,8828	0,048563	-18,1777	0,003013
m x m	0,0440	0,048563	0,905412	0,460813
pH x T	-0,9213	0,046658	-19,7454	0,002555
pH x m	-0,2889	0,046658	-6,19236	0,025101
T x m	-0,0950	0,046658	-2,03652	0,178624

Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: M = média m = massa, T = temperatura

A partir disso foi construída uma superfície de resposta, gráfico tridimensional utilizado para determinar valores de resposta desejáveis a partir de um sistema de duas variáveis. Analisando pH x T, **Figura 33**, termos que mostraram grande contribuição para a adsorção. A curva possibilita a visualização da resposta em relação aos fatores estudados e foi calculada em função da porcentagem adsorvida como resposta. A precisão experimental foi verificada a partir da triplicata do ponto central (RSD = 2,9 %).

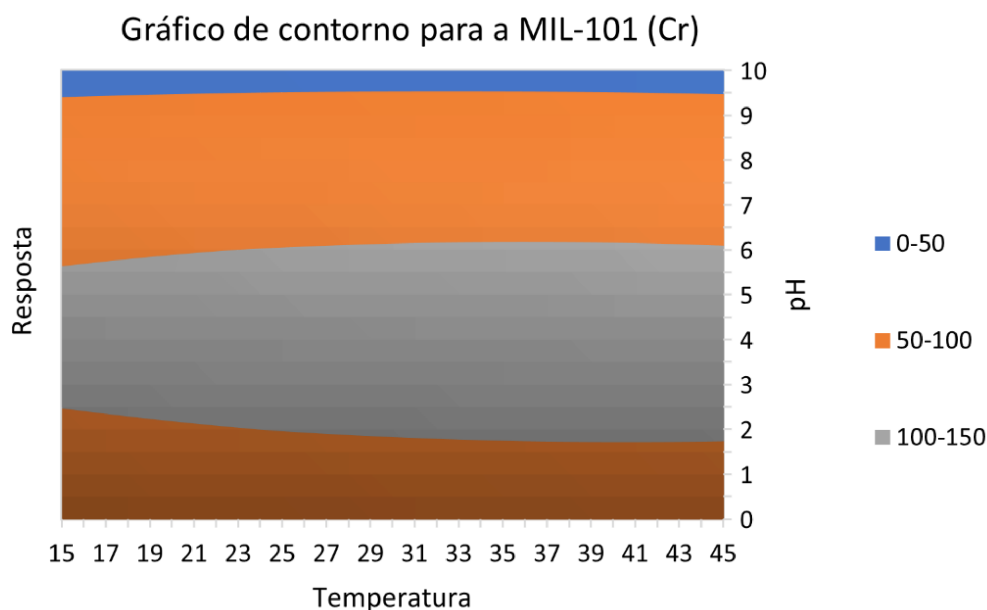
Figura 33 - Superfície de Resposta para o sistema MIL-101 (Cr) e SY analisando os parâmetros pH e T.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O gráfico de contorno apresentado na **Figura 34** facilita a compreensão das condições em que foram obtidos valores ótimos de resposta para este experimento. Observa-se que entre pH 2 e 6 obteve-se a resposta com 100 % de aproveitamento ao se realizar experimentos com temperaturas variando entre 15 e 45 °C. Observa-se também que há um alargamento da área representada em cinza quando há o aumento da temperatura, ou seja há uma faixa.

Figura 34 - Gráfico de contorno para a MIL-101 (Cr) e solução de SY.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

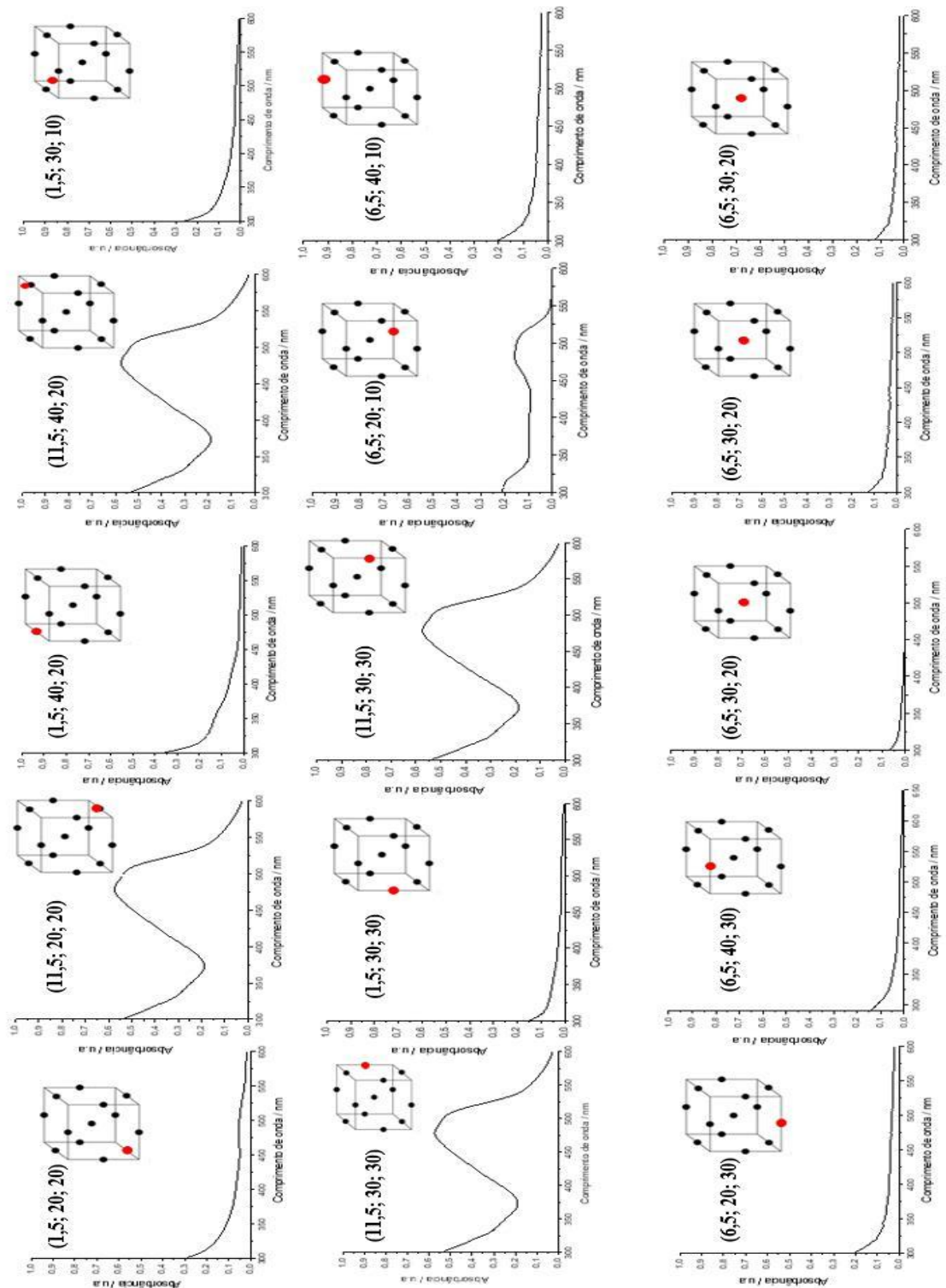
A **Figura 34** mostra a adsorção em função do pH e Temperatura da solução de corante. De acordo com a superfície obtida, observa-se que o valor de pH influencia drasticamente nos valores de adsorção, sendo que, para menores valores de pH e maiores valores de temperatura, a adsorção se aproxima de 100 %. Essa conclusão pode também ser observada a partir da absorbância e % adsorvida, em que as combinações que forneciam maiores porcentagens de adsorção encontravam-se entre pH 1,5 a 6,5 e temperaturas entre 30 e 40 °C, independente da massa utilizada (vide **Tabela 7**, experimentos 7 e 12). Uma possível explicação para essa condição é que em meio ácido, o corante SY apresenta cargas positivas no átomo de nitrogênio azoico presente na estrutura (**Figura 2**) o que favorece uma atração eletrostática entre a carga e as ligações do tipo π presentes no ácido tereftálico da MIL-101 (Cr). Essa atração contribui ainda mais para uma interação forte entre o corante e a MOF, se somadas a outros tipos de interação, como por exemplo a interação π - π entre os anéis aromáticos do SY e da MOF. Em pH próximo a 6,5; as cargas negativas provenientes da desprotonação dos grupos SO_3H do corante podem interagir com centros metálicos insaturados da estrutura da MOF e tornar a adsorção efetiva. O corante SY, por ser um corante aniônico possibilita uma diversidade de interações com as redes metalorgânicas estudadas, favorecendo o processo de adsorção. Observa-se também que o aumento da massa de adsorvente não aumenta significativamente os valores da porcentagem adsorvida. Uma possível explicação é que mesmo com o aumento da massa de adsorvente disponível em solução, o impedimento estérico causado pelas inúmeras moléculas de corante ao entorno das partículas de MOF, impedindo que todas as partículas de MOF interajam de maneira significativa com as moléculas de corante. Como o

experimento foi realizado sem agitação, a área de contato entre partículas da MOF e as moléculas de corante podem ter sido diminuídas. Ou seja, há sítios de adsorção provenientes da MOF que permanecem insaturados durante a adsorção.

Analisando os valores obtidos de adsorção percebe-se que a porcentagem de adsorção para valores de pH próximos a 6,5 obtiveram respostas significativas para a adsorção. Nas triplicatas, por exemplo, a média da porcentagem adsorvida foi de 96,84 %, valor considerável e acima de 95 % utilizando valores médios de massa e temperatura. Ambientalmente essa é uma condição favorável para prosseguir em outros testes de adsorção, visto que possibilita trabalhar com valores de pH próximos a neutralidade, economia de massa de adsorvente e de energia, visto que diminui a massa trabalhada e não necessitaria praticamente de aquecimento algum, em que a temperatura ambiente em Juiz de Fora encontra-se facilmente entre 25 e 30 °C na maior parte do ano.

A **Figura 35** traz um resumo do planejamento realizado para o sistema SY-MIL-101 (Cr), mostrando todos os espectros de absorção UV-Vis de cada ponto do BBD.

Figura 35 - Espectros UV-Vis de todos os pontos do planejamento BBD para SY-MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Analogamente ao que foi realizado para a MOF MIL-101 (Cr), o teste de adsorção também foi realizado nas mesmas condições experimentais descritas na **Tabela 3** utilizando a MOF-808 (Zr) e os resultados do teste de adsorção em 24 h estão descritos na **Tabela 7**.

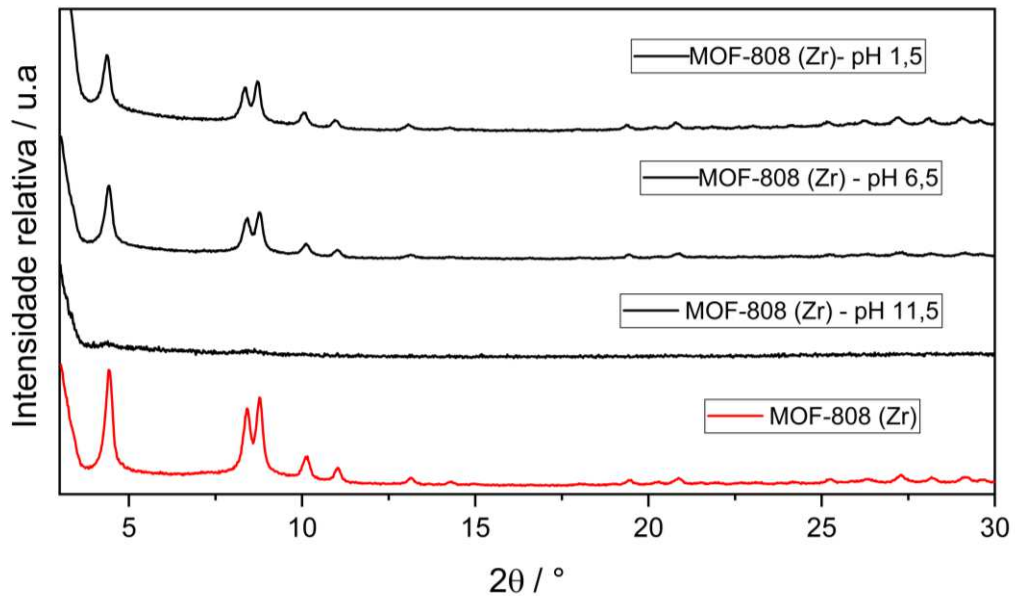
Tabela 7 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3³ e valores de absorvância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MOF-808 (Zr) e SY.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Massa</i> (mg)	<i>Absorvância</i>	<i>% adsorvida</i>	<i>Capacidade adsortiva</i> (mg/g)
	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>x₃</i>			
1	-1	-1	0	0,0055	99,22	178,8
2	1	-1	0	0,7411	0,00	-
3	-1	1	0	0,0042	99,54	179,1
4	1	1	0	0,7411	0,00	-
5	-1	0	-1	0,0090	99,02	355,9
6	1	0	-1	0,7411	0,00	-
7	-1	0	1	0,0017	99,81	119,7
8	1	0	1	0,7411	0,00	-
9	0	-1	-1	0,0226	99,40	349,8
10	0	1	-1	0,0192	97,90	351,3
11	0	-1	1	0,0094	98,97	118,6
12	0	1	1	0,0022	99,76	119,7
13	0	0	0	0,0062	99,32	178,6
14	0	0	0	0,0064	99,30	178,6
15	0	0	0	0,0072	99,21	178,4

Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: pH: (-) 1,5; (0) 6,5; (+) 11,5; temperatura (°C): (-) 20; (0) 30; (+) 40; massa (mg): (-) 10; (0) 20; (+) 30. *mg/L restantes em solução.

Assim como para a MIL-101 (Cr), foram realizadas medidas de difração de raios X por policristais após 24 horas de adsorção do corante SY nos diferentes valores de pH, **Figura 36** pode-se observar que os padrões, exceto em pH 11,5; coincidem com o padrão original da MOF-808 (Zr) ou seja, a estrutura da MOF não foi comprometida durante o processo de adsorção.

Figura 36 - Padrões de difração da MOF-808 (Zr) após a adsorção do corante SY.

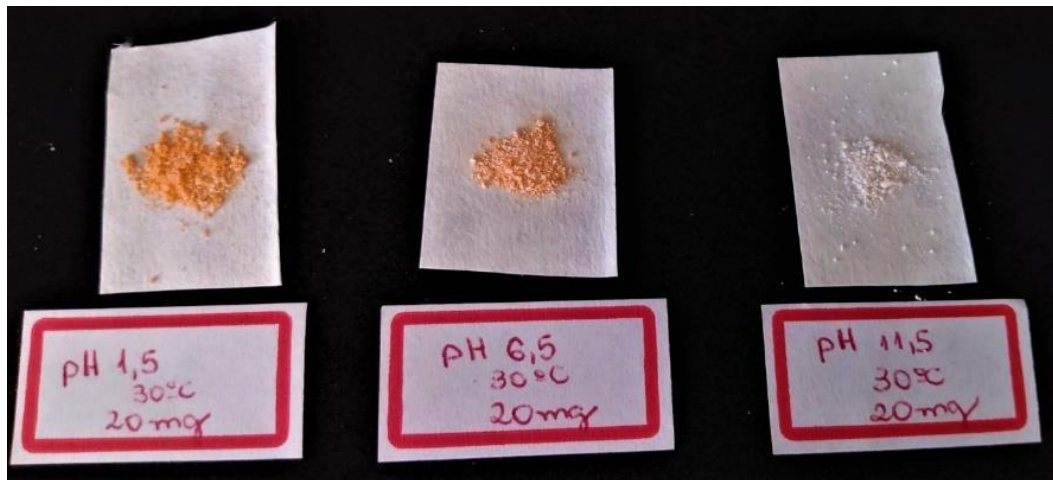


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O experimento em pH 11,5 também não apresentou bons resultados de adsorção, visto que a MOF também não manteve suas propriedades cristalinas intactas, afetando o processo de adsorção. Esse fenômeno não era esperado visto que a MOF-808 (Zr) já foi reportada algumas vezes com testes em meio básico em que suas propriedades não foram afetadas (YUAN *et al.*, 2019).

Para enfatizar que o processo de adsorção não ocorre em pH 11,5; observa-se na **Figura 37** que a coloração do pó após a adsorção do corante continua branco, coloração original da MOF-808 (Zr). Nos outros dois valores de pH, a MOF-808 (Zr) assume coloração laranja característica do corante SY.

Figura 37 - Produtos policristalinos da MOF-808 (Zr) após o processo de adsorção.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

É possível observar também que comparado os valores de porcentagem adsorvida desta MOF com o teste realizado com a MIL-101 (Cr), a MOF de zircônio teve um desempenho mais elevado, em que suas porcentagens de adsorção variaram de 97 a 99 %. O melhor valor encontrado nesse caso foi utilizando o pH de 1,5 com temperatura e massa de MOF fixas de 20 °C e 30 mg, respectivamente (experimento 7 – **Tabela 9**). A massa elevada favoreceu o processo de adsorção devido ao aumento da área de contato entre adsorvato-adsorvente.

A **Tabela 8** mostra os coeficientes, erro, teste t e outros valores obtidos a partir do modelo de adsorção obtido para o corante SY utilizando a MOF-808 (Zr) como potencial material adsorvente. O significado dos efeitos foi avaliado usando um intervalo de 95 % de confiança. Analisando primeiramente os termos lineares, verifica-se que a temperatura apresenta o menor valor de *p-valor*, em módulo, sendo ele menor que 0,05. Isso significa que para este sistema, a temperatura é a variável menos significativa durante o processo de adsorção. Já os termos quadráticos, todos os valores apresentaram valores de significância maiores que 0,05; indicando uma contribuição na adsorção.

Tabela 8 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um planejamento Box Behnken 3³ para adsorção do corante SY na MOF808(Zr).

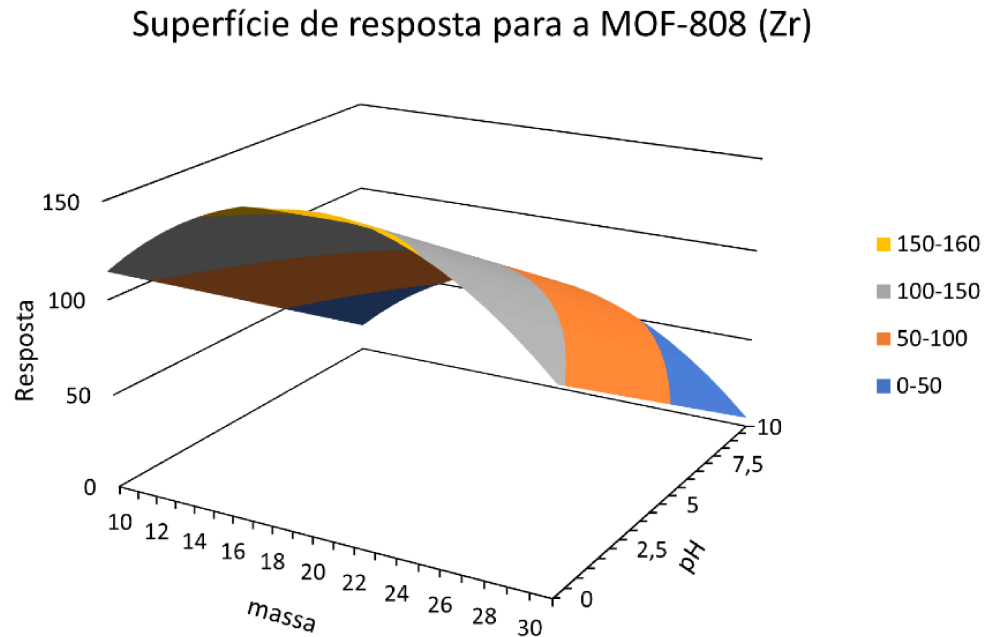
Fator	<i>coeff</i>	<i>erro</i>	<i>t(2)</i>	<i>p-valor</i>
M	99,27916	0,033367	2975,401	1,13E-07
pH	-49,6994	0,020433	-2432,33	1,69E-07
T	-0,04843	0,020433	-2,37039	0,141228
m	0,278332	0,020433	13,62181	0,005346
pH x pH	-49,4446	0,030076	-1643,97	3,7E-07
T x T	-0,14412	0,030076	-4,79174	0,040899
m x m	-0,1262	0,030076	-4,19589	0,052378
pH x T	-0,08061	0,028896	-2,78969	0,108063
pH x m	-0,19898	0,028896	-6,88582	0,020446
T x m	0,570664	0,028896	19,74864	0,002554

Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: M = média, m = massa, T = temperatura.

Diferentemente da análise realizada para o sistema utilizando a MOF MIL-101 (Cr) como adsorvente, a análise realizada para a MOF-808 (Zr) adsorvendo o corante SY, foi possível observar que o fator temperatura é o que tem menos significância para o sucesso da adsorção, visto que apresentou, em módulo, p-valor menores que 0,05. Analisando os valores de *coeff* é possível observar o valor negativo para o fator pH, ou seja, ao se aproximar de valores menores de pH, a adsorção se torna mais efetiva. O contrário acontece para a massa, que apresenta valores de *coeff* positivos, ou seja, ao se aumentar a quantidade de material adsorvente, a adsorção do corante aumenta, isso acontece pois com o aumento da massa, haverá um número maior de sítios de adsorção que podem reagir com o corante, aumentando a probabilidade de se haver adsorção.

Obtendo-se a superfície de resposta, **Figura 38**, é possível observar que na região de valores de pH próximos a 6,5 e de massas próximos a 10 mg obteve-se o valor de resposta mais alto, indicando que nesta condição o experimento está otimizado.

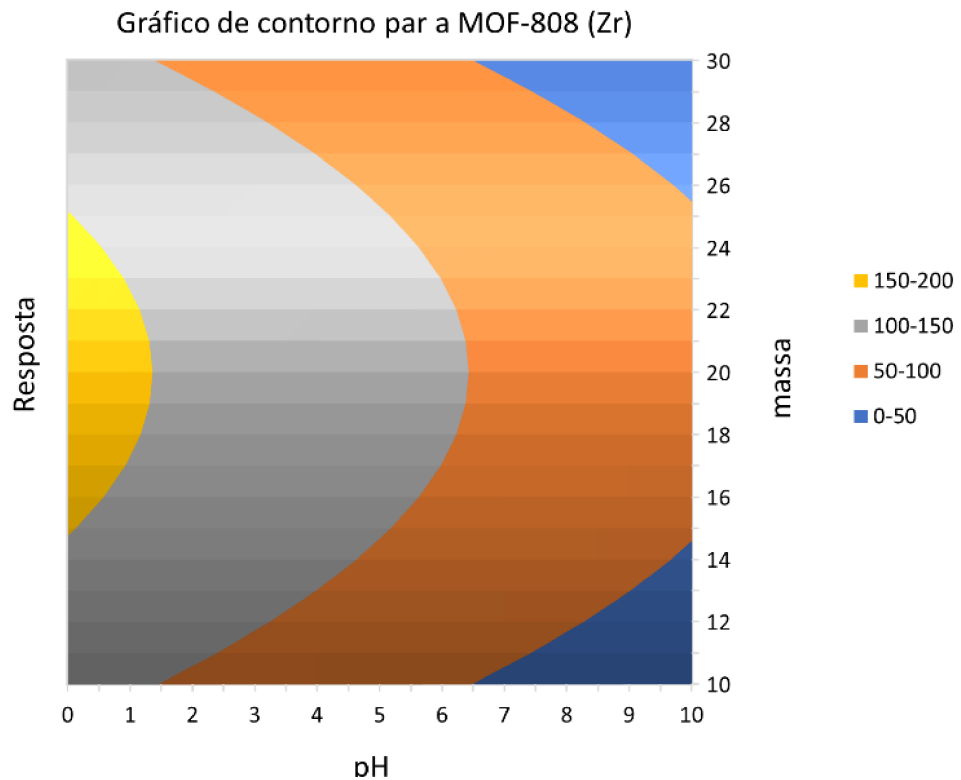
Figura 38 - Superfície de resposta para o sistema MOF-808 (Zr) e SY analisando massa e pH.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O gráfico de contorno, apresentado na **Figura 39** auxilia na percepção das melhores condições de análise. Observa-se uma pequena região de maiores valores de resposta, representados pela coloração amarela no gráfico e outra região que engloba valores de resposta ótimos, representados pela coloração cinza no gráfico. A região amarela, embora seja a que apresentou melhores resultados, necessita que o processo de adsorção seja realizado em valores muito baixos de pH, sendo eles próximos de zero. Esse fato ambientalmente não é favorável, pois exige a utilização de grande quantidade de ácido para a manutenção de valores de pH. Já a faixa cinza abrange uma faixa de pH entre 0 e 6, sendo o valor ótimo de trabalho de pH próximo de 6 e massa entre 18 a 21 mg de MOF. Essa condição permite que seja trabalhada a adsorção em valores de pH próximos da neutralidade e com massas de MOF intermediárias, se considerado os valores testados neste trabalho. Essa condição será considerada ideal para outros testes de adsorção futuros.

