# UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA DEPARTAMENTO DE ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

Lucas Bitencourt Theodoroviez

O papel da funcionalização de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) para a melhoria da eficiência e seletividade de adsorção de metais pesados

> ARARAQUARA 2021

Lucas Bitencourt Theodoroviez

# O papel da funcionalização de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) para a melhoria da eficiência e seletividade de adsorção de metais pesados

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Regina C. G. Frem

Araraquara 2021

#### LUCAS BITENCOURT THEODOROVIEZ

# O papel da funcionalização de MOFs (*Metal-Organic Frameworks*) para a melhoria da eficiência e seletividade de adsorção de metais pesados

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título em Bacharel em Química.

Data de Aprovação: Araraquara, 02 de março de 2021:

#### BANCA EXAMINADORA:

hours.

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro Instituto de Química – UNESP Araraquara

Prof. Dr. Leandro Martins Instituto de Química – UNESP Araraquara

Profa. Dra. Regina C. G. Frem Instituto de Química – UNESP Araraquara

Dedico este trabalho a minha família e a todos os meus amigos, que, eventualmente, também se tornaram parte dessa.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, por todo suporte, apoio e confiança que sempre depositaram em mim. Sou muito grato por tudo o que vocês fazem e fizeram por mim, amo vocês eternamente.

Em segundo lugar, agradeço ao grupo de pesquisa *Applied MOFs*, como um todo, pois sempre demonstrou muito carinho e respeito por mim. Em especial, obviamente, agradeço a minha orientadora, conselheira e amiga, Profa. Dra. Regina C. G. Frem, por todo o apoio e carinho desprendido, com você aprendi como um verdadeiro professor e profissional devem ser, e a senhora será para sempre o espelho da pessoa que quero me tornar! Te amo! Gostaria de deixar registrado, também, o meu grandessíssimo obrigado ao Guilherme Arroyos, que me trouxe ao mundo da pesquisa e que foi sempre muito paciente comigo, me instigando a sempre querer o meu melhor e me ensinando grande parte do que sei hoje; além de tudo, se tornou um grande amigo que quero levar para toda a minha vida. Agradeço também à Caroline Moraes por sempre demonstrar confiar no meu potencial e me encorajar nos momentos em que mais precisei.

Agradeço, sem sombra de dúvidas, a cidade Araraquara, que me fez crescer e me tornar quem sempre sonhei ser, além de ter me proporcionado momentos de extrema alegria, e, também, de paz. Nesse contexto, deixo meu obrigado a todos que aqui conheci e fizeram parte da minha vida em algum momento, em especial a todos aqueles cujo se tornaram meus amigos e que eu cultivo amor todo dia. Obrigado aos novos e velhos amigos, que me ensinaram que não existe alcateia de um homem só, e que quando a noite chega, os lobos fazem a festa. Obrigado por sorrirem, rirem e uivarem juntos comigo, nos melhores e nos piores momentos.

Agradeço às agências de fomento CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro.

E por fim, e não menos importante, agradeço ao Instituto de Química e a todos os seus funcionários, por todo o apoio fornecido. Além de, deixar aqui, um grande obrigado para todos aqueles que me influenciaram a me tornar a pessoa que sou hoje; professores, vocês estarão sempre em minhas memórias.

"Normality is a paved road: It's comfortable to walk, but no flowers grow on it." (Vincent Van Gogh)

