



Avaliação da área superficial da Ni-IRMOF-74-III e seu uso para adsorção de corante em meio aquoso

Leonardo Almeida (PG)^{1*}, Bruno Dival (PG)¹, Victor C. Sousa (G)¹, João A. de O. Neto (PG)², Ingrid F Silva (PQ)¹, Carlos B. Pinheiro (PQ)², Willian X. C. Oliveira (PQ)¹.

almeidamatosleo@ufmg.br; wxcoliveira@ufmg.br;

¹Departamento de Química, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG.

²Departamento de Física, UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, MG.

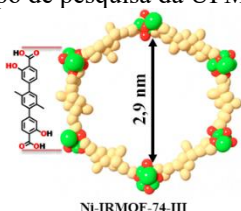
RESUMO

RESUMO: Este trabalho avaliou a área superficial rede metalorgânica inédita de níquel **Ni-IRMOF-74-III** e o uso dela para a remoção do corante azul de metileno (MB⁺) de soluções aquosas. Esta MOF apresentou poros elevados, de ~30 Å de diâmetro e a análise de BET revelou que esta tinha área superficial de 969 m² g⁻¹ com micro poros de tamanho médio de 34 Å, coerentes com a estrutura cristalina obtida por difração de raios X. Os resultados indicaram uma adsorção extremamente rápida, com remoção de 85% do corante em 20 minutos, atribuída às fortes interações entre a **Ni-IRMOF-74-III** e o MB⁺. Testes de saturação confirmaram que, apesar da alta velocidade, a eficiência de remoção diminuiu com o aumento da concentração inicial do corante, devido à limitação dos sítios ativos do material.

Palavras-chave: Metal-Organic Frameworks, Redes Metalorgânicas, Adsorção, Corantes.

Introdução

Uma das indústrias que mais consomem água e poluem os corpos hídricos, a indústria têxtil utiliza corantes artificiais, que são extremamente tóxicos e carcinogênicos, nocivos ao ser humano e danosos aos ecossistemas naturais, especialmente aquático.¹⁻³ Dentre os métodos mais eficientes para remoção destes materiais prejudiciais das águas, tem-se a adsorção.¹⁻³ Materiais adsorventes ideais devem possuir grande área superficial, alta seletividade, estabilidade estrutural, porosidade e alto número de sítios ativos², características que são atendidas muito bem por redes metalorgânicas – MOFs (do inglês *Metal-Organic Framework*).^{1,2,4} Estas são polímeros de coordenação com vazios em potencial e, quando o conector é o ácido 2,5-dihidroxitereftálico (DHT), produz-se a MOF-74, que possui poro hexagonal.⁵ A fim de aumentar o potencial de adsorção, usa-se ligantes estendidos derivados do DHT, chamado **LINKER-III** (Figura 1), gerando-se redes com poros de diâmetro ampliado, mantendo-se a topologia hexagonal⁵, chamadas de IRMOF-74, sendo então denominadas isoreticulares à MOF-74.⁵ Neste trabalho foi explorada a adsorção do azul de metileno (MB⁺), um corante amplamente utilizado pela indústria têxtil com ação antibiótica.¹ Como adsorvente foi utilizada a IRMOF-74 derivada do **LINKER-III** e níquel(II) - **Ni-IRMOF-74-III**, preparada pela primeira vez pelo grupo de pesquisa da UFMG.⁶



Ni-IRMOF-74-III

Figura 1: Estrutura molecular **LINKER-III** e estrutura hexagonal do poro da **Ni-IRMOF-74-III** com o diâmetro do poro evidenciado.

Experimental

Análise de Área Superficial e Tamanho Médio de Poros.

Os experimentos de adsorção foram realizados com 5 mg da **Ni-IRMOF-74-III** e 10,00 mL da solução do corante MB⁺ com concentração de 10 ppm. Para determinar cinética de adsorção foi avaliada a adsorção da solução resultante em espectrofotômetro UV-vis (em 663 nm) da solução em 0, 20, 40, 60 e 1440 minutos. A concentração de corante restante foi calculada usando a lei de Lambert-Beer. A percentagem de remoção de MB⁺ da solução pode ser calculada com a equação (1)³:

$$\%Rem = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad (1)$$

Com C_0 e C_e a concentração inicial e a concentração em equilíbrio do corante (mg L⁻¹).