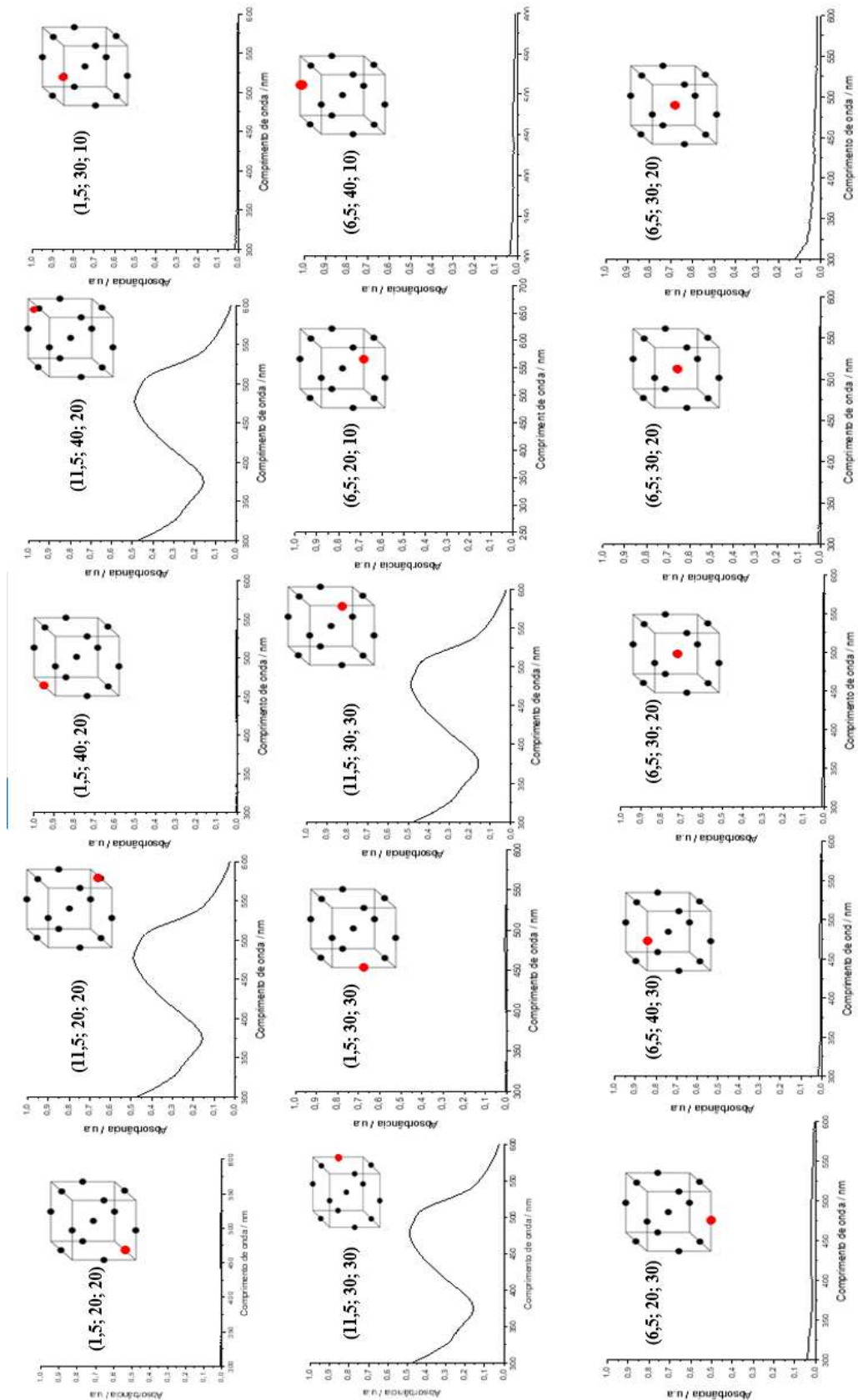
Figura 39 - Gráfico de contorno para a MOF-808 (Zr) e solução de SY.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A **Figura 40** traz de forma resumida todos os espectros de absorção UV-Vis obtidos durante a realização do planejamento de experimentos utilizando o corante SY e a MOF-808 (Zr). A Figura também destaca a representação dos espectros e o ponto em que está relacionado ao número do experimento no BBD.

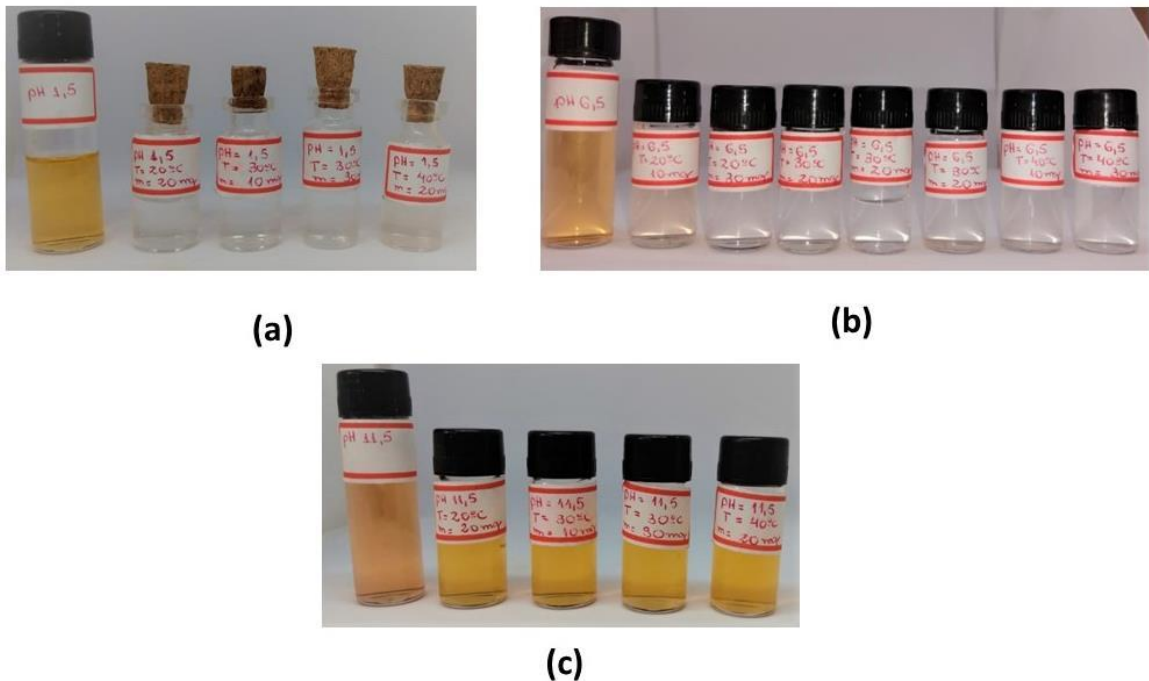
Figura 40 - Espectros UV-Vis de todos os pontos do planejamento BBD para SY-MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A **Figura 41** apresenta a coloração das soluções do corante SY após a adsorção com a MOF-808 (Zr) de acordo com os 15 (quinze) experimentos planejados utilizando o BBD. Nesta figura observa-se que coloração praticamente límpida para a maioria dos experimentos em pH 1,5 e 6,5. Já para os experimentos em pH 11,5 em que a MOF-808 (Zr) perdeu a cristalinidade, não houve adsorção.

Figura 41 - Coloração das soluções do corante SY após a adsorção com a MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: (a) soluções em pH 1,5; (b) soluções em pH 6,5 e (c) Soluções em pH 11,5

O mesmo estudo foi realizado para o corante CV ao ser adsorvido com as duas MOFs trabalhadas, separadamente. Os dados dos planejamentos realizados para o sistema CV-MOF-808 (Zr) e CV-MIL-101 (Cr) podem ser observados nas **Tabelas 10 e 11**, respectivamente.

Tabela 9 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3³ e valores de absorvância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MOF-808 (Zr) e CV.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Massa</i> (mg)	<i>Absorvância</i>	<i>% adsorvida</i>	<i>Capacidade adsortiva</i> (mg/g)
	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>x₃</i>			
1	-1	-1	0	0,0840	0,59	32,7
2	1	-1	0	0,3744	8,97	19,1
3	-1	1	0	0,0611	27,69	33,8
4	1	1	0	0,3756	8,68	19,1
5	-1	0	-1	0,0708	16,21	66,7
6	1	0	-1	0,3772	8,29	38,0
7	-1	0	1	0,0703	16,80	22,3
8	1	0	1	0,3554	13,59	13,4
9	0	-1	-1	0,4481	17,61	31,4
10	0	1	-1	0,4477	17,69	31,4
11	0	-1	1	0,3676	32,41	13,0
12	0	1	1	0,3536	34,99	13,4
13	0	0	0	0,3676	32,41	19,5
14	0	0	0	0,3708	31,83	19,3
15	0	0	0	0,3698	32,01	19,4

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 10 - Matriz do planejamento Box-Behnken 3³ e valores de absorvância, % adsorvida e mg/L obtidos para a MIL-101 (Cr) e CV.

<i>Experimento</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>Massa</i> (mg)	<i>Absorvância</i>	<i>% adsorvida</i>	<i>Capacidade adsortiva</i> (mg/g)
	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>x₃</i>			
1	-1	-1	0	0,0751	7,40	33,2
2	1	-1	0	0,3736	8,27	19,2
3	-1	1	0	0,0685	15,54	33,5
4	1	1	0	0,3734	8,32	19,2
5	-1	0	-1	0,0728	10,23	66,5
6	1	0	-1	0,3928	3,56	36,6
7	-1	0	1	0,0777	4,19	22,0
8	1	0	1	0,3772	7,39	12,7
9	0	-1	-1	0,4956	9,26	26,9
10	0	1	-1	0,3743	31,47	38,3
11	0	-1	1	0,3702	32,22	12,9
12	0	1	1	0,3670	32,81	13,0
13	0	0	0	0,3632	33,50	19,7
14	0	0	0	0,3582	34,42	19,9
15	0	0	0	0,3676	32,70	19,5

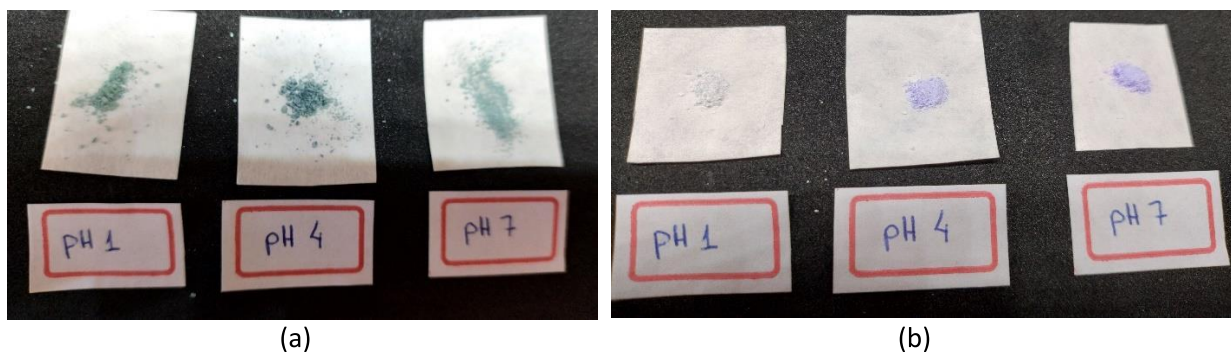
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Ao se comparar os experimentos realizados para o corante SY com os experimentos realizados para o CV (**Tabelas 10 e 11**) pode-se observar que os valores de porcentagem adsorvida bem como os valores de capacidade adsortiva para este corante, utilizando as mesmas MOFs é bem inferior aos resultados obtidos para o corante *Sunset Yellow*, em que a porcentagem adsorvida ficou próxima de 99 % de adsorção em uma grande parte dos experimentos realizados. Já comparando os dois experimentos que utilizam o cristal violeta como adsorvato, observa-se um aumento da porcentagem adsorvida ao se trabalhar com a MOF MIL-101 (Cr), embora sejam porcentagens reduzidas se comparado ao SY. Um fator que pode estar ligado ao menor percentual de adsorção é o tamanho da molécula de corante, que é uma molécula maior comparada ao SY, embora apresentem o mesmo número de anéis aromáticos, as dimensões do corante CV (11,37 x 10,25 x 8,70 Å) são maiores do que as dimensões do SY (11,90 x 8,2 x 2,4 Å). Esse fato pode implicar em uma

dificuldade do corante violeta em acessar os poros da MOF e assim, diminuir a adsorção. Outro fato que pode ser explicado é a presença de muitas cargas positivas na estrutura do corante, que pode gerar repulsões quando em contato com os sítios insaturados provenientes dos metais presentes na estrutura da MOFs, o que dificulta o processo de adsorção.

Analogamente ao SY, pode-se observar na **Figura 42** as colorações obtidas nas MOFs após o experimento de adsorção. Para a MOF-808 (Zr), **Figura 42b**, é possível observar nitidamente que houve a adsorção do corante a partir da mudança de coloração da MOF, inicialmente de branca, para violeta, característica da cor do corante. Já na MOF MIL-101 (Cr), **Figura 42a**, esta mudança de coloração não é observada, pois a cor do corante provavelmente se mistura com a cor original da MOF, verde.

Figura 42 - Produtos policristalinos obtidos após a adsorção do corante cristal violeta nas MOFs: (a) MIL-101 (Cr) e (b) MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

As **Tabelas 12 e 13** mostram, respectivamente, os coeficientes, erro, teste *t* e outros valores obtidos a partir do modelo de adsorção obtido para o corante CV utilizando a MOF-808 (Zr) e MIL-101 (Cr) como potenciais materiais adsorventes. O significado dos efeitos foi avaliado usando um intervalo de 95 % de confiança. Analisando primeiramente os termos lineares, para o sistema CV-MF-808(Zr) verifica-se que neste caso o pH apresenta o menor valor de *coeficiente*, ou seja, para o sistema estudado, a adsorção seria favorecida em menores valores de pH. Já os coeficientes para as variáveis lineares de massa e temperatura apresentaram valores positivos, ou seja, ao se aumentar os valores de temperatura e a quantidade de material adsorvente, a adsorção seria favorecida. A partir dos valores de *p*-valor, é possível conhecer as variáveis mais significativas para o sistema. Nesse caso, todas as variáveis lineares são menores que 0,05, ou seja, todas elas têm significância para o sistema e contribuem de alguma forma para a adsorção do corante. Entretanto, os que apresentaram menores valores de *p*-valor foram temperatura e massa, ou seja, contribuem fortemente para o

processo de adsorção. O mesmo ocorre para os termos quadráticos, que todos apresentaram valores de p -valor menores que 0,05, indicando que todas as variáveis quadráticas contribuem significativamente para a adsorção deste sistema.

Tabela 11 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t , p -valor para um planejamento Box Behnken 3^3 para adsorção do corante CV na MOF-808 (Zr).

Fator	<i>coeff</i>	<i>erro</i>	<i>t(2)</i>	<i>p-valor</i>
M	32,0831	0,173775	184,6242	2,93E-05
pH	-2,7211	0,106415	-25,5704	0,001526
T	3,6820	0,106415	34,60079	0,000834
m	4,7492	0,106415	44,62885	0,000502
pH x pH	-16,2750	0,156639	-103,902	9,26E-05
TxT	-4,3242	0,156639	-27,6064	0,00131
m x m	-2,0832	0,156639	-13,2993	0,005606
pH x T	-6,8481	0,150494	-45,5041	0,000483
pH x m	1,1771	0,150494	7,821841	0,015955
T x m	0,6251	0,150494	4,153761	0,053362

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Já para o sistema CV-MIL-101 (Cr) observa-se o mesmo padrão do observado no sistema utilizando a MOF-808 (Zr), em que as variáveis que apresentaram maior significância para o sistema, ou seja, maiores valores de p -valor foram temperatura e massa, sendo o pH novamente a variável que menos contribui para o sucesso da adsorção, embora os valores de p -valor se aproximem muito de 0,05. Os coeficientes também mostram que em meio ácido a adsorção tende a ser favorecida (valor de *coeff* negativo) e ao se aumentar valores de temperatura e massa os valores de adsorção também tendem a aumentar. Para os termos quadráticos, o único que não apresentou valor de p -valor menor que 0,05 foi o termo $m \times m$ e suas interações, ou seja, esse item é o que tem contribuição menos significativa para a adsorção do violeta ao se utilizar a MOF MIL-101 (Cr) como adsorvente. Todos os valores citados podem ser observados na **Tabela 13**.

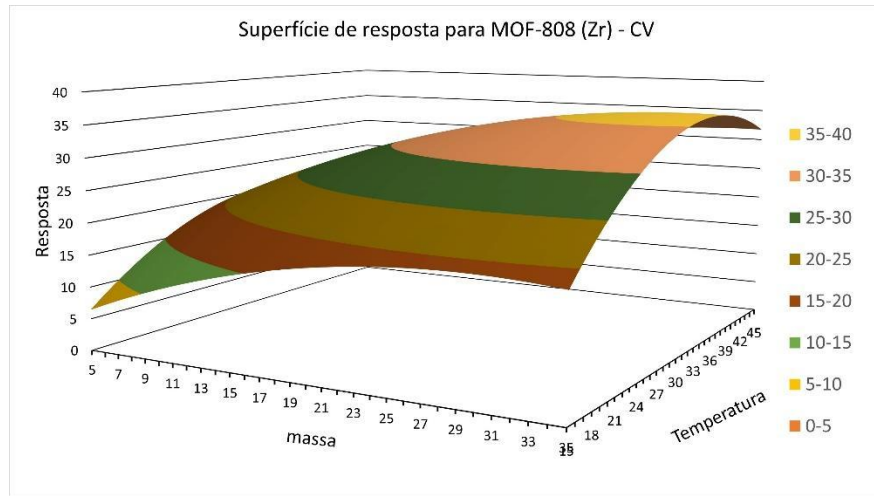
Tabela 12 - Valores obtidos para os coeficientes, erro, testes t, p-valor para um planejamento Box Behnken 3³ para adsorção do corante CV na MIL-101 (Cr).

Fator	<i>coeff</i>	<i>erro</i>	<i>t(2)</i>	<i>p-valor</i>
M	33,5408	0,497142	67,46733	0,00022
pH	-1,2268	0,304436	-4,02959	0,056424
T	3,8726	0,304436	12,72068	0,006123
m	2,7604	0,304436	9,067306	0,011946
pH x pH	-21,8777	0,448118	-48,8214	0,000419
TxT	-1,7802	0,448118	-3,97252	0,057917
m x m	-5,3189	0,448118	-11,8694	0,007023
pH x T	-2,0222	0,430537	-4,69704	0,042461
pH x m	2,4680	0,430537	5,732385	0,02911
T x m	-5,4055	0,430537	-12,5553	0,006284

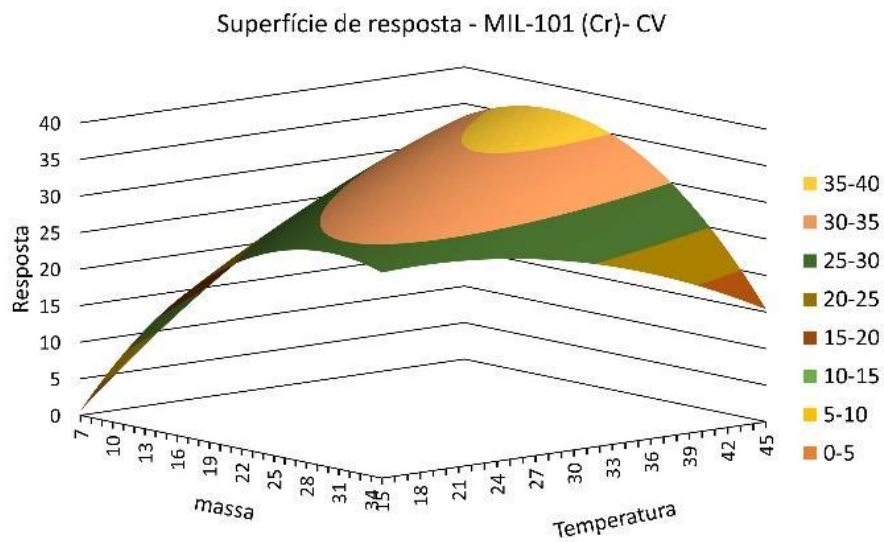
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Também foram realizadas superfícies de resposta para a avaliação da adsorção do cristal Violeta. Para ambos os sistemas, ao avaliarmos as duas variáveis significativas do sistema, de acordo com o BBD proposto, observa-se uma tendência no aumento da adsorção ao aumentarmos tanto a temperatura do sistema quanto a massa de MOF utilizada. Para o sistema MOF-808-CV, **Figura 43a**, a resposta em porcentagem adsorvida encontra-se entre 35-40 % quando a temperatura se aproxima de 45 °C e a massa aproximada de 35 mg, situação representada pela coloração amarela na superfície de resposta da **Figura 43b** . A situação é parecida para o sistema MIL-101 (Cr)-CV, que apresentou a mesma variação de resposta entre 35-40 % quando a temperatura e massa se aproximam de 45 °C e 35 mg, respectivamente.

Figura 43 - Superfícies de respostas para a adsorção de CV nas MOFs: (a) MOF-808 (Zr) e (b) MIL-101 (Cr).



(a)

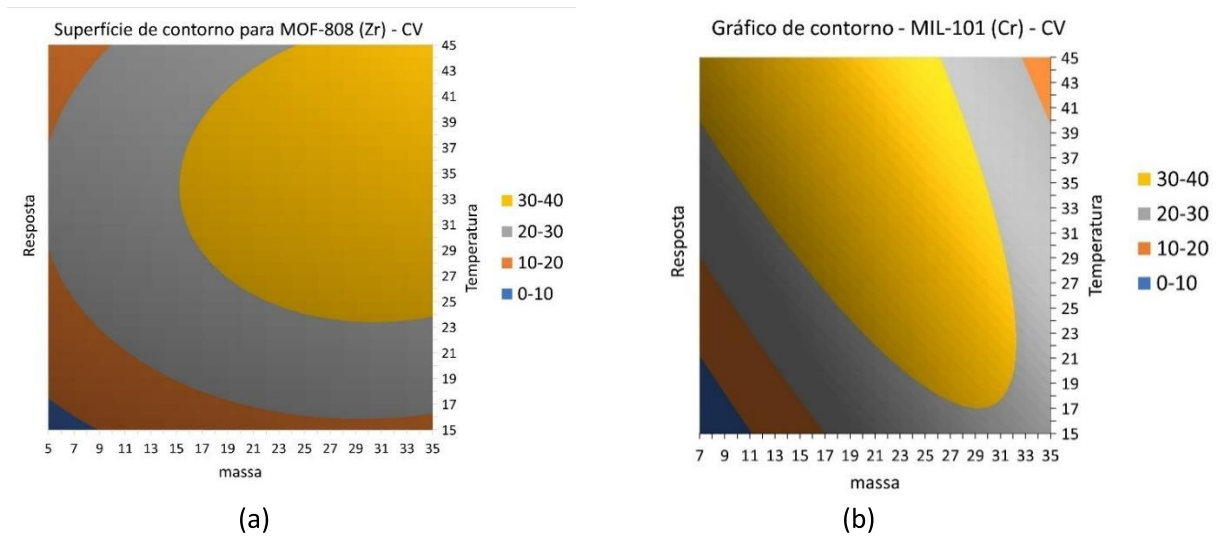


(b)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os gráficos de contorno, apresentados na **Figura 44** ressaltam o que já foi mostrado pelas superfícies de resposta, dando destaque às regiões que possuem maior resposta para a adsorção do corante. Para a MOF-808 (Zr), observa-se que a região de adsorção ótima se encontra na faixa de massa entre 17 e 35 mg e temperatura entre 25 a 45 °C, podendo esta adsorção estar na faixa de 30-40 % de porcentagem adsorvida. Já para o sistema MIL-101 (Cr)-CV, os valores de massa ótima são superiores ao de MOF-808 (Zr) estando acima de 25 mg e a temperatura com uma variação entre 17 °C a 45 °C para uma resposta de 35 a 40 % de adsorção.