#### RESUMO

Os metais pesados são um dos principais contaminantes de água e solo no Brasil, gerando, assim, grande impacto no cenário macro ecológico e econômico. Atualmente, as formas de extração desses metais incluem equipamentos complexos que necessitam de grande utilização de energia e gastos com manutenção. Nesse cenário, há a possibilidade alternativa de usar matrizes porosas para a adsorção desses elementos, o que pode levar à diminuição dos custos do processo, garantindo, também, uma maneira emergencial de contenção desses resíduos tóxicos. Sob essa perspectiva, esse trabalho pretende sintetizar, funcionalizar e investigar a potencialidade de aplicação de uma nova classe de materiais porosos inorgânicos na adsorção de íons metálicos tóxicos. Trata-se das Redes Metalorgânicas ou MOFs (Metal-Organic Frameworks). Esses materiais podem apresentar alta estabilidade a mudanças de pH e temperatura, além de possuírem alta cristalinidade e elevada área específica (podendo em alguns sistemas alcançar valores de até 10.000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). Esses materiais são, ainda, passivos a funcionalização química, ou seja, a incorporação de grupos funcionais em seus poros ou na sua superfície, podendo, portanto, melhorar substancialmente alguma propriedade. Dentro desse contexto, o material de partida escolhido foi a **MOF-808**, construída a partir da interação covalente entre íons zircônio(IV) e o ligante ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), principalmente por sua excelente estabilidade química. O trabalho prosseguiu no sentido de funcionalizar essa matriz porosa, utilizando os agentes de funcionalização EDTA e L-cisteína, dando origem à formação dos materiais MOF-808-EDTA e MOF-808-Cys, respectivamente. Por terem alta afinidade com metais pesados, esses grupos funcionalizantes conduziram à formação com sucesso de matrizes porosas com grande potencialidade de captura de pelos íons objetos desse estudo: os íons Hg(II), Pb(II) e Cd(II). A remoção desses íons de soluções aquosas pelas MOFs alcançou em alguns casos valores tão altos quanto 99% e para o material MOF-808-Cys, uma significativa seletividade para o íon mercúrio(II). Os resultados obtidos nesse trabalho revelaram a eficiência de materiais baseados em MOFs funcionalizadas para adsorção de metais pesados e a grande potencialidade para uso em biorremediação.

Palavras-chave: MOFs. Metais pesados. Materiais porosos. Meio-Ambiente.

#### ABSTRACT

Heavy metals are one of the main contaminants of water and soil in Brazil, thus generating a great impact on the macro ecological and economic scenario. Currently, the forms of metal extraction include equipment that complement high energy usage and maintenance costs. In this scenario, there is an alternative possibility of using porous matrices for the adsorption of these elements, which can lead to a decrease in process costs, also guaranteeing an emergency way to contain these toxic elements. From this perspective, this work aims to synthesize, functionalize and investigate the potential application of a new class of porous inorganic materials in the adsorption of toxic metal ions. These are known as MOFs (Metal-Organic Frameworks). These materials can present high stability to changes in pH and temperature, in addition to having high crystallinity and specific high area (in some systems they can reach values of up to 10,000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). These materials are also passive to chemical functionalization, that is, an incorporation of groups in their pores or on the surface, and can therefore improve some property. Within this context, the starting material chosen was MOF-808, synthesized from the covalent interaction between zirconium(IV) ions and the 1,3,5-benzene tricarboxylic acid (BTC) ligand, mainly for its excellent chemical stability. The work continued in order to functionalize this porous matrix, using the functionalizing agents EDTA and L-cysteine, giving rise to the formation of the materials **MOF-808-EDTA** and **MOF-808-Cys**, respectively. Because they are highly reactive with heavy metals, these functional groups lead to the successful formation of porous matrices with great affinity for the ions that are the object of this study: the Hg(II), Pb(II) and Cd(II) ions. The removal of these ions from aqueous solutions by MOFs have in some cases reached values as high as 99% and for the material MOF-808-Cys, a selectivity for the mercury (II) ion. The results obtained in this work revealed an efficiency of materials based on functionalized MOFs for adsorption of heavy metals and the great potential for use in bioremediation.

Keywords: MOFs. Heavy metals. Porous materials. Environment.