Teste de Saturação de Adsorção de Azul de Metileno

Os experimentos de saturação foram realizados com 5 mg da **Ni-IRMOF-74-III** e 10,00 mL das soluções do corante MB⁺ com diferentes concentrações. Foram avaliadas soluções nas concentrações: 5, 10, 15, 20, 25, 30 e 50 ppm. O tempo de adsorção foi fixado em 30 min. Após este tempo a **Ni-IRMOF-74-III** foi removida e a solução avaliada em espectrofotômetro UV-vis (a 663 nm). A concentração de corante restante foi calculada usando a lei de Lambert-Beer.

Resultados e Discussão

A isoterma de adsorção de N₂ (figura 2) mostrou um processo de



adsorção e dessorção sem histerese, o que sugeriu densidade de defeitos pequena na **Ni-IRMOF-74-III**. Esta revelou que o material sintetizado tinha área superficial de $962 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, valor baixo em comparação com demais MOFs⁷, o que justificou a rápida adsorção. A análise dos poros revelou que o material era microporoso com diâmetro médio dos poros de 34 Å, coerente com o calculado pela sua estrutura cristalina, que era de 29 Å. Isto revelou que a maior porção dos poros eram os poros unidimensionais observados na estrutura cristalina e não os defeitos dos cristallitos ou resultado proveniente de N_2 adsorvido na superfície.

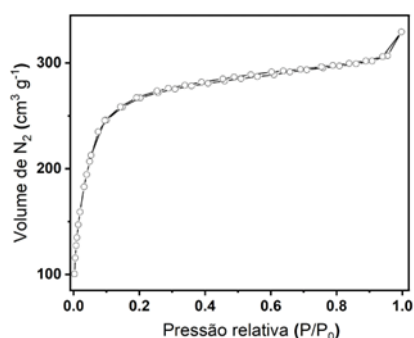


Figura 2 – Isoterma de adsorção de N_2 pela **Ni-IRMOF-74-III**.

Os dados de remoção de MB^+ (figura 3) revelaram uma alta adsorção do corante pela **Ni-IRMOF-74-III**, que em 20 minutos adsorveu cerca 85% dele e após apenas 1 h indicou tendência de estabilização com remoção acima de 90%. Estudos indicam que a presença de grupos com oxigênios nos poros de MOFs, o que ocorre também na **Ni-IRMOF-74-III**, possuem maior atração por espécies que são mais polarizáveis, sendo capazes de promover adsorção corantes por meio de interações moleculares fracas como interação eletrostática, ligação de hidrogênio e interação de van der Waals.² A alta velocidade de adsorção do MB^+ pode ser justificada pelas interações que ocorrem com os diferentes átomos de oxigênio (carboxílico e fenolato, além de águas coordenação) presentes na MOF.

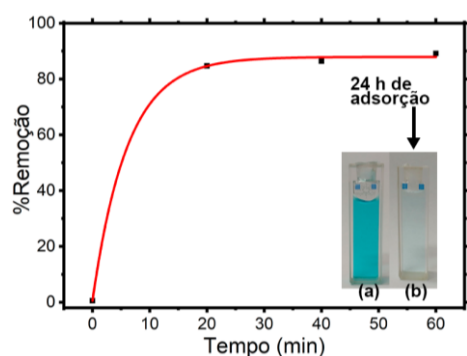


Figura 3: Evolução temporal da remoção de MB^+ na presença de **Ni-IRMOF-74-III**. Curva em vermelho apenas guia para tendência. Inserido no gráfico estão as fotografias das soluções inicial (a) e após 24 h (b) na presença da **Ni-IRMOF-74-III**.