Figura 44 - Gráficos de contorno do planejamento BBD da adsorção de CV para as MOFs.
(a) MOF-808 (Zr) e (b) MIL-101 (Cr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Embora o pH, que é um fator de extrema importância a ser avaliado em uma adsorção, não tenha uma contribuição efetiva na adsorção do violeta, ao se pensar em um experimento em maior escala, trabalhar com a adsorção do cristal violeta seria inviável, pois seria necessário uma quantidade elevada de MOF e um sistema de aquecimento, mesmo que brando para adsorver uma quantidade ínfima de cerca de 30 % do corante, o que não seria suficiente para a eliminação da cor. Ou seja, caso este corante estivesse presente em uma amostra de águas residuárias, seria interessante a avaliação de outras redes metalorgânicas para trabalhar a adsorção de forma mais efetiva, de forma que a escolha de outra MOF permitisse alcançar valores de porcentagem adsorvida significativos de forma a permitir que a água residuária pós adsorção se encontrasse sem coloração alguma, podendo ser descartada por exemplo em rios sem que causasse prejuízos ao ecossistema.

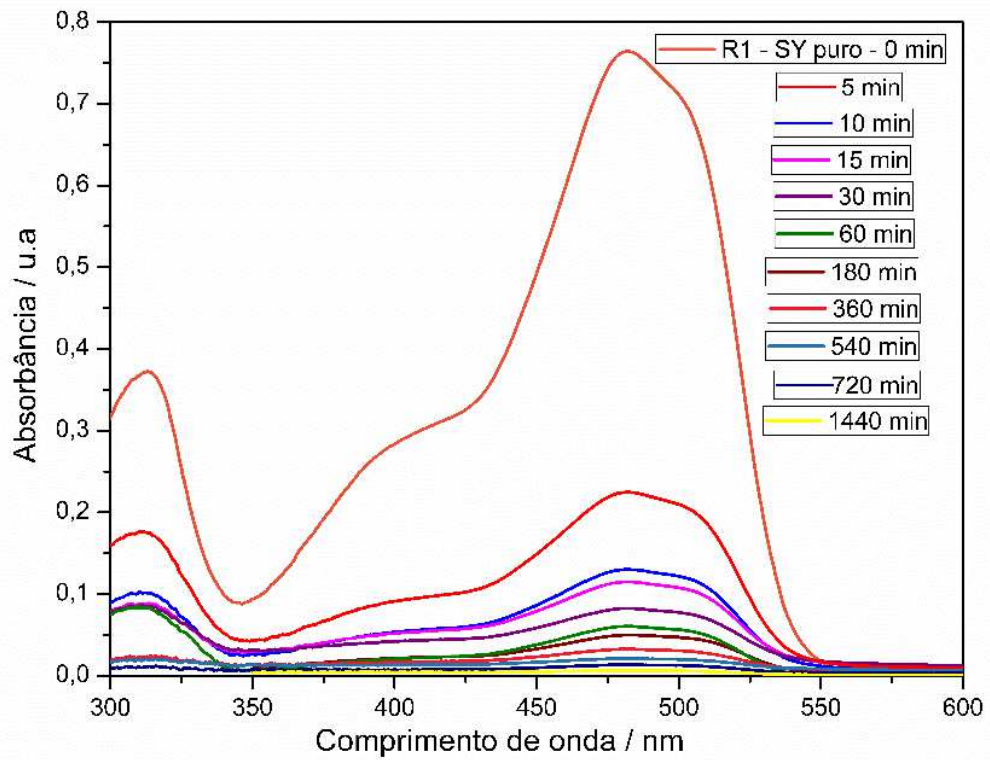
6 ESTUDO DE CINÉTICA

Como o corante Cristal Violeta não apresentou um bom desempenho durante os testes para realização do planejamento de experimentos, o estudo de cinética será focado apenas no corante Sunset Yellow, que apresentou em praticamente todas as suas variações de massa e pH, porcentagens de adsorção próximas a 99 % ao se utilizar as duas MOFs trabalhadas como adsorvente.

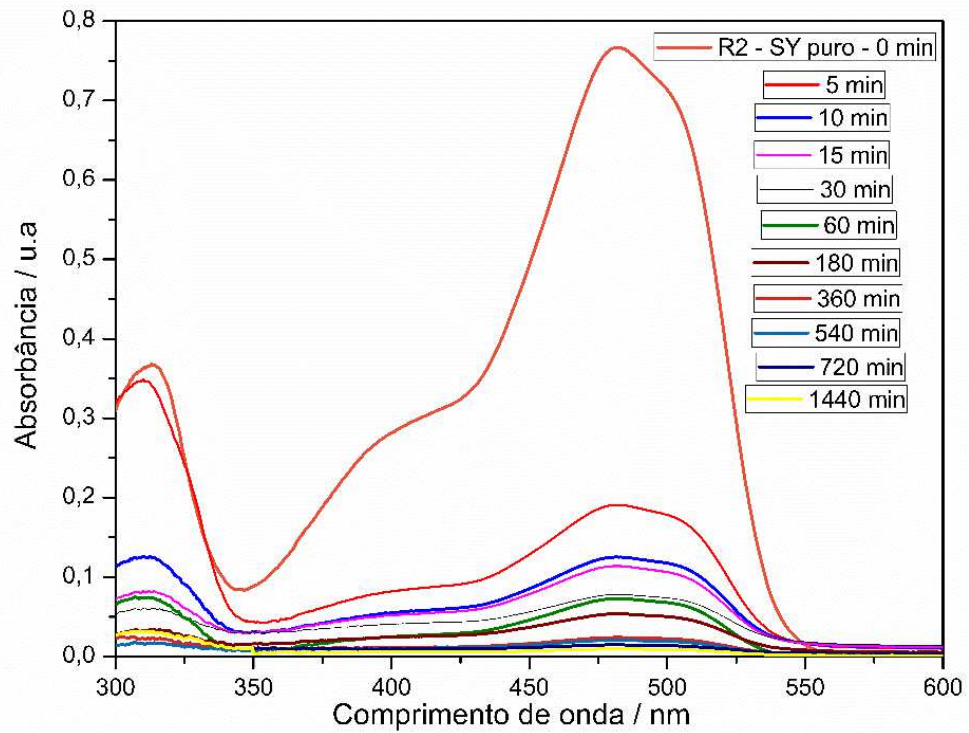
6.1 MOF-808 (Zr) e corante SY

Para o estudo de cinética, foram utilizados os parâmetros obtidos e considerados como ótimos no planejamento de experimentos BBD, em que o valor de pH utilizado é 6, massa de adsorvente 18 mg e temperatura 25 °C. Para questões de facilidade de experimento, a massa e a quantidade de solução utilizada foram diminuídas em um quarto, ou seja, foram utilizadas no teste 5 mL de solução de SY e 4,5 mg de MOF-808 (Zr), mantendo-se os valores de pH e temperatura. A partir disso, o estudo de cinética para a combinação MOF-808 (Zr) e corante SY foi realizada em intervalos pré estabelecidos de tempo variando de 0 até 1440 minutos (24h). Além disso, o estudo foi realizado em triplicatas autênticas, representadas nos gráficos como R1, R2 e R3, o que confere maior robustez e confiabilidade aos resultados obtidos. Os espectros na região do UV-Vis estão representados na **Figura 45** e cada espectro representa uma medida realizada no tempo t para cada replicata. Observa-se a partir dos espectros que a absorbância da banda centrada em 482 nm diminui bruscamente de 0 a 1440 minutos, o que indica a adsorção do corante SY pela MOF-808 (Zr).

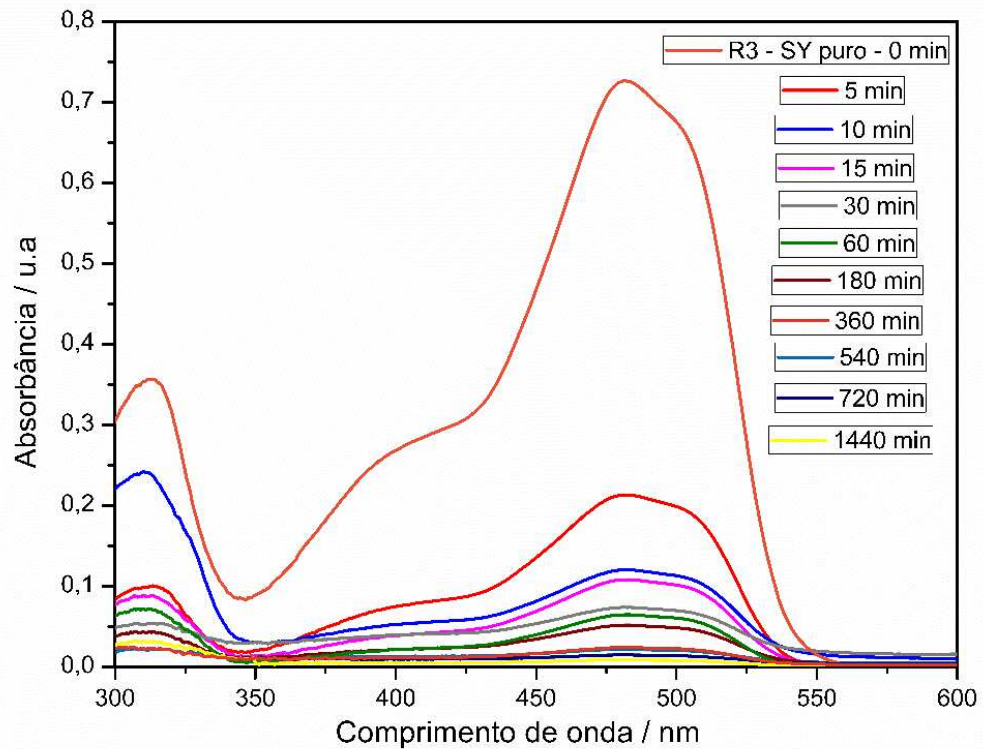
Figura 45 - Espectros de absorção UV-Vis para o estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) em que: (a) Replicata 1 (R1); (b) Replicata 2 (R2) e (c) Replicata 3 (R3).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Os resultados das absorvâncias nos tempos t para cada replicata, bem como os valores das concentrações em mol/L e mg/L em cada ponto e a capacidade adsortiva podem ser conferidos nas **Tabelas 15, 16 e 17**, que apresentam as replicatas R1, R2 e R3, respectivamente. A partir dos valores de absorvância obtidos na medida de espectroscopia na região do UV-Vis e os cálculos de capacidade adsortiva (q_t), foi possível obter a curva cinética, a partir do gráfico de capacidade adsortiva versus tempo ($q_t \times t$). As capacidades adsortivas foram calculadas utilizando o software EXCEL e obtidas a partir da concentração inicial da solução do corante no tempo zero e da concentração no tempo t e o cálculo pode ser visualizado na **Equação 15**. Os resultados para as concentrações em mg/L e mol/L também estão explicitados nas **Tabelas 15, 16 e 17**.

$$qt = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad (15)$$

Em que:

qt = capacidade adsortiva (mg. g⁻¹)

C_i = concentração inicial do corante (mg. L⁻¹)

C_f = concentração final da solução após a adsorção no tempo t (mg. L⁻¹)

V = volume da solução de corante utilizada no teste (L)

m = Massa do adsorvente utilizado (g)

Já a concentração em mol.L⁻¹ foi calculada a partir da Lei de Lambert-Beer, baseando os cálculos no coeficiente de absorvidade molar do SY obtido na literatura de 20000 L cm⁻¹ mol⁻¹

$$A = \epsilon b C \quad (16)$$

Em que:

A = Absorbância

ϵ = Coeficiente de absorvidade molar (L cm⁻¹ mol⁻¹).

b = Caminho ótimo

C = concentração em mol L⁻¹

A alta taxa de captação inicial de corante entre 0 a 5 minutos pode ser explicada devido a numerosos locais de adsorção vazios na estrutura da MOF que podem ser ocupadas pelas moléculas de corante. Uma vez ocupados a maioria dos sítios vazios, a taxa de adsorção torna-se mais lenta até atingir o equilíbrio, próximo à 1440 minutos. Nos três gráficos da **Figura 45** é possível verificar esse fato a partir dos gráficos de absorção UV-Vis para cada replicata. **Nas Figuras 46, 47 e 48** é possível visualizar esta rápida adsorção nos tempos iniciais realizando a comparação a partir dos gráficos plotados de capacidade adsorptiva versus tempo ($q_t \times t$). Nos referidos gráficos observa-se um aumento abrupto da capacidade adsorptiva nos primeiros minutos de adsorção até aproximadamente 200 minutos, quando a taxa de adsorção continua subir lentamente até atingir o equilíbrio. Os três gráficos das replicatas R1, R2 e R3 apresentaram comportamentos semelhantes, variando apenas os valores de capacidade adsorptiva em cada tempo “t”.

Tabela 13 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R1.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mol/L)	Concentração (mg/L)	qt (mg/g)
0	0,7897	3,9 E-5	17,8	0,00
5	0,2246	1,1 E-5	5,0	14,2
10	0,1301	0,6 E-5	2,9	16,5
15	0,1149	0,5 E-5	2,6	16,9
30	0,0598	0,3 E-5	1,3	18,3
60	0,0474	0,2 E-5	1,0	18,6
180	0,0367	0,18 E-5	0,8	18,9
360	0,0217	0,11 E-5	0,4	19,3
540	0,0220	0,11 E-5	0,5	19,2
720	0,0095	0,04 E-5	0,2	19,6
1440	0,0064	0,03 E-5	0,1	19,6

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 14 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R2.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mol/L)	Concentração (mg/L)	qt (mg/g)
0	0,7667	3,8 E-5	17,34	0,00
5	0,1908	0,9 E-5	4,32	14,47
10	0,1252	0,6 E-5	2,83	16,12
15	0,114	0,5 E-5	2,58	16,40
30	0,0781	0,3 E-5	1,77	17,31
60	0,0729	0,3 E-5	1,65	17,44
180	0,0536	0,2 E-5	1,21	17,92
360	0,024	0,12 E-5	0,54	18,67
540	0,0206	0,10 E-5	0,47	18,75
720	0,0146	0,07 E-5	0,33	18,90
1440	0,0081	0,04 E-5	0,18	19,06

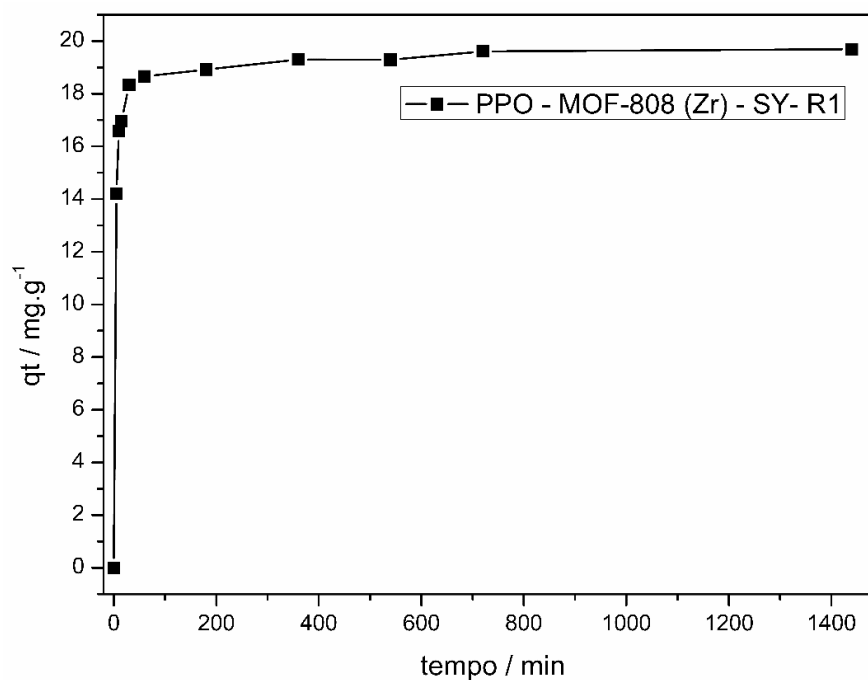
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 15 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) – R3.

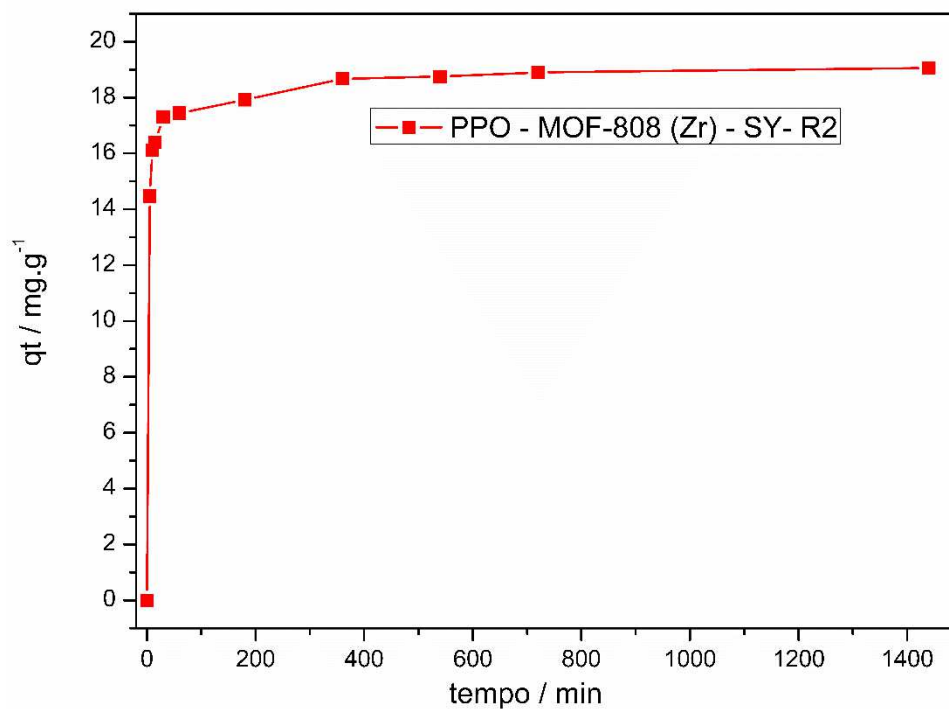
tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mol/L)	Concentração (mg/L)	qt (mg/g)
0	0,7261	3,6 E-5	16,4	0,00
5	0,2130	1,0 E-5	4,8	12,9
10	0,1201	0,6 E-5	2,7	15,2
15	0,1080	0,5 E-5	2,4	15,5
30	0,0736	0,3 E-5	1,6	16,4
60	0,0645	0,3 E-5	1,4	16,6
180	0,0515	0,2 E-5	1,1	16,9
360	0,0221	0,1 E-5	0,5	17,6
540	0,0213	0,1 E-5	0,4	17,7
720	0,0105	0,05 E-5	0,2	17,9
1440	0,0048	0,02 E-5	0,1	18,1

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

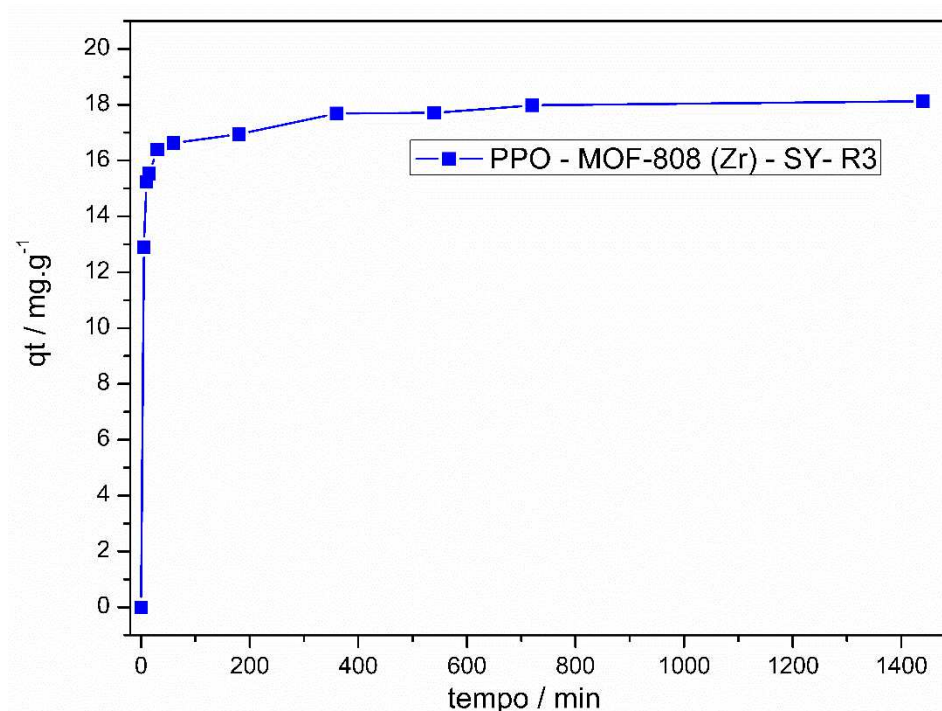
Figura 46 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R1.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 47 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R2.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 48 - Curva cinética para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R3.

6. Fonte: Elaborada pela autora (2024).

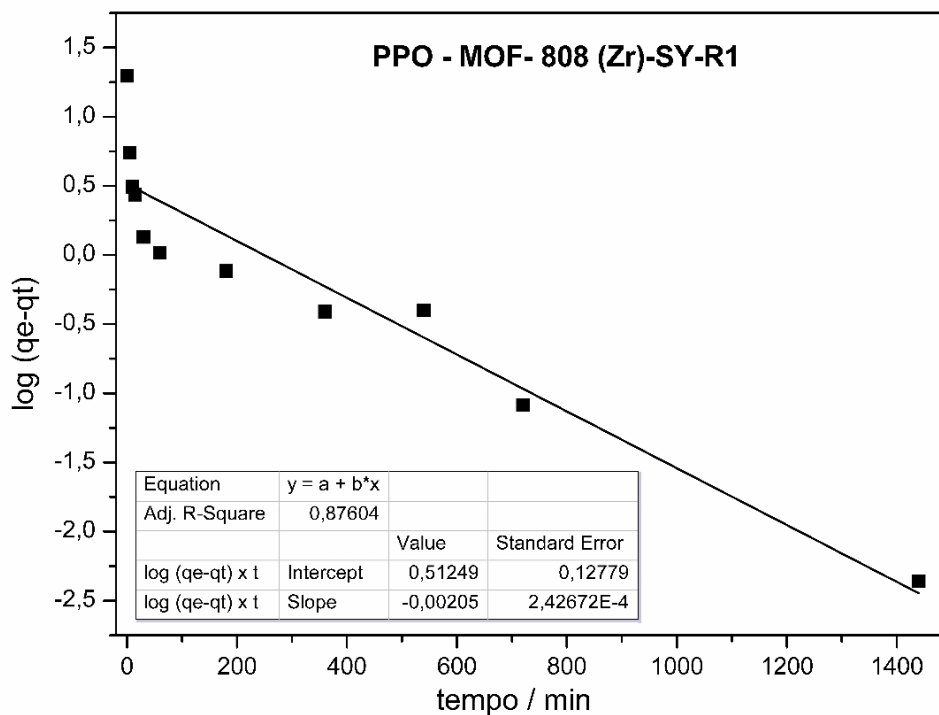
6.1.1. Cinética de pseudo primeira ordem

A representação dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem em relação aos dados experimentais da quantidade de corante adsorvida em função do tempo, podem ser observadas nas **Figuras 49, 50 e 51**. Para a avaliação do estudo de cinética de pseudo primeira ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr) foi utilizada a equação de Lagergreen, representada na **Equação 6**. Os dados utilizados para os cálculos de q_e e q_t para cada replicata, R1, R2 e R3 estão representados nas **Tabelas 18, 19 e 20** respectivamente. A partir desta equação e dos dados obtidos, é possível plotar uma reta a partir dos cálculos de $\log(q_e - q_t) \times t$. Utilizou-se o valor de q_e experimental, ou seja, concentração no equilíbrio nesse caso, sendo o valor de q_t no ponto “t” de 1440 minutos. Com a equação da reta, o parâmetro cinético “k” pode ser calculado bem como o valor da quantidade de corante adsorvida no equilíbrio (q_e) e compará-lo ao valor experimental obtido. Caso o modelo de pseudo primeira ordem se ajuste ao sistema, os valores de q_e experimental e calculado pela equação da reta devem coincidir.