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1.	Metais	considerados	pesados	através	de	estudos
multi/inte	rdiscip	linares					21
Figura 2 ao organ	. Com	paração er	ntre metais funda	mentais e me	etais essend	vialment	te tóxicos 22
Figura 3	. Cela	unitária da	MOF-5, [Zn4O(B	DC)3] (BDC	= 1,4-benze	nodica	rboxilato).
Tetraedro átomos c	os azu le C	is = íons Z	2n2+; esferas veri	melhas = áto	mos de O;	esferas	pretas = 25
Figura 4	. (a) tro	oca de HCC	OOH por EDTA de	entro da estru	tura da <b>MO</b>	<b>F-808</b> ; (	(b) EDTA,
que agor para íons	a faz p s de m	oarte da est etais pesad	rutura da <b>MOF-80</b> os	<b>)8-EDTA</b> , ser	vindo como	agente	e quelante 28
Figura 5 (BTC)	. Estru	tura moleci	ular do Ácido trime	ésico ou ácido	o 1,3,5-benz	zenotric	arbolíxico 31
Figura 6 Figura 7	. Estru . Estru	tura molecu tura molecu	ılar do Ácido etileı ılar da L-cisteína	nodiaminotetr	acético (ED	TA)	32 34
Figura 8	. MOF	-808 logo a	pós secagem				
<b>Figura 9</b> da MOF	. Espe funcioi	ctros vibrac nalizada (er	cionais na região m vermelho) e do	do infraverme Na₂EDTA	elho da <b>MO</b> F	<b>808</b> (€	em preto), 39
Figura 1 (à direita	<b>0.</b> Esp ) a fun	ectros de e cionalizaçã	energia dispersiva o com EDTA	a da <b>MOF-80</b> 8	<b>8</b> antes (à e	squerd	a) e após 40
Figura 1	1. Im	agens ME	/ da <b>MOF-808</b> a	antes (à esq	uerda) e ap	oós (à	direita) a
funcional	lização	com EDTA	۹				40
Figura 1	<b>2.</b> Esp	ectro FTIR	da L-cisteína, da	MOF-808 e c	las metodol	ogias I,	II, III e IV
de funcio	onaliza	ção, respec	tivamente				41
Figura 1 (à direita	<b>3.</b> Esp ) a fun	ectros de e cionalizaçã	energia dispersiva o com L-cisteína.	a da <b>MOF-80</b> 8	8 antes (à e	squerd	a) e após 42
Figura 1	1 <b>4.</b> Ima	agens ME	/ da <b>MOF-808</b> a	antes (à esq	uerda) e ar	oós (à	direita) a
funcional	lização	com L-cist	eína				43

<b>Figura 15.</b> Adsorção de metais pesados pela <b>MOF-808</b> em função do tempo, usando a concentração inicial de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> 46
<b>Figura 16.</b> Adsorção de metais pesados pela <b>MOF-808-EDTA</b> em função do tempo, usando a concentração inicial de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> 48
<b>Figura 17.</b> Cinética de adsorção de metais pesados pela <b>MOF-808-Cys</b> , usando a concentração inicial de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> 51
Figura 18. Eficiência de remoção de metais pesados pelos adsorventes MOF-808- Cys (em vermelho), MOF-808-EDTA (em roxo) e MOF-808 (em cinza)52
Figura 19. Imagem MEV da MOF-808 após adsorção de íons Cd(II)54
Figura 20. Imagens MEV da MOF-808 após adsorção de íons Hg(II)54
Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808 após adsorção de íons Pb(II)
Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Cd(II)
Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Hg(II)
Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Pb(II)
Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Cd(II)
Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Pb(II)
Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Hg(II)
<b>Figura 28.</b> Espectros de energia dispersiva da <b>MOF-808</b> após adsorção dos íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II), respectivamente

Figura 29. Espectros de energia dispersiva da MOF-808-EDTA após adsorção de
Cd(II), Hg(II) e Pb(II), respectivamente
Figura 30. Espectros de energia dispersiva da MOF-808-Cys após adsorção de
Cd(II), Hg(II) e Pb(II), respectivamente60
Figura 31. Espectros vibracionais na região do infravermelho da MOF-808 pura e
após adsorção de Pb(II), Hg(II) e Cd(II)61
Figura 32. Espectros vibracionais na região do infravermelho da MOF-808-EDTA
após adsorção de Pb(II), Hg(II) e Cd(II)62
Figura 33. Espectros vibracionais na região do infravermelho da MOF-808-Cys após adsorção de Pb(II), Hg(II) e Cd(II)63

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora
de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , utilizando 10 mg de MOF-808 e tempos de contato (12-240
h)45
Tabela 2. Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora
de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , utilizando 10 mg de MOF-808-EDTA e tempos de contato entre (12-
240h)47
Tabela 3. Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora
de 0,1 mol.L <sup>-1</sup> , utilizando 10 mg de <b>MOF-808-Cys</b> e diferentes tempos de contato (12-
240 h)50