Variando-se a concentração da solução de MB^+ , observou-se a concentração resultante, após remoção, na forma de uma curva crescente (figura 4), que tinha um comportamento linear em concentrações mais baixas. Este comportamento fugiu à tendência acima de 25-30 ppm. Isso demonstrou que, quanto maior a concentração da solução de MB^+ , menor a eficiência adsorção do material pela **Ni-IRMOF-74-III**. Isto indicou que em concentrações baixas a MOF tinha muitos sítios disponíveis para a adsorção.

No entanto, mesmo que a percentagem de adsorção fosse alta, a quantidade total adsorvida ainda foi baixa devido a baixa concentração inicial. Já em concentrações iniciais mais altas ocorreu a limitação de sítios ativos, isto é, a quantidade de moléculas de azul de metileno em solução excedeu a capacidade dos sítios ativos disponíveis na MOF, consequentemente deixando uma proporção maior de azul de metileno remanescente na solução.

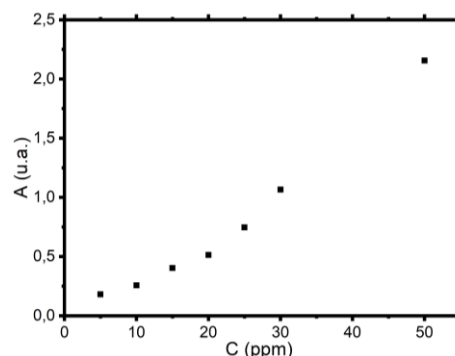


Figura 4: Evolução da absorvância de soluções aquosas de MB^+ em diferentes concentrações após 30 min na presença de **Ni-IRMOF-74-III**.

Conclusões e Perspectivas

A **Ni-IRMOF-74-III** mostrou-se um material microporoso, com elevada área superficial e grande parte dos poros disponíveis para a adsorção eram os poros da própria estrutura cristalina. Os testes de adsorção MB^+ mostraram grande atração deste corante pela **Ni-IRMOF-74-III**, com velocidade de remoção em solução atingindo mais de 90% em apenas 1 h. Avaliando-se a capacidade de adsorção em função da concentração deste corante, na curva de saturação observou-se claramente que a **Ni-IRMOF-74-III** apresentou um número limitado de sítios ativos para a adsorção, pois à medida que a concentração inicial de MB^+ aumentava, a eficiência percentual de remoção da MOF diminuía. Futuramente, espera-se determinar a capacidade máxima de adsorção de corante (Q_{max}) da **Ni-IRMOF-74-III** através do ajuste das isotermas, bem como realizar testes de reusabilidade. Também serão realizados testes com corantes aniônicos e neutros associados ao MB^+ para avaliar a especificidade de adsorção por essa MOF.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq (420443/2018-5), CAPES e FAPEMIG (APQ-05311-23 e APQ-01948-22) pelas bolsas de estudo e apoio financeiro, ao LabCri por viabilizar a análise de difração de raios X de mono e policristais e ao NEPs-DQ pelas demais caracterizações.

Referências

- LELLIS, B. et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnology Research and Innovation*, v. 3, n. 2, p. 275–290, jul. 2019.
- XIONG, Y. et al. Dye adsorption performance of an anionic Cd^{2+} MOF materials based on semi-rigid hexacarboxylic acid. *CrystEngComm*, v. 26, n. 34, p. 4579–4591, 2024.
- CUNHA, T. et al. Multifunctional Nb–Cu nanostructured materials as potential adsorbents and oxidation catalysts for real wastewater decontamination. *New Journal of Chemistry*, v. 43, n. 23, p. 9134–9144, 2019.
- YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework. *Nature*, v. 378, n. 6558, p. 703–706, 1995.
- DENG, H. et al. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science*, v. 336, n. 6084, p. 1018–1023, 2012.
- DIVAL, Bruno. Nova Rota de Síntese de um Ligante Dicarboxílico para a Obtenção de Redes Metalorgânicas Inéditas com Poros de Dimensões Elevadas. Belo Horizonte, MG: Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, 2025.
- FURUKAWA, H. et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science*, v. 329, n. 5990, p. 424–428, 2010.