Observa-se a partir dos gráficos que este modelo não se ajusta de maneira adequada aos valores experimentais propostos, com valores de R^2 (coeficiente de correlação) de 0,87, 0,87 e 0,76 para R1, R2 e R3 respectivamente. Estes valores indicam que modelo de pseudo primeira ordem não explica o processo de adsorção que ocorre entre o corante SY e a MOF-808 (Zr), visto que os valores de R^2 não se aproximaram de 1. No caso de R2, **Figura 50**, observa-se que os gráficos foram plotados até 180 e 800 min; este fato decorre do fato que os valores de $(q_e - q_t)$ para valores maiores que esses valores de “t” eram menores que zero, sendo assim, não possuem valores de logaritmo que possam ser calculados.

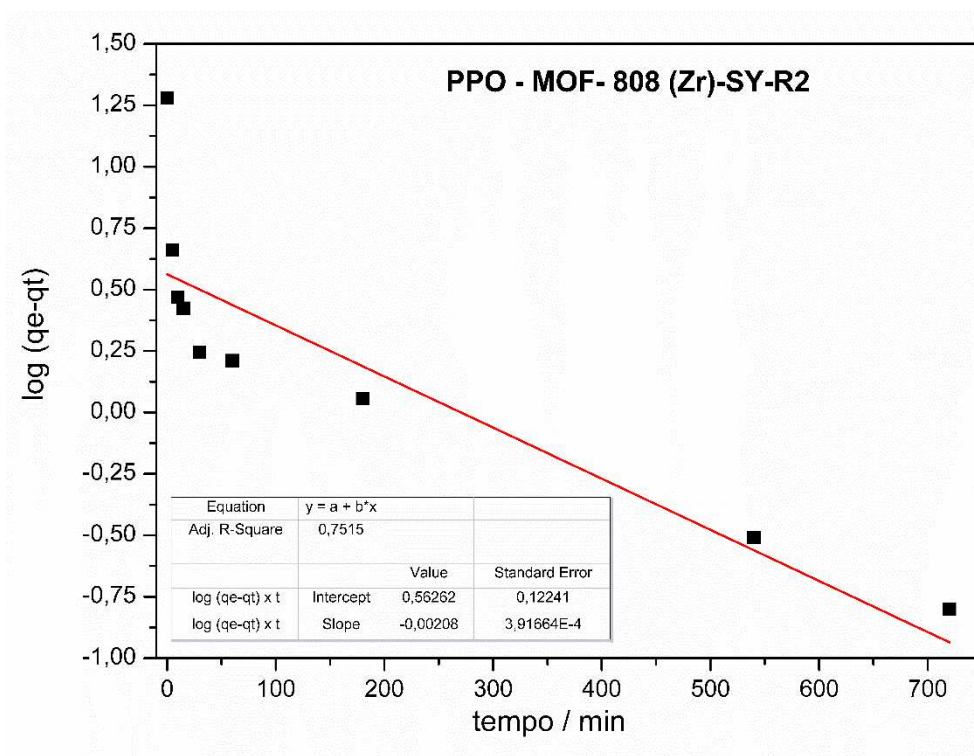
O resumo dos cálculos para as três replicatas bem como os valores de q_e , K1 e R^2 estão representados na **Tabela 21**.

Figura 49 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R1.

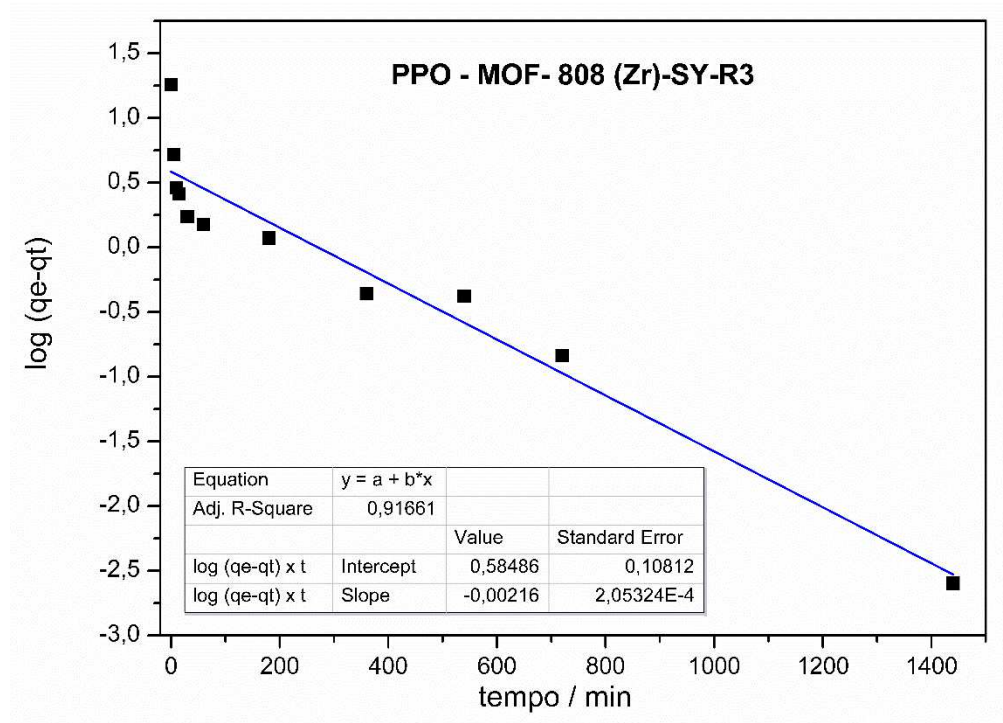


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 50 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R2.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 51 - Cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) R3.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 16 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R1.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
0	0,7897	0,00	19,6	19,6	1,2942
5	0,2246	14,2	19,6	5,49	0,7394
10	0,1301	16,5	19,6	3,11	0,4932
15	0,1149	16,9	19,6	2,73	0,4363
30	0,0598	18,3	19,6	1,35	0,1292
60	0,0474	18,6	19,6	1,03	0,0148
180	0,0367	18,9	19,6	0,77	-0,1159
360	0,0217	19,3	19,6	0,39	-0,4102
540	0,0220	19,2	19,6	0,40	-0,4018
720	0,0095	19,6	19,6	0,08	-1,0847
1440	0,0064	19,6	19,6	0,00	-2,3600

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 17 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) -R2.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log (q_e - q_t)$
0	0,7667	0,00	19,0	19,0	1,280
5	0,1908	14,4	19,0	4,5	0,661
10	0,1252	16,1	19,0	2,9	0,468
15	0,114	16,4	19,0	2,6	0,424
30	0,0781	17,3	19,0	1,7	0,244
60	0,0729	17,4	19,0	1,6	0,210
180	0,0536	17,9	19,0	1,1	0,056
360	0,024	18,6	19,0	0,3	-0,403
540	0,0206	18,7	19,0	0,3	-0,509
720	0,0146	18,9	19,0	0,1	-0,8000
1440	0,0081	19,0	19,0	0,0	-

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 18 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R3.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log (q_e - q_t)$
0	0,7261	0,00	18,1	18,1	1,258
5	0,213	12,9	18,1	5,2	0,718
10	0,1201	15,2	18,1	2,9	0,462
15	0,1080	15,5	18,1	2,6	0,414
30	0,0736	16,4	18,1	1,7	0,238
60	0,0645	16,6	18,1	1,5	0,176
180	0,0515	16,9	18,1	1,1	0,070
360	0,0221	17,6	18,1	0,4	-0,359
540	0,0213	17,7	18,1	0,4	-0,379
720	0,0105	17,9	18,1	0,1	-0,836
1440	0,0048	18,1	18,1	0,0	-2,597

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 19 - Resumo dos dados de cinética de pseudo primeira ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr).

	R1	R2	R3
Intercept	0,5125	0,5626	0,5849
Slope	-0,0021	-0,0021	-0,0022
q_e	3,2	3,6	3,8
K1	0,004836	0,004836	0,005066
R²	0,8760	0,7575	0,9167

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

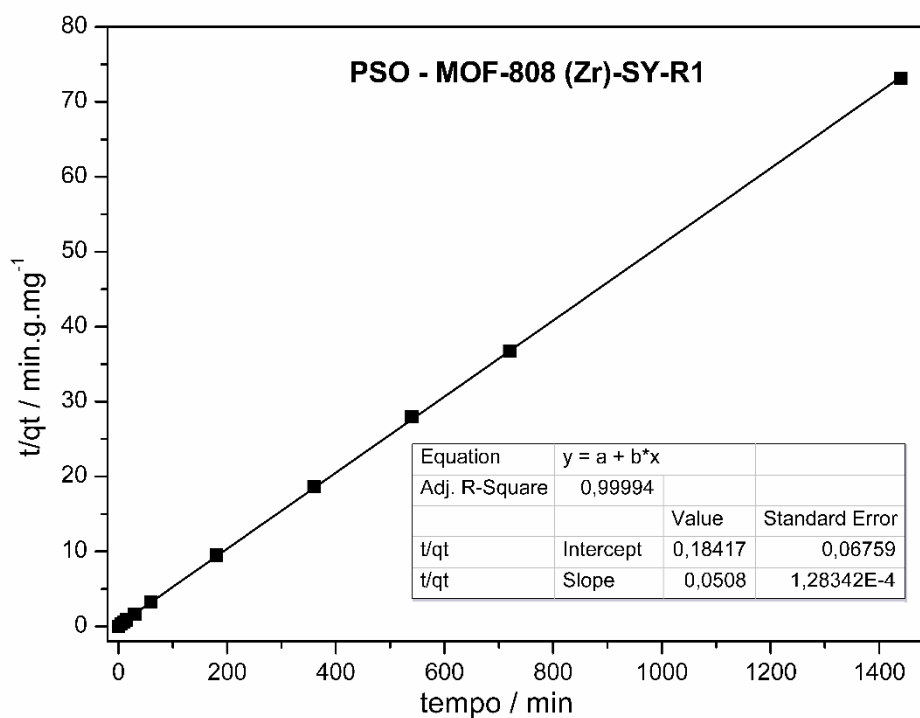
A **Tabela 21** possibilita visualizar com mais precisão os dados calculados com as equações da reta. Observa-se que os valores de q_e obtidos a partir dos cálculos da equação da reta para cada replicata não se aproximam dos valores experimentais obtidos para q_e , explicitados nas **Tabelas 18, 19 e 20**, reforçando mais uma vez que o modelo de pseudo primeira ordem não se ajusta aos valores experimentais para este sistema. Além disso, observa-se a partir dos valores de R^2 que o sistema não obedece a cinética de pseudo primeira ordem ao sistema utilizado, visto que os valores de coeficiente de correlação não se aproximam de 1. Sendo assim, é muito provável que a fisorção não seja uma etapa limitante no processo de adsorção de SY pela MOF-808 (Zr), sendo este processo governado por outros fenômenos além daqueles causados pelo contato de superfície entre a MOF e o corante. Para isso, é necessário investigar sistemas que levam em consideração outros fenômenos que podem ser observados, por exemplo na cinética de pseudo segunda ordem.

6.1.1 Cinética de pseudo segunda ordem

A representação dos modelos cinéticos de pseudo segunda para o sistema SY-MOF-808 (Zr) estão representados nas **Figuras 52, 53 e 54**. Para a avaliação do estudo de cinética de pseudo segunda ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr) foi realizado utilizando a equação de Ho e Mckay, representada na **Equação 9**. Os dados utilizados para os cálculos de q_e e q_t para cada replicata, R1, R2 e R3 estão representados nas **Tabelas 22, 23 e 24** respectivamente. Observa-se já neste momento, que o modelo de pseudo segunda ordem não necessita que seja utilizado um valor experimental de q_e para a realização dos cálculos para a obtenção da equação da reta, que é obtida nesse caso a partir dos cálculos de $(t/q_t) \times t$. Com a equação da reta, o parâmetro cinético “ k ” e a quantidade adsorvida no equilíbrio “ q_e ” podem ser calculados.

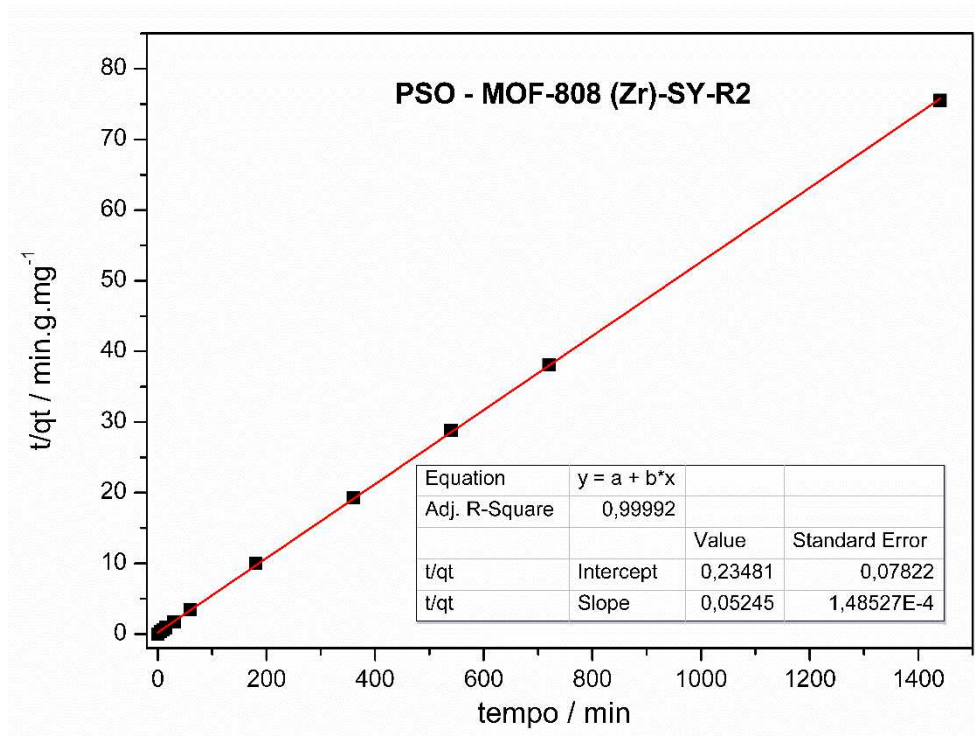
Observa-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou-se mais favorável em comparação ao modelo de PPO conforme indicado pelo maior valor de R^2 , que em todas as replicatas apresentaram valores próximos de 1. O resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem para cada replicata podem ser observados na **Tabela 25**.

Figura 52 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R1.



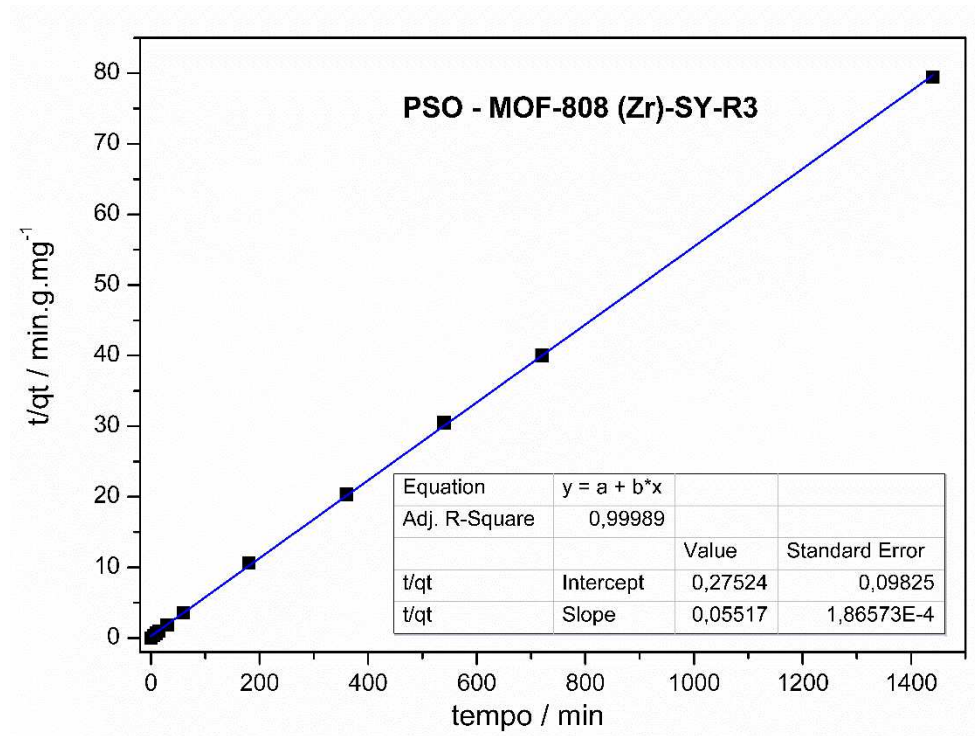
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 53 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R2.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 54 - Cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R3.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 20 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R1.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0,7897	0,00	0,00
5	0,2246	14,2	0,35
10	0,1301	16,5	0,60
15	0,1149	16,9	0,88
30	0,0598	18,3	1,6
60	0,0474	18,6	3,2
180	0,0367	18,9	9,5
360	0,0217	19,3	18,6
540	0,022	19,2	27,9
720	0,0095	19,6	36,7
1440	0,0064	19,6	73,1

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 21 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R2.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0,7667	0,0	0,00
5	0,1908	14,4	0,35
10	0,1252	16,1	0,62
15	0,1140	16,4	0,91
30	0,0781	17,3	1,7
60	0,0729	17,4	3,4
180	0,0536	17,9	10,0
360	0,024	18,6	19,2
540	0,0206	18,7	28,8
720	0,0146	18,9	38,0
1440	0,0081	19,0	75,5

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 22 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MOF-808 (Zr)-R3.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0,7261	0,00	0,0
5	0,213	12,9	0,3
10	0,1201	15,2	0,6
15	0,1080	15,5	0,9
30	0,0736	16,4	1,8
60	0,0645	16,6	3,6
180	0,0515	16,9	10,6
360	0,0221	17,6	20,3
540	0,0213	17,7	30,4
720	0,0105	17,9	40,0
1440	0,0048	18,1	79,4

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A **Tabela 25** possibilita visualizar com mais precisão os dados calculados com as equações da reta. Observa-se com os dados obtidos que a capacidade de adsorção no equilíbrio estimados (q_e) encontram-se próximos aos valores calculados pelo modelo de pseudo segunda ordem nos cálculos de q_t no tempo de 1440 minutos. Além disso, o coeficiente de correlação de cada uma das replicatas apresentaram valores próximos de 1. Isso se deve ao fato de que este modelo leva em consideração que a velocidade depende da quantidade de soluto retida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio, fato que pode ser observado na **Equação 9**. Sendo assim, para este sistema a quimissorção é considerada como o mecanismo limitante da taxa do processo de adsorção, sendo responsável pelos altos valores de porcentagem adsorvida já observados desde o planejamento de experimentos. Como a MOF-808 (Zr) geralmente apresenta sítios defeituosos em suas estruturas, esse fato pode fornecer sítios de adsorção que possivelmente são capazes de captar moléculas de corante, sobretudo aniônicos com maior facilidade.

Tabela 23 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem para o sistema SY-MOF-808 (Zr)

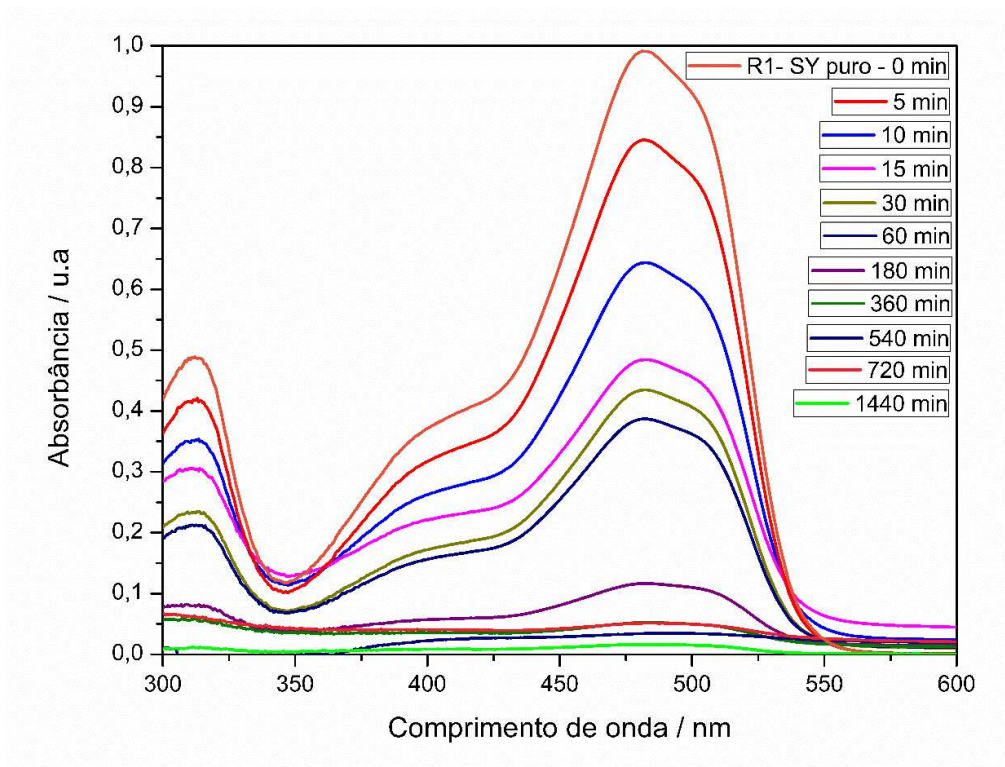
	R1	R2	R3
Intercept	0,1847	0,2355	0,273
Slope	0,0508	0,0524	0,0552
qe	19,3	19,0	18,1
qe²	374,1	364,1	328,1
K2	0,0299	0,0116	0,0111
R²	0,9999	0,9999	0,9999

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

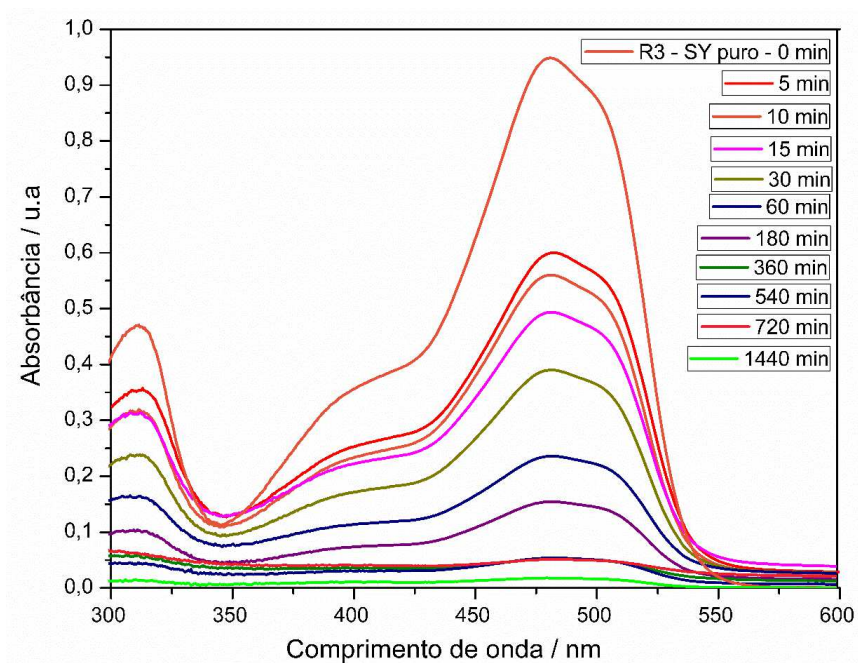
6.2 MIL-101 (Cr) e corante SY

No caso do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr) também foram utilizados os parâmetros obtidos como ideal no planejamento de experimentos BBD, em que o valor de pH utilizado é 6, massa de adsorvente 10 mg e temperatura 25 °C. Para questões de facilidade de experimento, a massa e a quantidade de solução utilizada foram diminuídas em um quarto, ou seja, foram utilizadas no teste 5 mL de solução de SY e 2,5 mg de SY-MIL-101 (Cr), mantendo-se os valores de pH e temperatura. A partir disso, as mesmas condições utilizadas no estudo anterior foram utilizadas aqui, realizando o experimento em intervalos de tempo variando de 0 a 1440 minutos (24 h). O experimento também foi representado em espectros de absorção na região do UV-Vis juntamente com as triplicatas R1, R2 e R3. Os espectros de absorção na região do UV-Vis estão representados na **Figura 55**, em que cada espectro representa uma medida realizada no tempo t para cada replicata. Observa-se a partir dos espectros de absorção na região do UV-Vis, que a absorbância da banda centrada em 482 nm diminui bruscamente de 0 a 1440 minutos, o que indica a adsorção do corante SY pela MIL-101 (Cr).