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ONU	Organização das Nações Unidas
OMS	Organização Mundial da Saúde
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
ATSDR	Hazardous Substances of the Agency of the Toxic Substances and Disease Registry
IDH	Índice de Desenvolvimento Humano
MOFs	Metal-Organic Frameworks
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Transformada de Fourier na região do Infravermelho)
DRX	Difração de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
EDTA	ácido etilenodiaminotretracético
MOF-808-EDTA	MOF-808 funcionalizada com EDTA
Cys	Cisteína
MOF-808-Cys	MOF-808 funcionalizada com L-cisteína
PMMA	Polimetilmetacrilato

# SUMÁRIO

1. IN	TRODUÇÃO	18
1.1	Metais Pesados	18
1.1.1	Impacto no Brasil	21
1.2	Polímeros de Coordenação	23
1.3	Síntese e caracterização de MOFs	24
1.4	MOFs para separação e extração de íons	25
1.5	Funcionalização de MOFs	27
2. O	BJETIVOS	29
2.1	Objetivos específicos	29
3. M	ETODOLOGIA	30
3.1	Síntese da MOF-808	30
3.2	Funcionalização da MOF-808 com EDTA	31
3.3	Funcionalização da MOF-808 com L-cisteína	32
3.4	Preparo de soluções estoques dos íons metálicos	33
3.5	Caracterização do material	34
3.6	Avaliação da capacidade de adsorção dos metais pesados pelas MOF	34
3.7	Estudo de quantificação dos metais pesados	35
4. RI	ESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1	Síntese da MOF-808	36
4.2	Funcionalização da MOF-808 com EDTA	37
4.3	Funcionalização da MOF-808 com L-cisteína	40
4.4	Adsorção de metais pesados pelos materiais porosos	42
4.4.2.′	Microscopia Eletrônica de Varredura	53
4.4.2.2	2 Espectroscopia por energia dispersiva	57

4.4.2.3	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho	59
5. CO	NCLUSÃO	63
5.1	PERSPECTIVAS	64
REFER	ÊNCIAS	66

# 1. INTRODUÇÃO

A água potável é de suma necessidade para toda a biota no planeta. Assim, a ONU criou a Declaração Universal dos Direitos da Água, em 1992, e instituiu que essa é um direito de todos.

A Organização Mundial da Saúde (OMS), entretanto, prevê que a água será o recurso natural mais escasso e disputado em algumas décadas. Essa escassez hídrica é creditada ao mau uso antrópico por muitos autores, como McMichael, cujo qual diz que "[...] vida urbana traz a perda da ecologia". Nesse cenário, sabe-se que a contaminação de recursos hídricos atua como empobrecedora de todo um contexto macro ecológico e até mesmo econômico, tendo em vista a importância do ciclo da água (SANTIN; GOELLNER, 2013).

No Brasil, uma das principais causas de contaminação da água provem do uso de metais pesados na indústria de catálise, de tintas, eletroquímica, metalúrgicas, dentre outras, ou na mineração, que acontece há séculos gerando resíduos bioacumulativos que se estendem em toda a cadeia alimentar (VIERS; DUPRÉ; GAILLARDET, 2009). Nesse panorama, há, dentre muitos sistemas de gestão ambiental e de recursos hídricos, a ISO 14001:2015 e Agencia Nacional de Águas (ANA), que propõem, respectivamente, que as indústrias devem estar preparadas para emergências para saber lidar com tais, possuindo um plano executável em caso de crises, e que as águas devem passar por revisões sistêmicas com frequência para estudo de qualidade. Dessa forma, faz-se necessário o desenvolvimento de materiais que possam reter a intoxicação de recursos hídricos por via antrópica com metais pesados, provendo água potável para os seres e concluindo os propostos da ONU, de que a água é um direito universal.

#### 1.1 Metais Pesados

Os metais pesados não possuem uma definição única e específica, gerando divergência de classificação entre autores.