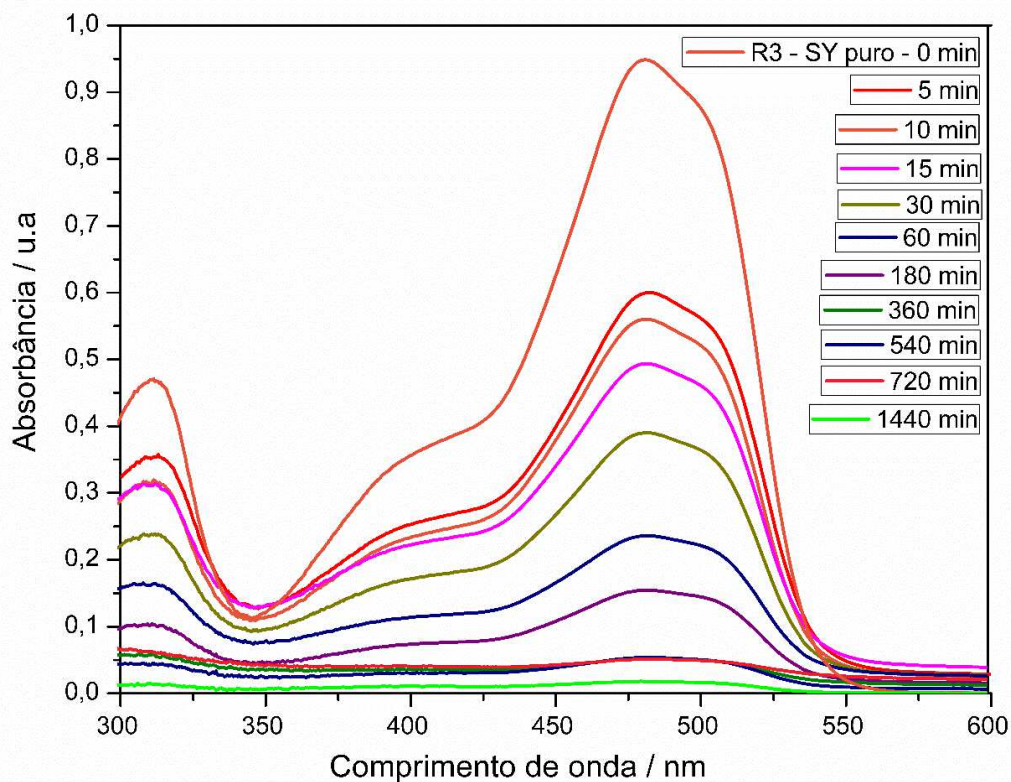
Figura 55 - Espectros de absorção UV-Vis para o estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr) em que: (a) Replicata 1 (R1); (b) Replicata 2 (R2) e (c) Replicata 3 (R3).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Ao se comparar os espectros da **Figura 56** para a MIL-101 (Cr) com o estudo de cinética realizado com a MOF-808 (Zr) como material adsorvente, observa-se uma adsorção mais gradual do corante SY pela MOF MIL-101 (Cr), até atingir um valor mínimo de absorbância, próximo de zero no tempo “t” de 1440 minutos. Este fato pode demonstrar que durante o experimento os sítios disponíveis para a interação do corante com a MOF foram ocupados de forma mais lenta desde o início da adsorção até atingir o equilíbrio.

Os resultados das absorbâncias nos tempos t para cada replicata, bem como os valores das concentrações em mol/L e mg/L em cada ponto e a capacidade adsorptiva podem ser conferidos nas **Tabelas 26, 27 e 28**, que apresentam as replicatas R1, R2 e R3, respectivamente para este sistema. Nas **Figuras 56, 57 e 58** é possível visualizar esta rápida adsorção nos tempos iniciais realizando a comparação a partir dos gráficos plotados de capacidade adsorptiva versus tempo (q_t x t). Diferentemente do sistema de adsorção utilizando a MOF-808 (Zr), a MIL-101 (Cr) apresenta uma adsorção mais lenta, tendo um aumento considerável da capacidade de adsorção até aproximadamente 400 minutos. Entretanto, observa-se maiores valores de quantidade adsorvida de SY ao se utilizar a MIL-101 (Cr) como adsorvente, aproximando de valores de 45

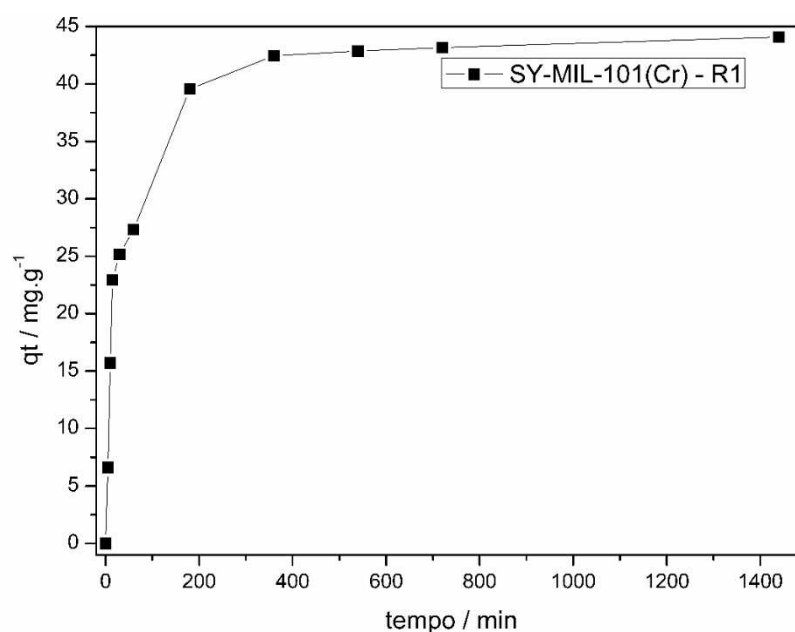
mg.g⁻¹. Os três gráficos das replicatas R1, R2 e R3 apresentaram comportamentos semelhantes, variando apenas os valores de capacidade adsorviva em cada tempo “t”.

Tabela 24 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)- R1

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mol/L)	Concentração (mg/L)	qt (mg/g)
0	0,9908	4,9 E-5	22,4	0,00
5	0,8451	4,2 E-5	19,1	6,5
10	0,6436	3,2 E-5	14,5	15,7
15	0,4841	2,4 E-5	10,9	22,9
30	0,4344	2,1 E-5	9,8	25,1
60	0,3867	1,9 E-5	8,7	27,3
180	0,1167	0,5 E-5	2,6	39,5
360	0,0524	0,2 E-5	1,1	42,4
540	0,0435	0,2 E-5	0,98	42,8
720	0,0367	0,18 E-5	0,83	43,1
1440	0,0163	0,08 E-5	0,37	44,0

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 56 - Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.

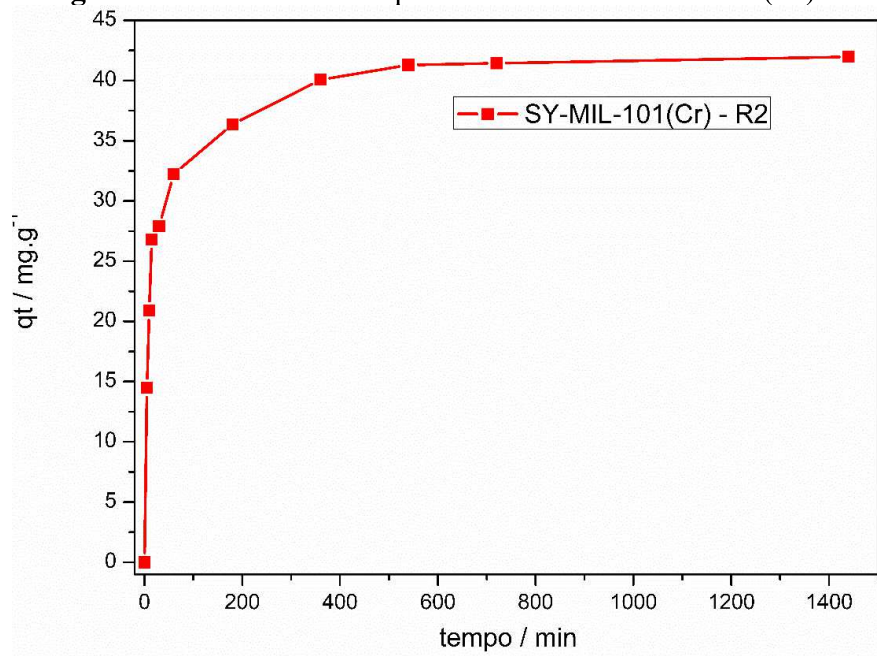


Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 25 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)– R2.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mol/L)	Concentração (mg/L)	qt (mg/g)
0	0,9488	4,7 E-5	21,4	0,00
5	0,6290	3,1 E-5	14,2	14,4
10	0,4871	2,4 E-5	11,0	20,8
15	0,3564	1,7 E-5	8,0	26,8
30	0,3320	1,6 E-5	7,5	27,9
60	0,2359	1,1 E-5	5,3	32,2
180	0,1452	0,7 E-5	3,2	36,3
360	0,0631	0,3 E-5	1,4	40,0
540	0,0361	0,18 E-5	0,82	41,2
720	0,0329	0,16 E-5	0,75	41,4
1440	0,0212	0,11 E-5	0,48	41,9

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 57 - Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

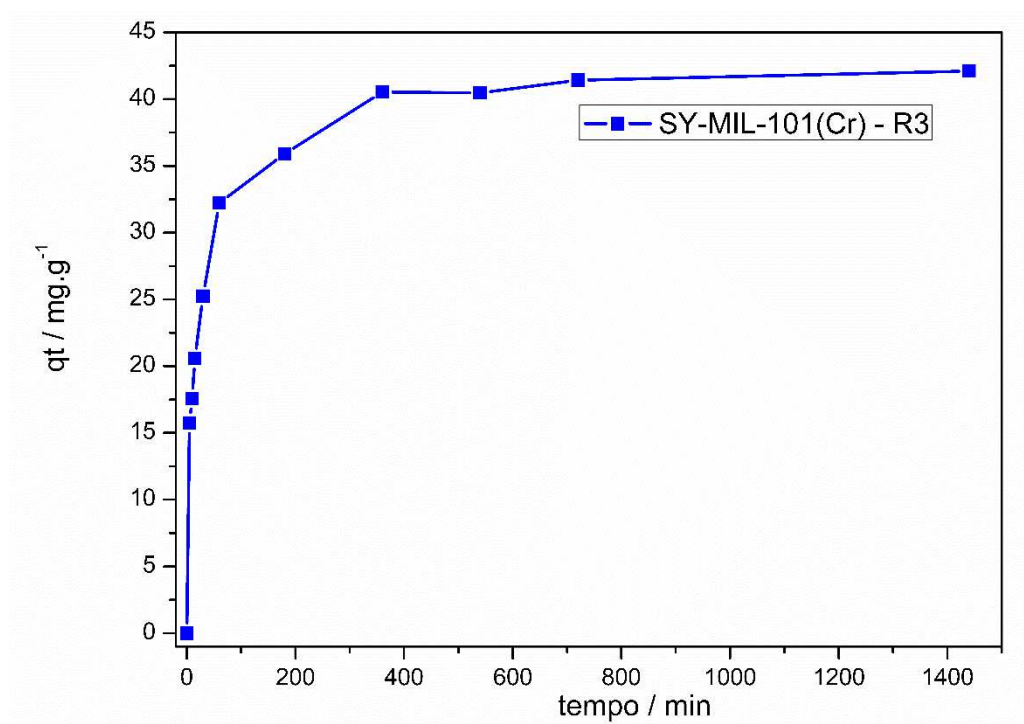
Tabela 26 - Dados experimentais do estudo de cinética para o sistema SY-MIL-101 (Cr)– R3.

tempo	abs. máx.	Concentração	Concentração	qt
--------------	------------------	---------------------	---------------------	-----------

(min)	(482 nm)	(mol/L)	(mg/L)	(mg/g)
0	0,9483	4,74 E-5	21,45	0,00
5	0,60007	3,0 E-5	13,57	15,75
10	0,55989	2,8 E-5	12,66	17,57
15	0,49347	2,5 E-5	11,16	20,58
30	0,39011	1,9 E-5	8,82	25,25
60	0,23587	1,18 E-5	5,34	32,23
180	0,15459	0,77 E-5	3,50	35,91
360	0,0524	0,26 E-5	1,19	40,53
540	0,05382	0,27 E-5	1,22	40,46
720	0,03256	0,16 E-5	0,74	41,43
1440	0,01778	0,089 E-5	0,40	42,09

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Figura 58 – Curva cinética para o sistema SY-MIL-101 (Zr) R3.



Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

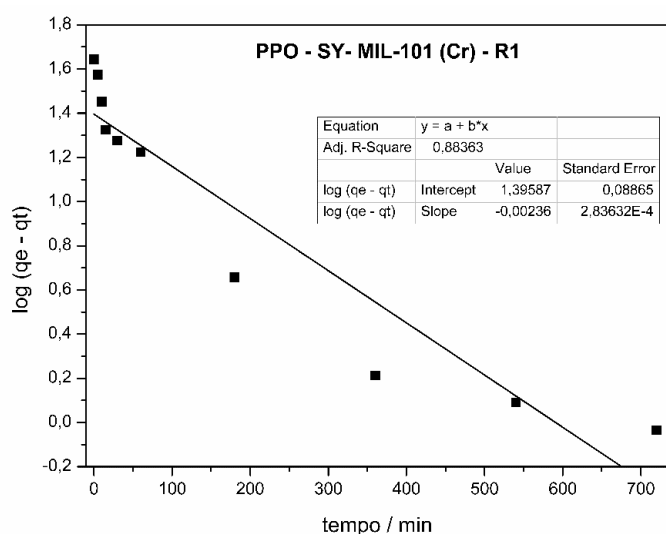
6.2.1 Pseudo primeira ordem

Assim como realizado para a MOF-808 (Zr), a representação dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem para o sistema MIL-101 (Cr) e SY foi implementada utilizando a relação

dos dados experimentais da quantidade de corante adsorvida em função do tempo, como apresentados nas **Figuras 59, 60 e 61**. Observa-se a partir dos gráficos e nos cálculos analíticos realizados que da mesma forma que ocorreu para a MOF-808 (Zr), o atual sistema trabalhado também não se ajustou adequadamente a este modelo, com valores de R^2 de 0,8836; 0,9281 e 0,9055 para R1, R2 e R3 respectivamente. Estes valores indicam que modelo de pseudo primeira ordem não explica o processo de adsorção que ocorre entre o corante SY e a MOF-808 (Zr), visto que os valores de R^2 não se aproximaram de 1. Todos os detalhes relacionados a estes experimentos podem ser encontrados além das figuras já citadas, nas **Tabelas 29, 30 e 31**. A partir dos dados representados nestas Tabelas, plotou-se uma reta a partir dos cálculos de $\log(q_e - q_t) \times t$ para cada replicata. Novamente para o modelo de pseudo primeira ordem utilizou-se o valor de q_e experimental, obtidos a partir da concentração no equilíbrio, q_t no ponto “t” de 1440 minutos. Com a equação da reta, o parâmetro cinético “k” foi calculado.

Embora os valores de R^2 para os modelos de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr) sejam maiores do que os valores obtidos de PPO para o sistema SY-MOF-808 (Zr) e estejam mais próximos de 1, com valores de 0,88, 0,93 e 0,91 para R1, R2 e R3 respectivamente, considerou-se que este modelo não se ajusta de maneira adequada aos valores experimentais propostos. Sendo assim, é muito provável que a adsorção de SY pela MIL-101 (Cr), não seja governado pela fisissorção, ou seja, a fisissorção não é a etapa limitante do processo de adsorção, o que sugere que este processo é governado por outros fenômenos. Para isso, foi utilizado o modelo de pseudo segunda ordem para avaliar outras propriedades que podem ser determinantes no processo de adsorção.

Figura 59 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R1.



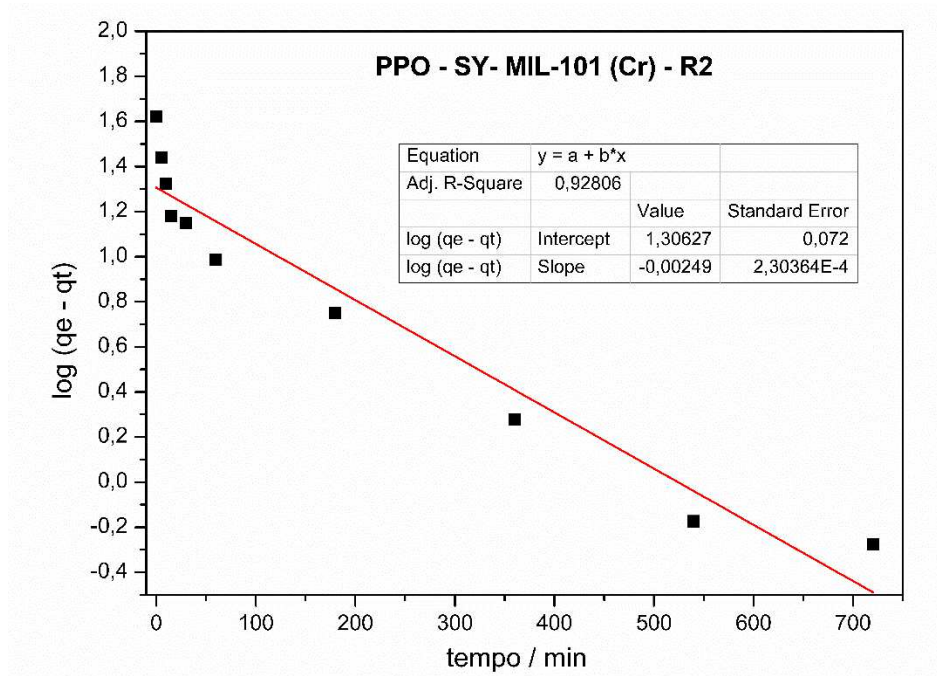
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 27 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
0	0,9908	0,00	44,0	44,0	1,644
5	0,8451	6,59	44,0	37,4	1,573
10	0,6436	15,7	44,0	28,3	1,453
15	0,4841	22,9	44,0	21,1	1,325
30	0,4344	25,1	44,0	18,9	1,276
60	0,3867	27,3	44,0	16,7	1,224
180	0,1167	39,5	44,0	4,54	0,657
360	0,0524	42,4	44,0	1,63	0,2130
540	0,0435	42,8	44,0	1,23	0,0905
720	0,03671	43,1	44,0	0,92	-0,0346
1440	0,0163	44,0	44,0	0,00	-

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 60 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R2.



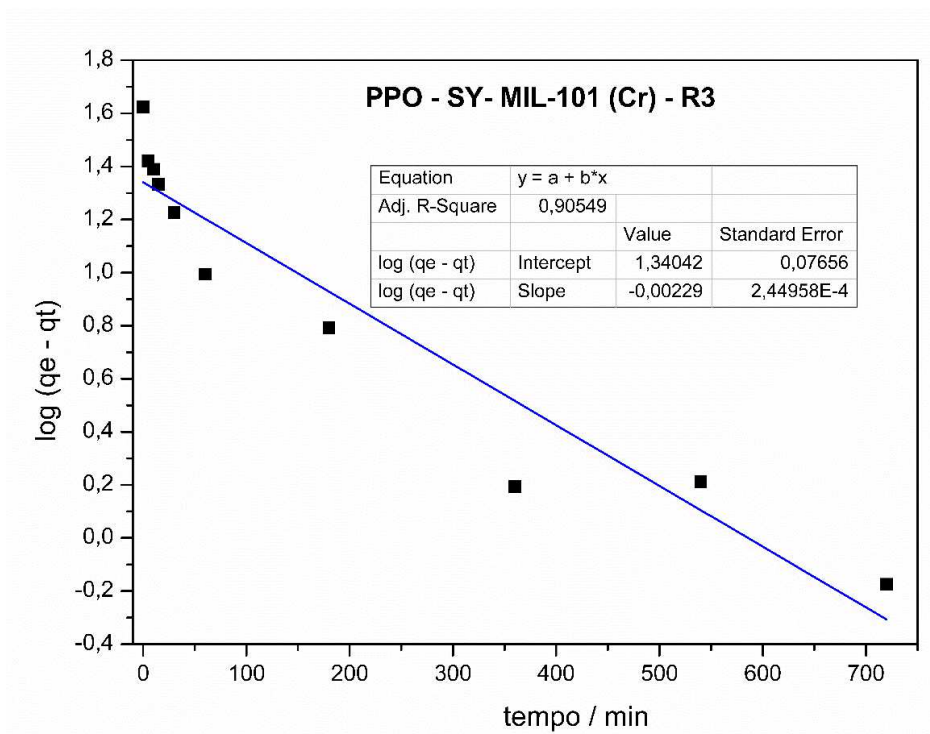
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 28 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.

tempo (min)	abs. máx (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log(q_e - q_t)$
0	0,9488	0,00	41,9	41,9	1,622
5	0,6290	14,4	41,9	27,4	1,439
10	0,4871	20,8	41,9	21,0	1,3236
15	0,3564	26,8	41,9	15,1	1,180
30	0,3320	27,9	41,9	14,0	1,147
60	0,2359	32,2	41,9	9,71	0,987
180	0,1452	36,3	41,9	5,61	0,748
360	0,0631	40,0	41,9	1,89	0,277
540	0,0361	41,2	41,9	0,67	-0,173
720	0,0329	41,4	41,9	0,53	-0,277
1440	0,0212	41,965	41,9	-0,01	-

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 61 - Cinética de PPO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R3.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 29- Dados utilizados para obtenção da cinética de PPO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R3.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	q_t (mg/g)	q_e	$q_e - q_t$	$\log (q_e - q_t)$
0	0,9483	0,00	42,0	42,0	1,624
5	0,6000	15,7	42,0	26,3	1,420
10	0,5598	17,5	42,0	24,5	1,389
15	0,4934	20,5	42,0	21,5	1,332
30	0,3901	25,2	42,0	16,8	1,226
60	0,2358	32,2	42,0	9,8	0,994
180	0,1545	35,9	42,0	6,1	0,791
360	0,0524	40,5	42,0	1,5	0,194
540	0,0538	40,4	42,0	1,6	0,212
720	0,0325	41,4	42,0	0,6	-0,174
1440	0,0177	42,0	42,0	0,00	-

Fonte: Elaborada pelo autor (2024).

Na **Tabela 32** têm-se um resumo dos dados obtidos para o modelo de PPO para o modelo de pseudo primeira ordem. Novamente observa-se valores distantes de q_e calculado a partir da equação da reta ao se comparar com valores obtidos experimentalmente a partir dos cálculos de quantidade adsorvida. Além disso, observa-se que os valores de coeficiente de correlação não se aproximam de 1, sendo uma comprovação que o modelo de PPO não se ajusta para a adsorção de SY utilizando a MIL-101 (Cr) como potencial adsorvente.

Tabela 30 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo primeira ordem para o sistema SY-MIL-101 (Cr).