Duffus (2002), em um relatório técnico apresentado à União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), relatou os resultados de uma extensa revisão bibliográfica sobre as definições de metal pesado. Em relação às propriedades químicas, as principais definições identificadas foram:

 Massa específica: metais pesados apresentam massa específica elevada, sendo maior ou igual a um determinado valor de referência que, em função de cada publicação, varia entre 3,5 e 7,0 g/cm<sup>3</sup>;

No entanto, alguns atores consideram que a massa específica deve ser maior que 5,0g/cm<sup>3</sup> (LIMA; MERÇON, 2011).

- Massa atômica: metais pesados apresentam elevada massa atômica, sendo o sódio (massa atômica igual a 23) usado como referência;
- Número atômico: metais pesados apresentam elevado número atômico, sendo o cálcio (número atômico igual a 20) usado como referência.

Entretanto, apenas com tais classificações levantadas por Duffus, uma vasta quantidade de elementos poderia entrar nessa partição. Nesse panorama, Valls e Lorenzo, em 2002, propõem que fatores ambientais e toxicológicos devem ser levados em consideração, indicando a necessidade de uma articulação multi/interdisciplinar de conceitos para melhor descrever a compreensão desses metais. Logo, a quantidade disponível no ambiente, a bioacumulação e a toxicidade desses elementos ao meio devem ser fatores excludentes na classificação (WIJAYAWARDENA; MEGHARAJ; NAIDU, 2016).

Com tais considerações, é possível criar uma tabela periódica mais específica e atual com os metais considerados pesados, como indicado na Figura 1.

1		-		_	1-				د ما ا		_						18
1 H hidrogénio 1.008	,		a	C	els	a p	)e	ric	Da	IC	а	13	14	15	16	17	2 He helo 4.0025
3 Li 150 6,54	4 Be berilio 8,0122					-número i -simbolo -nome	atômico químico					5 B bore 18.81	6 C carbono 12,011	7 N nitrogénio 14,807	8 O caliplinio 15399	9 F filor 18,998	10 Ne neónio 20,180
11 Na sódio 22,990	12 Mg magnesic 24,305	3	4	5	6	peso	atómico	9	10	11	12	13 Al atuminio 26,982	14 Si silicio 28,085	15 P Kosforo 30,974	16 S etxofre 32,06	17 CI cloro 35,45	18 Ar argônio 38,95
19 K potissio 39,098	20 Ca cilicio 40,878(4)	21 Sc escledio 44,995	22 Ti 585nio 47,867	23 V vanádio 30.942	24 Cr crómio 51,006	25 Mn runganits 54,000	26 Fe lens 55,845(2)	27 Co coluito 58,933	28 Ni siquel 58.893	29 Cu cobre \$3,546(3)	30 Zn ±inco 85,38(2)	31 Ga 9560 69,723	32 Ge germánio 72,630(8)	33 As aratnio 74,922	34 Se selênio 78,971(8)	35 Br bromo 79,904	36 Kr criptônio 83,798(2)
37 Rb rubidio 85,468	38 Sr estrôncio 87,62	39 Y 810 88,906	40 Zr zirobnio \$1,224(2)	41 Nb niobio 92,905	42 Mo molibolinio 95,95	43 TC tecneico	44 Ru ruténio 191,87(2)	45 Rh ródie 102,91	46 Pd paládio 186,42	47 Ag prata (67,87	48 Cd cádmio 112,41	49 In indio 114,82	50 Sn estanho 118,71	51 Sb antimbrio 121,76	52 Te telúrio 127,60(3)	53   iodo 126,90	54 Xe xenônio 131,29
55 CS clisio 132,91	56 Ba bário 137,33	7 # 71	72 Hf hathio 178,49(2)	73 Ta tintalo 180,95	74 W tungstinio 182,84	75 Re rénio 186,21	76 OS 6smio 190,23(3)	77 Ir iridio 112,22	78 Pt platina 195.08	79 Au 0070 196,97	B0 Hg mercurio 200,59	81 TI 100 204,38	82 Pb chunbo 207,2	83 Bi biemuto 208,98	84 Po polônio	At astato	86 Rn raddrio
87 Fr Itáncio	Ra rádio	89 a 103	104 Rf rutherfordio	105 Db dúbrio	106 Sg seaborgio	107 Bh böhrio	108 Hs hissio	109 Mt meitnério	110 DS darmetiatio	Rg	Cn copernicio	113 Nh nihônio	FI ferovio	MC moscóvio	116 LV Svermária	117 TS tennesso	118 Og oganessonie
			57 La lantánio 138,91	58 Ce olrio 140,12	59 Pr przseodinio 148.91	60 Nd neodimio 144,24	61 Pm promécio	62 Sm sandrio 150,36(2)	63 EU európio 151,96	64 Gd gadolinio 157,25(7)	65 Tb tirtbio 158,50	66 Dy disprosio 162,50	67 Ho hólmio 154,33	68 Er érbio 167,26	69 Tm 500 168,53	70 Yb Netio 173,05	71 Lu Micie 174,97
		l	89 Ac actinio	90 Th Mario 232,04	91 Pa protactinio 231,04	92 U urtinio 238,83	93 Np neptunio	94 Pu plutônio	95 Am americio	96 Cm cúrio	97 Bk berquélio	98 Cf californio	99 Es einstinio	100 Fm Nermio	101 Md mendelévio	102 No nobelio	103 Lr Iautincio