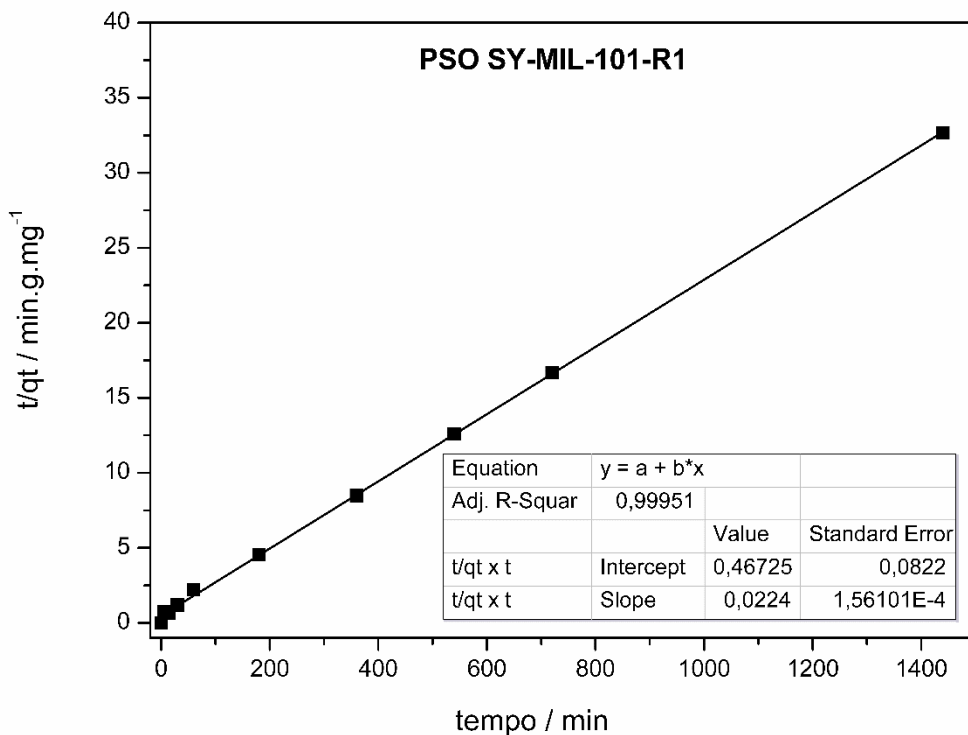
	R1	R2	R3
Intercept	1,3959	1,3063	1,3404
slope	-0,0024	-0,0025	-0,0023
q_e (mg.g⁻¹)	24,83	24,83	24,83
K1 (g.mg⁻¹.min⁻¹)	1,3959	0,0057575	0,0052969
R²	0,8636	0,9281	0,9054

FONTE: A AUTORA, 2024.

6.2.2 Pseudo segunda ordem

O experimento em triplicata para o modelo cinético de pseudo segunda ordem relacionando a quantidade adsorvida em função do tempo estão representados nas **Figuras 62, 63 e 64**. Novamente ao se utilizar a equação proposta por Ho e Mckay aliada aos cálculos analíticos foi possível calcular as constantes K_2 e q_e , a partir da **Equação 9**, para o sistema SY-MIL-101 (Cr). Observa-se que o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou-se mais favorável em comparação ao modelo de PPO conforme indicado pelo maior valor de R^2 que em todos os experimentos realizados apresentaram valores próximos de 1. O ajuste preciso dos resultados obtidos a esse modelo pode ser verificados **Tabelas 33 a 35** que além dos valores de absorbância e concentração (mol/L), apresentam os valores calculados de qt e t/qt que foram utilizados para o cálculo da constante K_2 .

Figura 62 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr) R1.



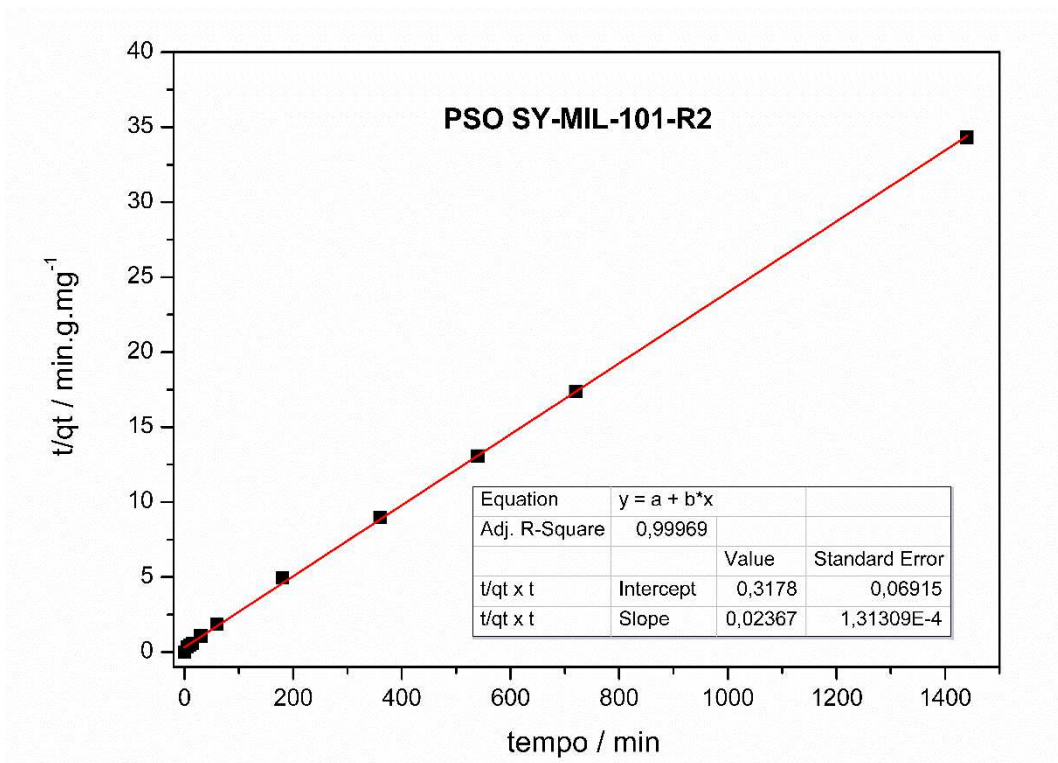
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 31 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R1.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0,9908	22,4	0,00	0,00
5	0,8451	19,1	3,6	1,37
10	0,6436	14,5	8,7	1,15
15	0,4841	10,9	12,7	1,18
30	0,4344	9,8	13,9	2,15
60	0,3867	8,7	15,1	3,95
180	0,116	2,6	21,9	8,19
360	0,052	1,1	23,5	15,26
540	0,0435	0,9	23,8	22,68
720	0,0367	0,8	23,9	30,03
1440	0,0163	0,3	24,4	58,80

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 63 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R2.



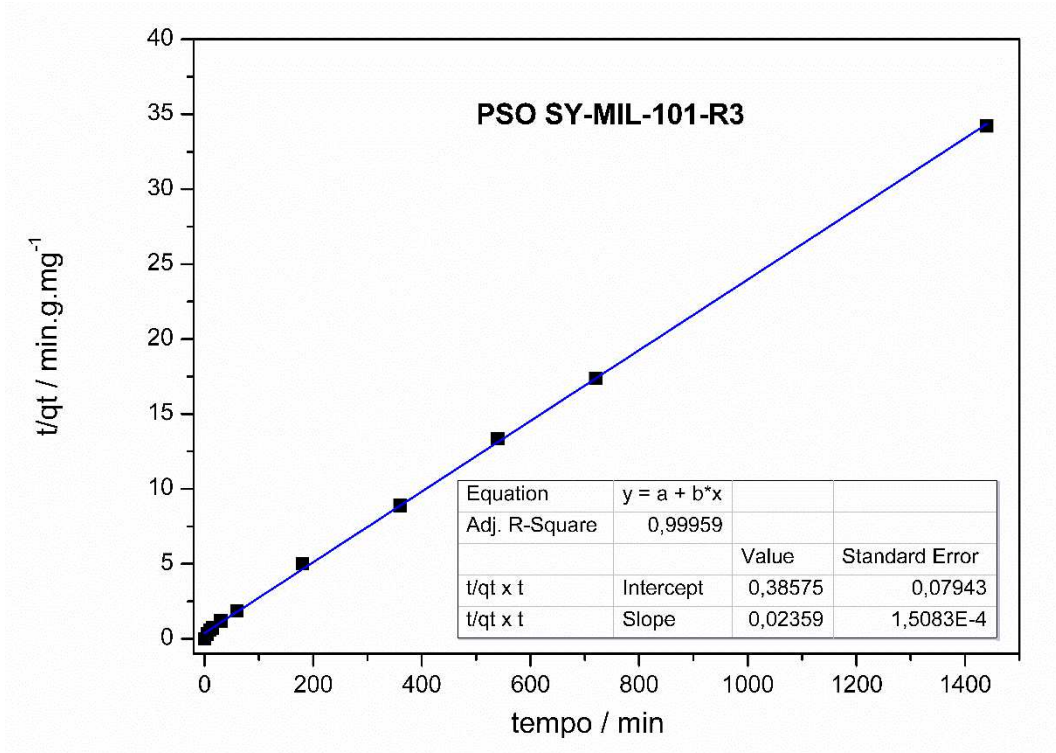
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 32 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R2.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mg/L)	q_t (mg/g)	t/q_t
0	0,9488	21,4	0,00	0,00
5	0,6290	14,2	8,0	0,62
10	0,4871	11,0	11,6	0,86
15	0,3564	8,0	14,8	1,01
30	0,3320	7,5	15,5	1,94
60	0,2359	5,3	17,9	3,35
180	0,1452	3,2	20,2	8,91
360	0,0631	1,4	22,2	16,17
540	0,0361	0,8	22,9	23,54
720	0,0329	0,7	23,0	31,28
1440	0,0212	0,4	23,3	61,77

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Figura 64 - Cinética de PSO para o sistema SY - MIL-101 (Cr)R3.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Tabela 33 - Dados utilizados para obtenção da cinética de PSO para o sistema SY-MIL-101 (Cr)-R3.

tempo (min)	abs. máx. (482 nm)	Concentração (mg/L)	q_t (mg/g)	t/qt
0	0,94830	21,45	0,00	0,00
5	0,60007	13,57	8,75	0,57
10	0,55989	12,66	9,76	1,02
15	0,49347	11,16	11,43	1,31
30	0,39011	8,82	14,03	2,14
60	0,23587	5,33	17,90	3,35
180	0,15459	3,50	19,95	9,02
360	0,0524	1,18	22,52	15,99
540	0,05382	1,22	22,48	24,02
720	0,03256	0,74	23,01	31,29
1440	0,01778	0,40	23,39	61,58

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

O resumo de todos os dados obtidos no experimento para o cálculo da constante de pseudo segunda ordem está representados na **Tabela 36**. Como demonstrado anteriormente a partir das equações da reta e dos cálculos analíticos realizados, o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou-se mais favorável em comparação ao modelo de PPO conforme indicado pelo maior valor de R^2 , que em todas as replicatas apresentaram valores próximos de 1. Além disso, os valores de K_2 provenientes do modelo PSO para a MIL-101 (Cr) apresentou valores menores que para a MOF-808 (Zr), o que sugere que a taxa de adsorção para a MIL-101 utilizando o corante SY é mais rápida que o para o sistema utilizando a MOF-808 (Zr), ou seja, a adsorção ocorreria de maneira mais acelerada neste modelo. Os valores de q_e calculados a partir dos cálculos analíticos foram maiores para este sistema do que para o sistema da MOF-808 (Zr), mesmo utilizando a mesma concentração de corante e o mesmo volume de solução de corante. Além desse fato, observa-se também com os dados obtidos que a capacidade de adsorção no equilíbrio estimados (q_e) encontraram-se próximos aos valores calculados pelo modelo de pseudo segunda ordem do que os valores previstos no modelo de pseudo primeira ordem, ou seja, a quimissorção é considerada como mecanismo limitante para o processo de adsorção utilizando esta MOF. Este fato também pode ser explicado pelo fato de que a MIL-101 (Cr) também apresentar sítios defeituosos em suas estruturas, o que pode fornecer sítios de adsorção que

possivelmente são capazes de captar moléculas de corante, sobretudo aniônicos com maior facilidade. Apesar disso, a maior área superficial apresentada pela MIL-101 (Cr) pode ter contribuído para uma maior taxa de adsorção no equilíbrio e também para uma maior velocidade de adsorção do corante, como exposto nos resultados apresentados.

Tabela 34 - Resumo dos dados obtidos para o modelo de pseudo segunda ordem para o sistema SY-MIL-101 (Cr).

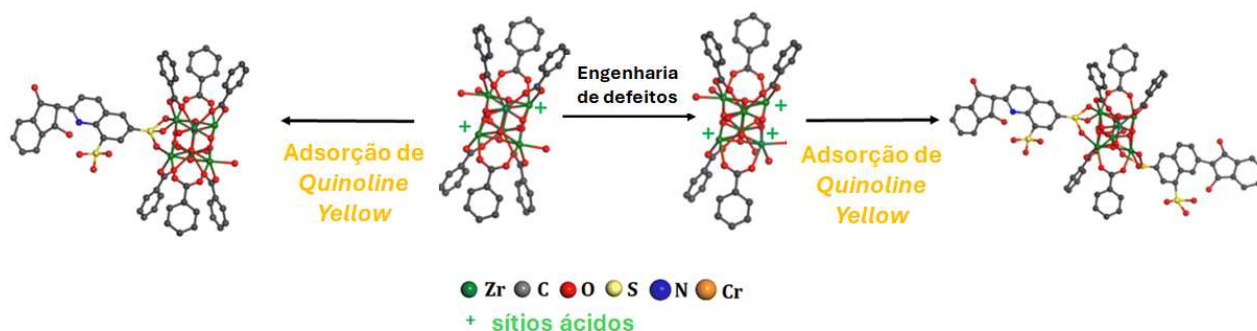
	R1	R2	R3
Intercept	0,4673	0,3178	0,3858
Slope	0,0224	0,0237	0,0236
qe (mg.g⁻¹)	44,64	42,19	42,37
qe² (mg².(g⁻¹))	1992,99	1780,341	1795,46
K2 (g.mg⁻¹.min⁻¹)	0,001074	0,001767	0,001444
R²	0,9996	0,9997	0,9996

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A partir do estudo de cinética realizado para o corante SY e as MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr) é possível propor um mecanismo molécula sítio para a adsorção do corante. Como para ambos os casos o mecanismo limitante da adsorção foi a quimissorção, há a formação de ligações químicas entre o corante e as MOFs trabalhadas. Sendo assim, propõe-se que o corante sunset yellow esteja diretamente ligado aos sítios metálicos de Zr, no caso da MOF-808 (Zr) e pelo Cr, no caso da MOF MIL-101 (Cr). Essa ligação se torna possível visto que as duas MOFs foram sintetizadas com ácidos moduladores, o que as torna passíveis de apresentarem defeitos, ou seja, a ausência de ligantes na estrutura da MOF sem que haja o comprometimento da estrutura cristalina da MOF.

Nguyen e colaboradores em 2023 (NGUYEN, KHOA D. *et al.*, 2023) propuseram um mecanismo de adsorção do corante *Quinoline Yellow* utilizando a MOF-808 (Zr) e a engenharia de defeitos para aumentar a adsorção do corante na MOF. Observa-se pela figura que o corante, que similarmente ao SY possui também um grupo SO_3^- em sua estrutura, realiza uma ligação pelos átomos de oxigênio da estrutura nos átomos de Zr da estrutura da MOF, o que possibilita a realização de ligação de diversas moléculas do corante na estrutura da MOF. No presente trabalho espera-se que a adsorção realizada pelas duas MOFs estudadas seja similar a este caso por se tratar da mesma MOF utilizada, o mesmo mecanismo de

adsorção bem como por se tratar de um corante que possui grupos similares ao SY, mesmo não se tratando de um azo corante.



Fonte: Adaptada de NGUYEN, KHOA D. *et al.* (2023)

6.3 Comparação da capacidade adsortiva e estudo de cinética publicados com o presente trabalho

Os resultados obtidos podem ser comparados com valores de testes utilizando este corante como adsorvato em diversas matrizes adsorventes. A comparação a partir do estudo de cinética de outros trabalhos publicados em artigos científicos estão exibidos na Tabela 37. Na tabela pode-se observar que a maioria dos materiais que apresentam porosidade seguiram o modelo cinético de pseudo segunda ordem para a adsorção de Sunset Yellow. É possível observar também que a área superficial é um fator de extrema importância e que deve ser levado em consideração na escolha do material adsorvente, visto que, os materiais que obtiverem maiores valores de capacidade adsortiva, possuem maior área superficial, como é o caso do carvão ativo mesoporoso. Vale ressaltar que para cada teste realizado na literatura foi considerado parâmetros de adsorção diferentes, como por exemplo as variáveis estudadas, volume e concentração do corante e a quantidade de material adsorvente utilizado nos testes, o que dificulta uma comparação direta entre os resultados obtidos. Entretanto, nesta breve revisão bibliográfica foi possível observar que nenhum dos trabalhos realizou a adsorção do corante SY utilizando as MOFs estudadas no decorrer deste trabalho e não estudaram de forma quantitativa e quimiométrica a adsorção do corante, o que é um diferencial do presente trabalho.

Tabela 35 - Comparação do estudo de cinética de adsorção do corante SY em diversos materiais adsorventes.

Material	BET (m².g⁻¹)	Cinética	q_e (mg.g⁻¹)	K (g.mg⁻¹.min⁻¹)	R²	Referência
Carvão ativado de biomassa	NI	PSO	22,727	0,035	1,000	(CHUKWUEMEKA-OKORIE <i>et al.</i> , 2021)
Carbono ativado mesoporoso modificado	1396,2	PSO	208,33	0,0002	0,9987	(AHMAD <i>et al.</i> , 2019)
Sílica mesoporosa modificada	614,9	PSO	90,90	0,00166	0,9908	(PRASHANNA SUVAITHA; VENKATACHALAM 2023)
Hidróxido bimetalico lamelar modificado	2357,8	PSO	487,805	7,88E-7	0,9900	(YANG <i>et al.</i> , 2023)
Hidróxido lamelar modificado	2996,9	PSO	NI	0,0251	0,9443	(JIE <i>et al.</i> , 2023)
Oxido de grafeno	1000	PSO	84,74	7139,05	0,9998	(COROS <i>et al.</i> , 2020)
UiO-66 modificada	1217	PPO	0,459 (mmol/L)	0,0284	0,984	(WANG, RUI MENG <i>et al.</i> , 2020)
MIL-101 (Cr)	1858,04	PSO	44,64	0,003173	0,9997	Este trabalho
MOF-808 (Zr)	756,62	PSO	19,34	0,0299	0,9999	Este trabalho

FONTE: A AUTORA, 2024.

Fonte: Elaborada pela autora (2024). Legenda: NI= não informado pelo autor

7 ANÁLISE QUALITATIVA DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE ADSORÇÃO

Estudar as propriedades termodinâmicas é primordial para entender a espontaneidade dos processos de adsorção. Parâmetros termodinâmicos relacionados à adsorção de corantes, tais como mudança de energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entalpia (ΔH) e variação de entropia (ΔS) desempenham papéis importantes durante o processo de interação entre adsorvato e adsorvente e podem ser calculados utilizando as leis da termodinâmica, como por exemplo as definidas abaixo (ATKINS; PAULA, 2008) :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (17)$$

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (18)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (19)$$

A energia de Gibbs mede a espontaneidade de uma reação ou processo. Um ΔG mais negativo indica se a reação, nesse caso o processo de adsorção, ocorrerá ou não. Por sua vez, a variação de entalpia está relacionada a quantidade de energia total do sistema estudado. Uma ΔH negativa indica que a adsorção é exotérmica, ou seja, libera calor para o ambiente (ATKINS; PAULA, 2008). Na adsorção de corantes, a entalpia está relacionada às interações entre as moléculas do corante e a superfície de adsorção. Em processos que a quimissorção é a etapa limitante do processo de adsorção, o processo geralmente é exotérmico ($\Delta H < 0$) (IUPAC, 2014), pois as moléculas se organizam em uma configuração mais favorável do ponto de vista energético.

Já a entropia está relacionada com a medida da dispersão de energia em um sistema e refere-se à aleatoriedade ou desordem das moléculas envolvidas no processo (ATKINS; PAULA, 2008). Em processos de adsorção que envolvem quimissorção, a entropia tende a diminuir devido ao movimento das moléculas que passa a ser restringido em direção à superfície do material adsorvente, diminuindo a desordem do sistema. Entretanto, no caso da adsorção utilizando redes metalorgânicas, é possível encontrar trabalhos que se referem à variação de entalpia como positiva (NANTHAMATHEE; DECHATIWONGSE, 2021).

A temperatura também é uma variável na equação de energia livre de Gibbs e relacioná-las com os outros parâmetros termodinâmicos citados possibilita um entendimento do mecanismo de adsorção do sistema. Nas superfícies de resposta para os sistemas MOF-808

(Zr) – CV (**Figura 44a**), MIL-101(Cr)-CV (**Figura 44b**) e MIL-101(Cr)-SY (**Figura 34**) é possível observar uma influência direta da temperatura com os processos de adsorção. Esta informação pode ser observada também ao se relacionar a absorvância e temperatura de acordo com os dados disponíveis na **Tabela 7**. Nestes três casos da superfície de resposta observa-se um aumento da adsorção ao se aumentar a temperatura. Entretanto, na maioria dos casos ao se aumentar a temperatura, aumenta-se a entropia do sistema, pois as moléculas tendem a se mover mais rapidamente e se distribuir de forma mais aleatória à medida que a temperatura aumenta. Se a adsorção ocorrer por um processo de quimissorção que envolve a diminuição da entropia, o aumento da temperatura pode mitigar parte dessa diminuição, tornando a contribuição de $T\Delta S$ menos negativa.

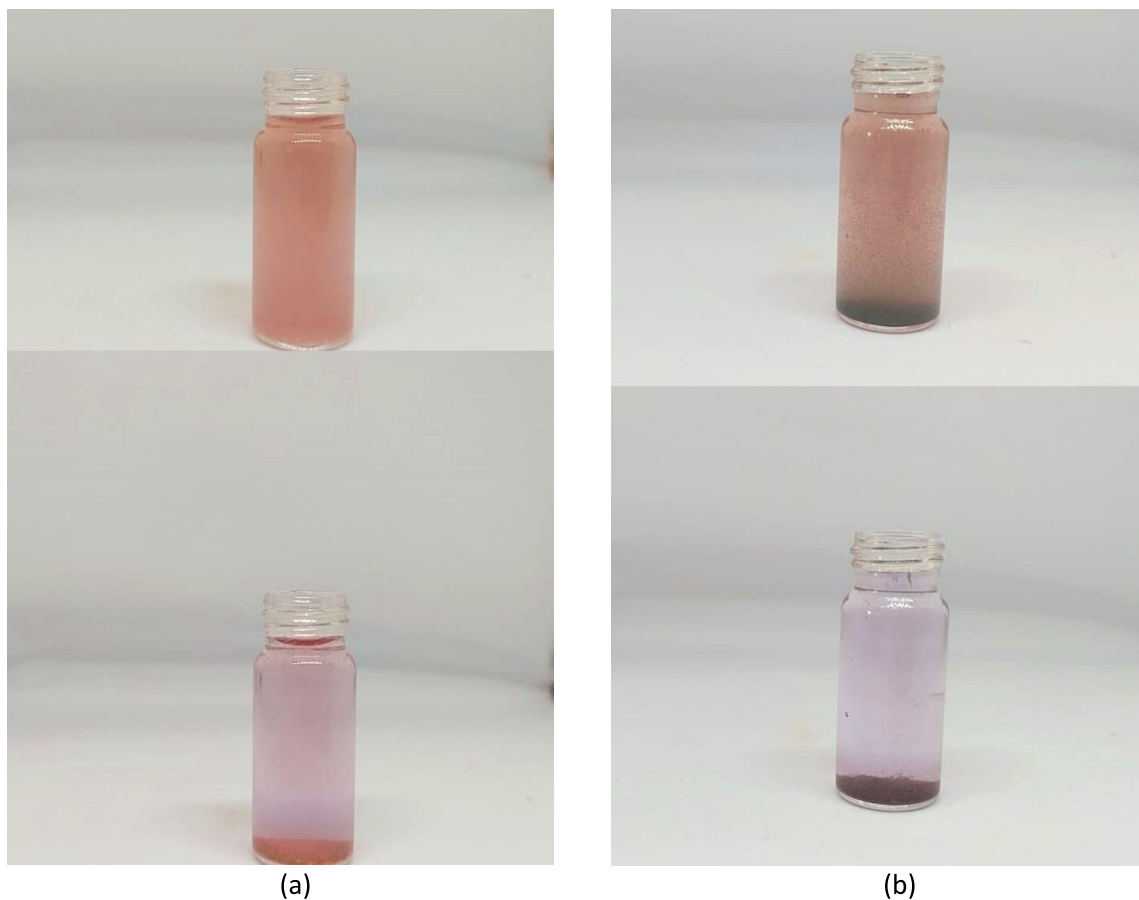
Nos sistemas trabalhados, pode-se prever de forma qualitativa que ΔG da reação é negativo, ou seja, a adsorção do corante SY ocorre de forma espontânea e que o aumento da temperatura favorece o processo de adsorção, mesmo nas reações que ocorrem com aquecimento brando, ou seja, para manter ΔG negativo, a variação na entalpia ΔH da adsorção do Sunset Yellow foi suficientemente negativa para compensar o aumento no segundo termo da equação, causado pela diminuição da entropia, visto que o estudo cinético realizado e o ajuste perfeito do sistema no modelo cinético de pseudo segunda ordem sugere que a adsorção de SY ocorre por um processo de quimissorção.