Figura 1: Metais considerados pesados através de estudos multi/interdisciplinares.

#### Fonte: Autoria própria.

Para o ser humano, existem 14 metais essenciais: cálcio, potássio, sódio, magnésio, ferro, zinco, cobre, estanho, vanádio, cromo, manganês, molibdênio, cobalto e níquel (CAO; GU CAO, 2014).

Sendo o zinco, cobre, cromo e níquel, fundamentais ao metabolismo em baixas concentrações, formando uma curva gaussiana em que se possui quantidades desses metais consideradas ótimas, tóxicas, letais, ou, em deficiência. Enquanto que metais como o mercúrio, o chumbo e o cádmio são sempre tóxicos, podendo ser letais ao organismo ou toleráveis. Tais análises podem ser observadas na Figura 2 a seguir.



Figura 2: comparação entre metais fundamentais e metais essencialmente tóxicos ao organismo.

Fonte: Adaptado de Lima e Merçon (LIMA; MERÇON, 2011).

Dessa forma foram levantados os analitos de estudo para esse projeto: Cd(II), Hg(II) e Pb(II). Metais essencialmente tóxicos e indesejados no meio biológico.

#### 1.1.1 Impacto no Brasil

Os rompimentos das barragens de Mariana (05/11/2015) e de Brumadinho (25/11/2019) demonstraram de maneira incalculável o quão prejudicial pode ser a não contenção de despejo de metais pesados. Como esses possuem alta interação com enxofre e nitrogênio, se acumularam no solo contaminando a vegetação; além de contaminar diretamente a água e os animais que nela vivem, sendo retidos na cadeia alimentar e prejudicando os consumidores internos e até mesmo externos (WIJAYAWARDENA; MEGHARAJ; NAIDU, 2016).

O rompimento da Barragem do Fundão (Mariana) é considerado o maior desastre ambiental da história do Brasil, com 34 milhões de metros cúbicos de resíduos de mineração atingindo mais de 650km, afetando até mesmo o Oceano Atlântico (IBAMA). Estudos atuais indicam que a concentração de metais pesados encontradas em sedimentos e em rios é, ainda, muito maior do que a esperada. Dentro do escopo dos metais encontrados há: Cr, Ni, Cd, Hg, Mn, Zn, Fe e Al. A concentração deparada de compostos no Rio Doce é citotóxica, mutagênica e genotóxica aos organismos expostos a ela (VERGILIO et al., 2021).

Não obstante, um ano antes do rompimento da barragem de Brumadinho, estudos demonstraram que a concentração de Cu, Pb, Cd, Zn, Cr, Hg, e Fe já eram maiores que as estipuladas para a biota existente na bacia do rio São Francisco, devido a mineração que acontece na região. Após o rompimento, 12 milhões de metros cúbicos de rejeito foram despejados no rio Paraopeba, que, por sua vez, é afluente dessa bacia, assim, a contaminação superou níveis considerados alarmantes (TERAMOTO et al., 2021).