Para dados mais precisos sobre variáveis termodinâmicas, um estudo termodinâmico precisa ser realizado a partir de experimentos de isotermas de adsorção e posteriormente utilizando modelos matemáticos, como por exemplo as isotermas de Langmuir e Freundlich e a partir dos dados experimentais calcular as variáveis termodinâmicas para cada sistema estudado.

8 ADSORÇÃO SELETIVA DE CORANTES

Um teste qualitativo com propósito de demonstrar a preferência de adsorção das MOFs pelo corante Sunset Yellow foi realizado. O teste consistiu em deixar sob contato uma solução de 10 mL (5 mL de SY + 5 mL de CV), ambos em pH 7, em contato por uma hora com 10 mg de cada MOF em questão. Com o passar do tempo, foi possível observar que a solução de coloração avermelhada foi se tornando roxa, coloração característica do corante CV neste valor de pH. Além disso, no caso da MOF-808 (Zr) foi possível acompanhar a mudança de coloração da MOF no fundo do frasco, que adquiriu a coloração do corante Sunset Yellow, indicando a adsorção do corante. O teste pode ser verificado na **Figura 65** e com ele pode-se pressupor que as MOFs exibem uma seletividade para o corante SY, adsorvendo pouco ou nada do corante cristal violeta. Ao decorrer deste trabalho foi demonstrada a baixa adsorção do corante cristal violeta para ambas as MOFs sintetizadas.

Figura 65 - Teste qualitativo da adsorção simultânea dos corantes SY e CV utilizando as MOFs: (a) MIL-101 (Cr) e (b) MOF-808 (Zr).



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

9 TESTE EM ÁGUA RESÍDUAL DE INDÚSTRIA TÊXTIL

Para a realização de um teste preliminar para avaliar a capacidade de adsorção das MOFs estudadas em uma amostra real, proveniente de uma indústria têxtil, uma amostra de aproximadamente 500 mL foi coletada em uma indústria, localizada na Zona da Mata mineira. A amostra foi recolhida no dia 08 de outubro, dia ensolarado de aproximadamente 35 °C na cidade em que foi recolhida. A amostra foi recolhida diretamente na fábrica a partir de um dos decantadores secundários que são utilizados para armazenar e tratar a água residuária após o processo de tinturaria e previamente ao seu descarte. O frasco em que a amostra foi recolhida está representado na **Figura 66a**. A amostra apresentou uma coloração que se aproxima de tons de roxo e rosa (**Figura 66b**), inodora e possuía partículas insolúveis distribuídas por toda a amostra.

Figura 66 - (a) Frasco de recolhimento da amostra de água residual; (b) coloração original da amostra recolhida.



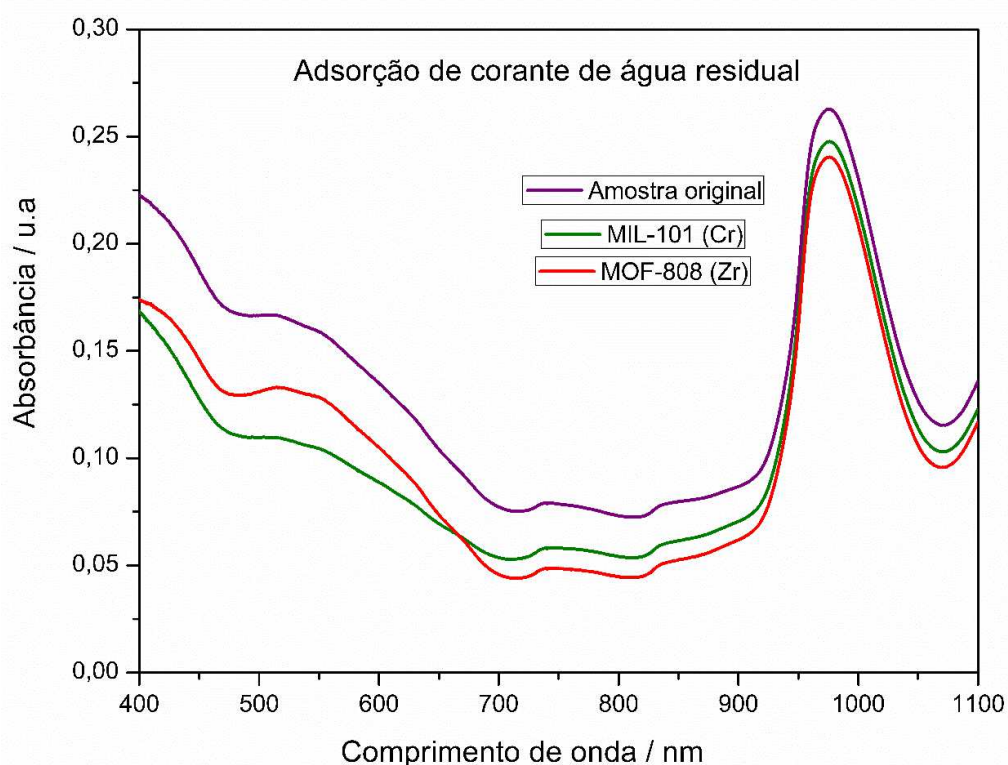
Fonte: Elaborada pela autora (2024).

No presente estudo, em aproximadamente 20 mL da solução foram adicionados cerca de 20 mg de MOF, em frascos diferentes. A solução foi mantida em contato com os materiais adsorventes por aproximadamente duas horas e depois, apenas para fins comparativos, foi realizada a medida de absorção na região do UV-Vis para avaliar a possível diminuição das bandas de absorção presentes na água residuária. A composição da amostra original não foi revelada pela empresa em questão, o que dificultou a análise da amostra, pois não é possível saber quais corantes estão presentes na amostra e nem possíveis interferentes, como por exemplo

outros metais e também sais dissolvidos na amostra que são utilizados pela indústria têxtil para diversos fins, como por exemplo ajudar na aderência do corante aos tecidos.

Os espectros obtidos estão representados na **Figura 67** e representam o espectro de absorção da amostra original (roxo) e os espectros pós adsorção com as MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr). Observa-se que as duas MOFs demonstraram a adsorção por meio da diminuição das bandas de absorção, entretanto, a MOF-808 (Zr) apresentou um potencial maior de adsorção para esta amostra de água residual.

Figura 67 - Espectro de absorção UV-Vis de amostra de água residual.



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

10 CONCLUSÃO

No decorrer deste trabalho foram sintetizadas duas redes metalorgânicas (MOFs) já relatadas na literatura, utilizando íons metálicos Cromo (III) e Zircônio (IV) e os ligantes ácido tereftálico e ácido trimésico, os quais foram devidamente caracterizadas por técnicas analíticas, espectroscópicas e estruturais, sendo que todas elas foram discutidas neste trabalho.

Os referidos compostos foram aplicados como materiais adsorventes em fase líquida para adsorção do corante *Sunset Yellow FCF* e para o corante Cristal Violeta. Para a realização destes testes foram desenvolvidos quatro planejamento de experimentos do tipo Box-Behnken 3^3 , resultado da combinação dos dois corantes com as duas MOFs sintetizadas no decorrer deste trabalho. Nestes planejamentos foram empregadas três variáveis: pH da solução de corante, temperatura da solução e massa de adsorvente empregado. Para o corante *Sunset Yellow*, os métodos desenvolvidos e otimizados apresentaram valores ótimos de adsorção, mostrando-se uma boa ferramenta no sentido de proporcionar uma facilidade de avaliação de diversos parâmetros realizando poucos experimentos, o que é muito favorável para esta área da química inorgânica, que mesmo ainda tendo poucos anos de existência, já utiliza as redes metalorgânicas em uma infinidade de aplicações.

Nos experimentos visando o planejamento e otimização dos experimentos via BBD, grande parte dos experimentos apresentaram como resposta altos valores de adsorção para o corante SY, sendo a maioria deles acima de 95 % de adsorção. Para a MOF MIL-101 (Cr), a condição de pH 6,0; massa 10 mg e temperatura entre 25 e 30 °C foi escolhida para futuros testes de adsorção, já que os melhores resultados de adsorção foram nestas condições e ambientalmente estas condições são favoráveis já que dispensa o ajuste de pH, é economicamente mais favorável em termos de energia e massa de adsorvente. Já para a MOF-808 (Zr) a condição escolhida foi de pH 6,0; massa 18 mg e temperatura de 25°C, pois a temperatura foi um fator importante na adsorção.

Já para o cristal violeta o planejamento de experimentos permitiu que fosse avaliado a adsorção do corante utilizando as mesmas variáveis: pH, massa e Temperatura. Entretanto, utilizando as MOFs sintetizadas neste trabalho, a adsorção do corante não se mostrou favorável em praticamente nenhuma das condições avaliadas, sendo o máximo de adsorção nas condições de pH 4, 20 mg de MOF e 30°C quando a MIL-101 (Cr) foi aplicada como adsorvente e máximo de adsorção em pH 4, 30 mg de MOF e 40°C ao se utilizar a MOF-808 (Zr). Mesmo com baixas adsorções, o método do BBD foi eficiente por possibilitar a avaliação da adsorção deste corante,

ou seja, os estudos delineados neste trabalho proporcionaram a avaliação e a melhor compreensão sobre métodos de adsorção e sobre o comportamento das MOFs em diferentes condições empregadas com a avaliação das condições para outros corantes. O planejamento, a partir das superfícies de resposta mostrou que as condições otimizadas para a adsorção de CV seriam 35 mg de MOF em pH 7, visto que o pH foi a variável menos significativa para este sistema, e 45°C quando utilizado a quaisquer MOFs testadas neste trabalho.

O *Sunset Yellow*, que apresentou valores ótimos de adsorção foi submetido a testes de avaliação da cinética de adsorção por dois métodos já reportados na literatura: equação de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem. O teste, realizado em triplicatas autênticas demonstrou que para ambas as MOFs trabalhadas, a adsorção segue o modelo de pseudo segunda ordem, na qual a etapa limitante é representada pela quimissorção. Além disso, a velocidade de adsorção calculada para o método de pseudo segunda ordem se mostrou competitivo ao ser comparado com outros materiais adsorventes clássicos, como carvões ativados, materiais lamelares e zeólitas. No caso do carvão ativado proveniente de biomassa, os valores de quantidade adsorvida no equilíbrio também ficaram próximos dos resultados obtidos neste trabalho utilizando as MOFs MIL-101 (Cr) e MOF-808 (Zr).

Por fim, os trabalhos de adsorção foram finalizados ao se testar uma amostra de água residual para investigar a eficiência das MOFs estudadas em uma amostra de água residual de uma indústria têxtil brasileira. A amostra, recolhida em uma cidade da zona da mata mineira com autorização da empresa em questão, foi testada com as MOFs sintetizadas que se mostraram promissoras para adsorção de corantes têxteis mesmo ao se realizar o teste sem nenhum tratamento prévio e até mesmo sem que fosse avaliada a composição original da amostra. Entretanto, estes testes exigem estudos mais complexos para que as redes metalorgânicas possam ser utilizadas como materiais adsorventes na indústria têxtil.

Como conclusão deste trabalho esperamos a publicação de pelo menos dois artigos científicos envolvendo o planejamento de experimentos na adsorção, visto que a aplicação de técnicas analíticas ainda é pouco estudada para adsorção de corantes com MOFs atuando como materiais adsorventes.

11 PERSPECTIVAS

Pretende-se publicar um artigo científico em periódicos internacionais com os resultados de planejamento de experimentos bem como os estudos de adsorção realizados neste trabalho, visto que a combinação da química analítica, sobretudo o planejamento de experimentos, no estudo de aplicações contendo redes metalorgânicas ainda é pouco explorado. Em paralelo, para a publicação do artigo poderão ser realizados outros testes e incorporados no trabalho, como por exemplo isotermas de adsorção, estudos termodinâmicos entre outros testes com a amostra de água residual.

12 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABUMELHA, Hana M. *et al.* Evaluation of tetracycline removal by magnetic metal organic framework from aqueous solutions: Adsorption isotherm, kinetics, thermodynamics, and Box-Behnken design optimization. **Journal of Saudi Chemical Society**. v. 27, n. 5, p. 1-19 , 2023.

AHMAD, Zaki Uddin *et al.* Neodymium embedded ordered mesoporous carbon (OMC) for enhanced adsorption of sunset yellow: Characterizations, adsorption study and adsorption mechanism. **Elsevier** v. 359, [S.n], p. 814–826, 2019.

AL-DEGS, Yahya S. *et al.* Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. **Dyes and Pigments** v. 77, n. 1, p. 16–23 , 2008.

ALHAZMI, Gamil A.A. *et al.* Effective adsorption of doxorubicin hydrochloride on zirconium metal-organic framework: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Structure** v. 1258, [S.n], p. 132679-132683 , 2022.

ANDERSON, Amanda E.; BADDELEY, Christopher J.; WRIGHT, Paul A. Tuning Pd-nanoparticle@MIL-101(Cr) Catalysts for Tandem Reductive Amination. **Catalysis Letters** v. 148, n. 1, p. 154–163 , 2018.

ARAUJO, Fausto M. *et al.* Box-Behnken design applied to optimize the ultrasound-assisted extraction of petroleum biomarkers in river sediment samples using green analytical chemistry. **Analytical Methods** v. 9, n. 40, p. 5859–5867 , 2017.

ARDILA-LEAL, Leidy D. *et al.* A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases. **Molecules** v. 26, n. 13, p. 40-45 , 2021.

ARUNAN, Elangannan *et al.* Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011). **Pure and Applied Chemistry** v. 83, n. 8, p. 1637–1641 , 2011.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio De. **ATKINS Físico- Química**. [S.l: s.n.], 2008. 589 p. .

AUNAN, Erlend *et al.* Modulation of the Thermochemical Stability and Adsorptive Properties of MOF-808 by the Selection of Non-structural Ligands. **Chemistry of Materials** v. 33, n. 4, p. 1471–1476 , 2021.

BAE, Jin Seok; FREEMAN, Harold S. Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. **Dyes and Pigments** v. 73, n. 1, p. 126–132 , 2007.

BARCIELA, P.; PEREZ-VAZQUEZ, A.; PRIETO, M. A. Azo dyes in the food industry: Features, classification, toxicity, alternatives, and regulation. **Food and Chemical Toxicology** v. 178, n. [S. n], p. 113935- p. 113943 , 2023.

BATTEN, Stuart R *et al.* Terminology of metal – organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. v. 85, n. 8, p. 1715–1724 , 2013.

BENJELLOUN, Mohammed *et al.* Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. **Arabian Journal of Chemistry** v. 14, n. 4, p. 103031 , 2021.

BENKHAYA, Said; M' RABET, Souad; EL HARFI, Ahmed. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. **Inorganic Chemistry Communications** v. 115, n. [S. n], p. 107891 , 2020.

BENSALAH, Jaouad *et al.* Adsorption of the anionic dye methyl orange on used artificial zeolites: Kinetic study and modeling of experimental data. **Mediterranean Journal of Chemistry** v. 9, n. 4, p. 311–316 , 2019.

BHADRA, Biswa Nath *et al.* Metal-organic frameworks bearing free carboxylic acids: Preparation, modification, and applications. **Coordination Chemistry Reviews** v. 450, p. 214237 , 2022.

BOTELHO, Bruno G.; DE ASSIS, Luciana P.; SENA, Marcelo M. Development and analytical validation of a simple multivariate calibration method using digital scanner images for sunset yellow determination in soft beverages. **Food Chemistry** v. 159, p. 175–180 , 2014.

BOX, G. E.P.; BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics** v. 2, n. 4, p. 455–475 , 1960.

CANIVET, Jérôme *et al.* Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications. **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 16, p. 5594–5617 , 2014.

CHUKWUEMEKA-OKORIE, Helen O. *et al.* Adsorption of tartrazine and sunset yellow anionic dyes onto activated carbon derived from cassava sievate biomass. **Applied Water Science** v. 11, n. 2, p. 1–8 , 2021.

COROS, Maria *et al.* Thermally reduced graphene oxide as green and easily available adsorbent for Sunset yellow decontamination. **Environmental Research** v. 182, n. [S. n], p. 109047 , 2020.

CRINI, Grégorio. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology** v. 97, n. 9, p. 1061–1085 , 2006.

CUARTUCCI, Mariela. Ultrafiltration, a cost-effective solution for treating surface water to potable standard. **Water Practice and Technology** v. 15, n. 2, p. 426–436 , 2020.

DAS, Adya; MISHRA, Susmita. Removal of textile dye reactive green-19 using bacterial consortium: Process optimization using response surface methodology and kinetics study. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 5, n. 1, p. 612–627 , 2017.

DENG, Fan *et al.* Adsorption and Removal of Industrial Dyes by Water-Stabilized Aluminum-Based Metal-Organic Frameworks. **ACS Applied Nano Materials** v. 6, n. 10, p. 8675–8684 , 2023.

DING, Meili; CAI, Xuechao; JIANG, Hai Long. Improving MOF stability: Approaches and applications. **Chemical Science** v. 10, n. 44, p. 10209–10230 , 2019.

DOWNHAM, Alison; COLLINS, Paul. Colouring our foods in the last and next millennium. **International Journal of Food Science and Technology** v. 35, n. 1, p. 5–22 , 2000.

FÉREY, C. *et al.* Chemistry: A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. **Science** v. 309, n. 5743, p. 2040–2042 , 2005.

FERREIRA, S. L.C. *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta** v. 597, n. 2, p. 179–186 , 2007.

FURUKAWA, Hiroyasu *et al.* Water adsorption in porous metal-organic frameworks and related materials. **Journal of the American Chemical Society** v. 136, n. 11, p. 4369–4381 , 2014.

GEORGE M. WHITESIDES; BARTOSZ GRZYBOWSKI. Self-Assembly at All Scales. **Science** v. 295, n. 5564, p. 2418–2421 , 2002.

GHALKHANI, Masoumeh *et al.* Recent advances in Ponceau dyes monitoring as food colorant substances by electrochemical sensors and developed procedures for their removal from real samples. **Food and Chemical Toxicology** v. 161, n. [S. n], p. 112830 , 2022.

GHOSH, Anamika; FATHIMA, Sana; KALLUNGAL, Thanutty. 2D Metal-Organic Frameworks: Properties, Synthesis, and Applications in Electrochemical and Optical Biosensors. , 2023.

GÓES, Mauro Cosme de Carvalho. **Palha da carnaúba (copernicia cerifera) como removedor dos corantes azul de metileno.** 2013. 104 p.

GOURA, Joydeb; CHANDRASEKHAR, Vadapalli. Molecular Metal Phosphonates. **Chemical Reviews** v. 115, n. 14, p. 6854–6965 , 2015.

GRELA, Agnieszka; KUC, Joanna; BAJDA, Tomasz. A review on the application of zeolites and mesoporous silica materials in the removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs and antibiotics from water. **Materials** v. 14, n. 17 , 2021.

GÜRSES, Ahmet *et al.* **Dyes and Pigments: Their Structure and Properties.** [S.l: s.n.], 2016. 13–29 p. .9783319338927.

GUTIÉRREZ-SERPA, Adrián *et al.* Zirconium-Based Metal–Organic Framework Mixed-Matrix Membranes as Analytical Devices for the Trace Analysis of Complex Cosmetic Samples in the Assessment of Their Personal Care Product Content. **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 14, n. 3, p. 4510–4521 , 2022.

HACHEMAOUI, Mohammed *et al.* M (M: Cu, Co, Cr or Fe) nanoparticles-loaded metal-organic framework MIL-101(Cr) material by sonication process: Catalytic activity and antibacterial properties. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 323, n. [S. n], p. 111244 , 2021.

HASHEM, Elham Y. *et al.* Advanced Spectrophotometric Analysis of Sunset Yellow Dye E110 in Commercial Food Samples. **Food Analytical Methods** v. 10, n. 4, p. 865–875 , 2022.

HEO;, Do Yeon *et al.* **Metal-Organic Framework Materials for Perovskite Solar Cells.** [S.l: s.n.], 2021. 2021 v. .8228205287.

HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry** v. 34, n. 5, p. 451–465 , 1999.

HOLKAR, Chandrakant R. *et al.* A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. **Journal of Environmental Management** v. 182, p. 351–366 , 2016.

HONG, Do Young *et al.* Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. **Advanced Functional Materials** v. 19, n. 10, p. 1537–1552 , 2009.

HOU, Xueyan *et al.* Non-Noble Metal-Doped MOF-808-Zr Nanostructures with Abundant Defects for Toluene Oxidation. **ACS Applied Nano Materials** , 2023.

HU, Zhigang *et al.* Modulated hydrothermal synthesis of highly stable MOF-808(Hf) for methane storage. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering** v. 8, n. 46, p. 17042–17053 , 2020.

ISLAM, Tarekul *et al.* Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. **Springer** v.30, n [S. n], p. 9207–9242, 2023.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology - Gold Book**. [S.l: s.n.], 2014. 1–1622 p. .9783527320400.

Iupac. Reporting physisorption data for gas/solid systems reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity Special Reference . **Pure & Applied Chemistry** v. 57, n. 4, p. 603–619 , 1985a.

Iupac. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Applied Chemistry** v. 57, n. 4, p. 603–619 , 1985b.

JAMES H. ESPENSON. **Chemical kinetics and reaction mechanisms**. [S.l: s.n.], 1981. 218 p. .

JIANG, Yanxiao *et al.* One-step synthesized magnetic MIL-101(Cr) for effective extraction of triazine herbicides from rice prior to determination by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Journal of Separation Science** v. 42, n. 18, p. 2900–2908 , 2019.

JIE, Zhu *et al.* Layered by layered construction of three novel ZnCo-LDHs/g-C₃N₄ for the removal of sunset yellow by adsorption-photocatalytic process. **Environmental Science and Pollution Research** v. 30, n. 45, p. 100450–100465 , 2023.

JIN, Yonghui *et al.* Efficient adsorption of azo anionic dye Congo Red by micro-nano metal-organic framework MIL-68(Fe) and MIL-68(Fe)/chitosan composite sponge: Preparation, characterization and adsorption performance. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 252, n. 126198, p. 1–17 , 2023.

KALMUTZKI, Markus J.; DIERCKS, Christian S.; YAGHI, Omar M. Metal–Organic Frameworks for Water Harvesting from Air. **Advanced Materials** v. 30, n. 37, p. 1–26 ,

2018.

KARLA S. DE ARAÚJO *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science** v. 11, p. 387–401 , 2016.

KAUR, Ramanpreet *et al.* Metal organic framework (MOF) porous octahedral nanocrystals of Cu-BTC: Synthesis, properties and enhanced absorption properties. **Materials Research Bulletin** v. 109, n. July 2018, p. 124–133 , 2019.

LAGERGREN, Sten Yngve. **Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe.** [S.l: s.n.], 1898. 1–38 p. .

LAWSON, Harrison D.; WALTON, S. Patrick; CHAN, Christina. Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective. **ACS Applied Materials and Interfaces** v. 13, n. 6, p. 7004–7020 , 2021.

LEULESCU, Marian *et al.* Sunset Yellow: physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic orange azo-dye material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** n. 0123456789 , 2022.

LEUS, Karen *et al.* Systematic study of the chemical and hydrothermal stability of selected “stable” Metal Organic Frameworks. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 226, p. 110–116 , 2016.

LIANG, Can Zeng *et al.* Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/flocculation and nanofiltration. **Journal of Membrane Science** v. 469, p. 306–315 , 2014.

LIANG, Weibin *et al.* Tuning pore size in a zirconium-tricarboxylate metal-organic framework. **CrystEngComm** v. 16, n. 29, p. 6530–6533 , 2014.

LIN, Jian Bin *et al.* A scalable metal-organic framework as a durable physisorbent for carbon dioxide capture. **Science** v. 374, n. 6574, p. 1464–1469 , 2021.

LIU, Qin *et al.* Construction of PPSU-MoS₂/PA-MIL-101(Cr) Membrane with Highly Enhanced Permeance and Stability for Organic Solvent Nanofiltration. **Membranes** v. 12, n. 7, p. 1–14 , 2022.

LIU, Tian Fu *et al.* Topology-guided design and syntheses of highly stable mesoporous porphyrinic zirconium metal-organic frameworks with high surface area. **Journal of the American Chemical Society** v. 137, n. 1, p. 413–419 , 2015.

MALLAKPOUR, Shadpour; NIKKHOO, Elham; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. **Coordination Chemistry Reviews** v. 451, p. 214262 , 2022.

MANTASHA, I. *et al.* Two dimensional (2D) molecular frameworks for rapid and selective adsorption of hazardous aromatic dyes from aqueous phase. **Separation and Purification Technology** v. 238, n. 116413, p. 1–36 , 2020.

MAPONYA, Thabiso C. *et al.* Selective adsorption of palladium ions from wastewater by ion-imprinted MIL-101(Cr) derived from waste polyethylene terephthalate: Isotherms and kinetics. **Separation and Purification Technology** v. 307, n. 9207–9242 , p. 122767 , 2023.

MOUSAVI, Seyyed Alireza *et al.* Removal of Rhodamine B from aqueous solution by stalk corn activated carbon: adsorption and kinetic study. **Biomass Conversion and Biorefinery** v. 13, n. 9, p. 7927–7936 , 2023.

NANTHAMATHEE, Chompoonoot; DECHATIWONGSE, Pongsathorn. Kinetic and thermodynamic studies of neutral dye removal from water using zirconium metal-organic framework analogues. **Materials Chemistry and Physics** v. 258, n. 2, p. 123924 , 2021.

NEMR, Ahmed El. **Non-Conventional textile waste water treatment**. [S.l: s.n.], 2014. .6312317269.

NGUYEN, Khang M.V. *et al.* Efficiently improving the adsorption capacity of the Rhodamine B dye in a SO₃H-functionalized chromium-based metal-organic framework. **Materials Advances** v. 4, n. 12, p. 2636–2647 , 2023.

NGUYEN, Khoa D. *et al.* Defect-engineered metal-organic frameworks (MOF-808) towards the improved adsorptive removal of organic dyes and chromium (vi) species from water. **New Journal of Chemistry** v. 47, n. 13, p. 6433–6447 , 2023.

PAN, Xuelei *et al.* One-dimensional metal-organic frameworks_ Synthesis, structure and application in electrocatalysis. **Next Materials** v. 1, n. 1, p. 100010 , 2023.

PANGESTU, Aji *et al.* Green Electro-Synthesized MIL-101(Fe) and Its Aspirin Detoxification Performance Compared to MOF-808. **Journal of Inorganic and**

Organometallic Polymers and Materials v. 32, n. 5, p. 1828–1839 , 2022.

PARK, Jong Min; YOO, Dong Kyu; JHUNG, Sung Hwa. Selective CO₂ adsorption over functionalized Zr-based metal organic framework under atmospheric or lower pressure: Contribution of functional groups to adsorption. **Chemical Engineering Journal** v. 402, n. 1385–8947, p. 126254 , 2020.

PARMAR, Bhavesh *et al.* Recent advances in metal-organic frameworks as adsorbent materials for hazardous dye molecules. **Dalton Transactions** v. 50, n. 9, p. 3083–3108 , 2021.

PINAR, Pinar Talay *et al.* The first approach for the simultaneous quantification of isoproturon, carbendazim, and carbofuran at the surface of a MIL-101(Cr) metal–organic framework-based electrode. **Inorganic Chemistry Communications** v. 156, n. April , 2023.

PODDAR, Kasturi; SARKAR, Debapriya; SARKAR, Angana. Construction of bacterial consortium for efficient degradation of mixed pharmaceutical dyes. **Environmental Science and Pollution Research** v. 30, n. 10, p. 25226–25238 , 2023.

PRASAD, Shiv Shankar; AIKAT, Kaustav. Optimization of medium for decolorization of Congo red by *Enterobacter* sp. SXCR using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment** v. 52, n. 31–33, p. 6166–6174 , 2014.

PRASHANNA SUVAITHA, S.; VENKATACHALAM, K. Isotherms, Kinetics, and Thermodynamics Adsorption of Sunset Yellow, Indigo Carmine, Titan Yellow, and Orange G with Polyvinylpyrrolidone-Aminopropyl-SBA-15 Schiff Base. **Water, Air, and Soil Pollution** v. 234, n. 8, p. 1–22 , 2023.

QIAN, Qihui *et al.* MOF-Based Membranes for Gas Separations. **Chemical Reviews** v. 120, n. 16, p. 8161–8266 , 2020.

RAMANAN, Arunachalam; WHITTINGHAM, M. Stanley. How molecules turn into solids: The case of self-assembled metal-organic frameworks. **Crystal Growth and Design** v. 6, n. 11, p. 2419–2421 , 2006.

ROVINA, Kobun *et al.* Extraction and Analytical Methods for Determination of Sunset Yellow (E110)—a Review. **Food Analytical Methods** v. 10, n. 3, p. 773–787 , 2017.

ROWSELL, Jesse L.C.; YAGHI, Omar M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 73, n. 1–2, p. 3–14 , 2004.

SAGLAM, Semanur; TÜRK, Feride N.; ARSLANOĞLU, Hasan. Use and applications of metal-organic frameworks (MOF) in dye adsorption: Review. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v. 11, n. 5, p. 1–26 , 2023.

SAHOO, Tapas Ranjan; PRELOT, Benedicte. Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology. **Nanomaterials for the Detection and Removal of Wastewater Pollutants**. [S.l.]: Elsevier Inc., 2020. p. 161–222.

SAMSAMI, Shakiba *et al.* Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. **Process Safety and Environmental Protection** v. 143, p. 138–163 , 2020.

SARABADAN, Maliheh; BASHIRI, Hadis; MOUSAVI, Seyed Mahdi. Removal of crystal violet dye by an efficient and low cost adsorbent: Modeling, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. **Korean Journal of Chemical Engineering** v. 36, n. 10, p. 1575–1586 , 2019.1181401903561.

SAXENA, Megha; SHARMA, Niharika; SAXENA, Reena. Highly efficient and rapid removal of a toxic dye: Adsorption kinetics, isotherm, and mechanism studies on functionalized multiwalled carbon nanotubes. **Surfaces and Interfaces** v. 21, n. August, p. 100639 , 2020.

SCHOEDEL, Alexander; YAGHI, Omar M. Porosity in Metal – Organic Compounds. **Macrocyclic and Supramolecular Chemistry: How Izatt–Christensen Award Winners Shaped the Field**. [S.l.: s.n.], 2016. p. 200–2019.

SERBAN, Gabriel Valentin *et al.* Removal Efficiency and Adsorption Kinetics of Methyl Orange from Wastewater by Commercial Activated Carbon. **Sustainability (Switzerland)** v. 15, n. 12939, p. 2–17 , 2023.

SHADMEHR, Jafar; ZEINALI, Sedigheh; TOHIDI, Maryam. Synthesis of a chromium terephthalate metal organic framework and use as nanoporous adsorbent for removal of diazinon organophosphorus insecticide from aqueous media. **Journal of Dispersion Science and Technology** v. 40, n. 10, p. 1423–1440 , 2019.

SHAHNAWAZ KHAN, M.; KHALID, Mohd; SHAHID, M. What triggers dye adsorption by metal organic frameworks? The current perspectives. **Materials Advances** v. 1, n. 6, p. 1575–1601 , 2020.

SILVA, Irlene M.P. *et al.* Enhanced performance of a metal-organic framework analogue to MIL-101(Cr) containing amine groups for ibuprofen and nimesulide controlled release. **Inorganic Chemistry Communications** v. 70, n. [S.I], p. 47–50 , 2016.

SU, Honghao *et al.* Room-temperature aqueous synthesis of MOF-808(Zr) for selective adsorption of dye mixtures. **Separation and Purification Technology** v. 333, n. 1383–5866, p. 125957 , 2024.

SZPISJÁK-GULYÁS, N. *et al.* Methods for experimental design, central composite design and the Box–Behnken design, to optimise operational parameters: A review. **Acta Alimentaria** v. 52, n. 4, p. 521–537 , 2023.

THOMMES, Matthias *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry** v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069 , 2015.

TKACZYK, Angelika; MITROWSKA, Kamila; POSYNIAK, Andrzej. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment** v. 717, n. 1–19, p. 137222 , 2020.

UGWU, E. I.; OTHMANI, A.; NNAJI, C. C. A review on zeolites as cost-effective adsorbents for removal of heavy metals from aqueous environment. **International Journal of Environmental Science and Technology** v. 19, n. 8, p. 8061–8084 , 2022.

VAN DE VOORDE, Ben *et al.* Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase. **Chemical Society Reviews** v. 43, n. 16, p. 5766–5788 , 2014.

VARDHAN, Harsh; YUSUBOV, Mehman; VERPOORT, Francis. Self-assembled Metal-organic polyhedra: An overview of various applications. **Coordination Chemistry Reviews** v. 306, p. 171–194 , 2015.

WANG, Ruimeng *et al.* Engineering pH-switchable UiO-66 via in-situ amino acid doping for highly selective adsorption of anionic dyes. **Chemical Engineering Journal** v. 395, n. January, p. 124958 , 2020.

WANG, Xiaoxuan; JIANG, Jinming; GAO, Weijun. Reviewing textile wastewater produced by industries: characteristics, environmental impacts, and treatment strategies. **Water Science and Technology** v. 85, n. 7, p. 2076–2096 , 2022.

WARING, David R.; HALLAS, Geoffrey. **The Chemistry and application of dyes.** [S.I:

s.n.], 1990. 414 p. .9781468477177.

XU, Jiong *et al.* Optimized synthesis of Zr(IV) metal organic frameworks (MOFs-808) for efficient hydrogen storage. **New Journal of Chemistry** v. 43, n. 10, p. 4092–4099, 2019.

YADAV, Balram Singh; DASGUPTA, Sudip. Effect of time, pH, and temperature on kinetics for adsorption of methyl orange dye into the modified nitrate intercalated MgAl LDH adsorbent. **Inorganic Chemistry Communications** v. 137, n. [S. n], p. 109203, 2022..

YADAV, Shailendra *et al.* A brief review on natural dyes, pigments: Recent advances and future perspectives. **Results in Chemistry** v. 5, n. December 2022, p. 100733, 2023.

YAGUB, Mustafa T. *et al.* Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science** v. 209, p. 172–184, 2014.

YANG, Li *et al.* Synergistic removal of mixed methyl orange/sunset yellow solution by the graded ZnCrNi-LDHs porous material. **Arabian Journal of Chemistry** v. 16, n. 10, p. 105163, 2023.

YUAN, Shuai *et al.* Stability Trend of Metal-Organic Frameworks with Heterometal-Modified Hexanuclear Zr Building Units. **Journal of Physical Chemistry C**, 2019.

YUSUF, Vadia Fozia; MALEK, Naved I.; KAILASA, Suresh Kumar. Review on Metal-Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. **ACS Omega** v. 7, n. 49, p. 44507–44531, 2022.

YUSUFF, Adeyinka Sikiru; POPOOLA, Lekan Taofeek; BABATUNDE, Esther Olubunmi. Adsorption of cadmium ion from aqueous solutions by copper-based metal organic framework: equilibrium modeling and kinetic studies. **Applied Water Science** v. 9, n. 4, p. 1–11, 2019.

ZHANG, Qi; CUI, Yuanjing; QIAN, Guodong. Goal-directed design of metal-organic frameworks for liquid-phase adsorption and separation. **Coordination Chemistry Reviews** v. 378, p. 310–332, 2019.

ZHANG, Yuanyuan *et al.* Challenges and recent advances in MOF-polymer composite membranes for gas separation. **Inorganic Chemistry Frontiers** v. 3, n. 7, p. 896–909, 2016.

ZHAO, Danxia; CAI, Chun. Cerium-based UiO-66 metal-organic framework for synergistic

dye adsorption and photodegradation: A discussion of the mechanism. **Dyes and Pigments** v. 185, n. 108957, p. 1–8 , 2021.

ZHAO, Huizhong *et al.* Synthesis of MIL-101(Cr) and its water adsorption performance. **Microporous and Mesoporous Materials** v. 297, n. November 2019, p. 110044 , 2020.

ZOU, Minmin; DONG, Ming; ZHAO, Tian. Advances in Metal-Organic Frameworks MIL-101 (Cr). **International Journal of Molecular Sciences** v. 101, n. 23, p. 1–32 , 2022.

13 APÊNDICE A – Detalhamento das sínteses realizadas com o ligante H₂OBA

Uma segunda parte deste trabalho envolveu a síntese de produtos inéditos envolvendo o ligante 4,4' oxibis (ácido benzóico) (H₂OBA). As sínteses realizadas durante o trabalho estão descritas de forma resumidas das **Tabelas A1, A2 e A3**

Tabela A1 – Síntese via mistura lenta utilizando o ligante H₂OBA utilizando como solventes H₂O/DMF na proporção 1:1

CÓDIGO	METAL	Proporção metal/ligante	Produto cristalino?
TAL1	CoCl ₃	1:1	Não
TAL2	FeNO ₃	1:1	Não
TAL3	MnCl ₂ .4H ₂ O	1:1	Não
TAL4	ZnCl ₂	1:1	Não
TAL6	ZnSO ₄ .7H ₂ O	1:1	Não
TAL7*	CoAc ₂ .4H ₂ O	1:1	Não
TAL8*	MnAc ₂ .4H ₂ O	1:1	Não
TAL9	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	Não
TAL10*	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	1:1	Não
TAL11	CoCl ₂ .6H ₂ O	1:1	Não
TAL12	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	Não
TAL13*	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	Não
TAL14*	ZnAc ₂ .4H ₂ O	1:1	Não

Fonte: Elaborada pela autora (2024). LEGENDA: * Formação de solução turva com precipitado simultaneamente ao se adicionar o metal à solução do ligante.

Tabela A2 - Síntese via solvotérmica utilizando o ligante H₂OBA

CÓDIGO	METAL	PROPORÇÃO METAL/LIGAN TE	SOLVENTE S	CONDIÇÃO EXPERIMENTAL	RESULTADO
TAL15 (1)	ZnSO ₄ .7H ₂ O	1:1	DMF/MeOH 5:3	130 °C, 48 h	Produto policristalino
TAL16 (2)	CoSO ₄ .7H ₂ O		DMF/MeOH 10:3	130 °C, 48 h	Sim
TAL17 (3)	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	1:1	DMF (30mL)	130 °C, 48 h	Não
TAL18 (4)	CoAc ₂ .4H ₂ O	1:1	H ₂ O 30 mL	150 °C, 24 h	Não
TAL19	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	1:1	MeOH 10 mL	120 °C, 24 h	Formação de mistura
TAL 20 (5)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	MeOH/DMF 1:2	Rampa descrita na referência.	Formação de solução gelatinosa
TAL 21 (5)	Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	MeOH/DMF 1:2	Rampa descrita na referência.	Formação de solução gelatinosa
TAL 22	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O O	1:1	DMF/MeOH 10:3	130 °C, 48 h	Formação de produto oleoso
TAL 31 (6)	CoSO ₄ .7H ₂ O	1:1	H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação por 5min	120 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 32 (6)	MnCl ₂ .4H ₂ O	1:1	H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação por 5min	120 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 33 (6)	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	1:1	H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação	120 °C, 48 h	Solução límpida

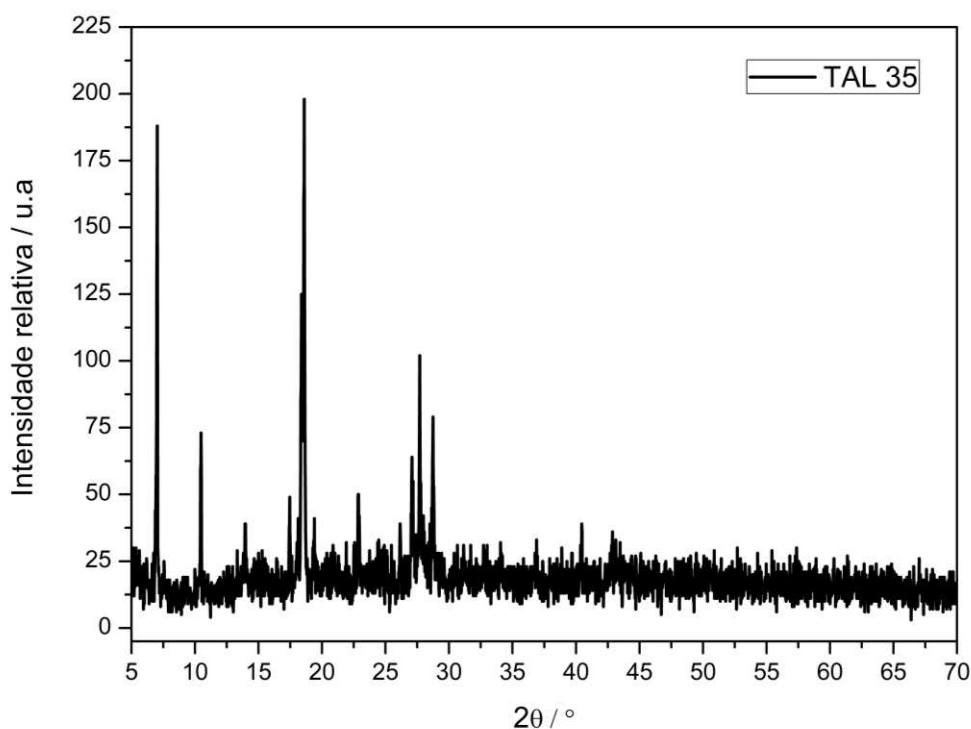
TAL 34 (6)	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1:1	por 5min H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação por 5min	120 °C, 48 h	Formação de pó
TAL 35 (6)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:1	H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação por 5min	120 °C, 48 h	Formação de cristais instáveis ao ambiente
TAL 36 (6)	$\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:1	H ₂ O: (DMF:HAc) 20:(2:0,7) + sonicação por 5min	120 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 38 (6)	$\text{ZnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	DMF/HAc 5:2 + sonicação por 5min	130 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 39 (6)	$\text{CoAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 40 (6)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	5:2	130 °C, 48 h	Produto Gelatinoso
TAL 41 (6)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	+ sonicação por 5min	130 °C, 48 h	Produto Gelatinoso
TAL 42 (6)	$\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 48 h	Solução límpida
TAL 43	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1:2	DMF/HAc 5:1,2	120°C 7d	Formação de um bloco grande de cristais
TAL 44	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1:2	DMF/HAc 5:1,2	120°C 7d	Formação de cristais pequenos

TAL 45	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:2	DMF/HAc 5:1,2	120°C 7d	Formação de produto policristalino
TAL 46	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:2	DMF/HAc 5:1,2	120°C 7d	Solução limpida
TAL 47	ZnCl_2	1:2	DMF/HAc 5:1,2	120°C 7d	Formação de UM cristal
DU09 (7)	ZrCl_4	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 48 h	Produto gelatinoso
DU10 (7)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 48 h	Produto gelatinoso
DU29 (8)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	DMF/HAc 5:1,2	130 °C, 72 h	Formação de pó
DU30 (8)	ZrOCl_2	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 72 h	Formação de pó
DU31 (8)	ZrCl_4	1:1,5	5:1,2	130 °C, 72 h	Formação de pó
DU32 (8)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 72 h	Formação de pó
DU33 (8)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1:1,5	5:1,2	130 °C, 72 h	Formação de pó
DU34 (8)	$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$	1:1,5	DMF/HAc	130 °C, 72 h	Formação de pó

Fonte: Elaborada pela autora (2024). *Legenda: Ac: Acetato*

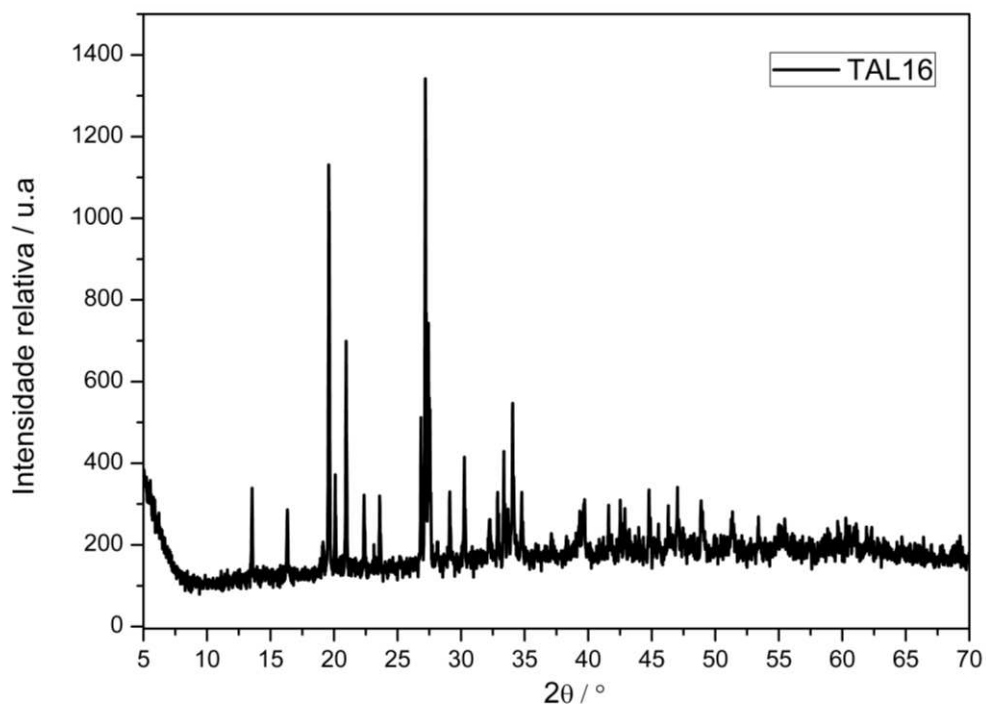
A **Figura X1** mostra a difração por policristais obtida para a síntese de código TAL35, em que foram obtidos cristais de coloração rosa. Entretanto os cristais demonstraram instabilidade ao ar ao perderem as suas características cristalinas, como por exemplo o brilho ao serem expostos ao ambiente. No difratograma ainda pode-se observar picos referentes aos planos cristalográficos da estrutura cristalina.

Figura 68- Difratograma do produto obtido a partir da síntese TAL35



Fonte: Elaborada pela autora (2024).

Jáa **Figura X2** mostra a difração por policristais obtida para a síntese de código TAL16, produto mais promissor obtido neste trabalho. Entretanto, devido a qualidade baixa do cristal bem como a pouca quantidade obtida, a difração por monocristal bem como outras caracterizações não puderam ser realizadas.

Figura 69 - Difratoograma do produto obtido a partir da síntese TAL35

Fonte: Elaborada pela autora (2024).

A **Tabela A3** refere-se às sínteses utilizando a metodologia de difusão em camadas, onde a camada 1 é referente à mistura do ligante com DMF (1 mL), a camada intermediária é uma mistura de solventes DMF (1,5 mL) e ETOH (0,5 mL) e a terceira camada refere-se à mistura de metal EtOH (1 mL). A proporção metal ligante foi 1:1.

Tabela A3 - Síntese via difusão utilizando o ligante H₂OBA.

CÓDIGO	METAL	RESULTADO
DU01	CoCl ₂ .6H ₂ O	Solução Límpida
DU02	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU03	MnCl ₂ .4H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU05	ZnSO ₄ .7H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU06	CoAc ₂ .4H ₂ O	Solução límpida
DU06	MnAc ₂ .4H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU07	ZnAc ₂ .4H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU11	CoAc ₂ .4H ₂ O	Indícios de degradação
DU12	CoCl ₂ .6H ₂ O	Solução límpida
DU13	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Solução límpida
DU14	CoSO ₄ .7H ₂ O	Solução límpida
DU16	MnCl ₂ .4H ₂ O	Solução límpida
DU17	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU18	MnSO ₄ .H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU19	CuAc ₂ .4H ₂ O	Formação de cristais pequenos
DU20	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Formação de cristais pequenos
DU21	CUSO ₄ .5H ₂ O	Formação de cristais pequenos
DU22	ZnAc ₂ .4H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU23	CuCl ₂	Solução límpida
DU24	ZnCl ₂	Formação de cristais do ligante
DU25	Zn(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU26	MgCl ₂ .6H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU27	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Formação de cristais do ligante
DU28	Mg(NO ₃) ₂	Formação de cristais do ligante

Fonte: Elaborada pela autora (2024).