No contexto industrial, a utilização de mercúrio em células eletrolíticas é feita de maneira descuidada gerando grande contaminação (RENATA et al., 2021). Dentro desse cenário, há a produção de soda caustica e de cloreto por eletrólise, sendo uma das maiores atividades geradoras de despejo de mercúrio no Brasil. Dados indicam que cerca de 35 toneladas de mercúrio foram despejadas no rio Botafogo, entre a década de 60 e 80 (MEYER; HAGEN; MEDEIROS, 1998).

Ainda citando os problemas observados em rios, no nordeste brasileiro há o rio Subaé (Bahia) com alta contaminação por chumbo e cadmio (GLOAGUEN; MOTTA; COUTO, 2021), ambos considerados como metais mais poluentes do mundo pela lista ATSDR 2017 (*Hazardous Substances of the Agency of the Toxic Substances and Disease Registry*). Ademais, esses metais em questão se encontram acumulados até mesmo em plantas do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná e Mato Grosso do Sul; resíduos de antigas minerações que atualmente ainda influenciam a exportação de erva-mate no contexto internacional (MAGRI et al., 2021).

Nota-se, com tais exemplos, que todas as regiões do Brasil, independentemente do IDH dessas, estão contaminadas com metais pesados e necessitam de uma forma de extração desses, para biorremediação ou até mesmo a reciclagem.

#### **1.2** Polímeros de Coordenação

Os polímeros de coordenação são compostos de coordenação formados por ligantes orgânicos polidentados (pelo menos bidentados) e íons metálicos dispostos repetidamente, podendo apresentar estrutura 1D, 2D ou 3D. No caso de redes de coordenação 2D e 3D que contém poros, estas recebem o nome de MOFs, M*etal-Organic Frameworks* (BATTEN et al., 2012, 2013). As propriedades das MOFs dependerão do(s) metal(is) e do(s) ligante(s) que fazem parte da estrutura, mas, no geral, apresentam como principais características alta cristalinidade, área específica elevada e porosidade permanente (WANG et al., 2006). Podem também apresentar baixa densidade, alta estabilidade térmica (comparada à dos compostos de coordenação de baixa nuclearidade) e múltiplas possibilidades de funcionalização, dependendo da aplicação desejada (FURUKAWA et al., 2013).

Os ligantes orgânicos que fazem parte da estrutura das MOFs necessitam possuir, no mínimo, dois pontos de coordenação (bidentado) situados em ponte (com ângulo de ligação maior que 90°). As primeiras MOFs sintetizadas - primeira geração - possuíam íons metálicos de transição como vértices da estrutura, e os ligantes como arestas. No entanto, todas as tentativas de liberar as moléculas ou átomos adsorvidos dentro das cavidades desses sólidos porosos resultavam no colapso da estrutura devido à grande polarizabilidade dos íons metálicos, e com isto era possível utilizar o material apenas uma vez. A partir dos estudos de Yaghi e colaboradores, MOFs de metais de transição passaram a ser sintetizadas utilizando *clusters* metálicos como vértices, de modo a aumentar a rigidez e a estabilidade da estrutura (MOFs de segunda geração).

Na Figura 3 está ilustrada a estrutura do composto [Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>] (BDC = 1,4benzenodicarboxilato), uma MOF de segunda geração conhecida como **MOF-5**. Nessa Figura, a esfera amarela representa o volume do poro do sólido de coordenação, os tetraedros azuis representam íons Zn(II), as esferas vermelhas átomos de oxigênio e as esferas pretas átomos de carbono (LI et al., 1999). **Figura 3:** Cela unitária da MOF-5, [Zn4O(BDC)3] (BDC = 1,4-benzenodicarboxilato). Tetraedros azuis = íons Zn2+; esferas vermelhas = átomos de O; esferas pretas = átomos de C.



Fonte: Ll et al., 1999.

#### 1.3 Síntese e caracterização de MOFs

Para a síntese das MOFs, geralmente utiliza-se um sal solúvel (ou em alguns casos, o óxido) do metal precursor juntamente com os ligantes solubilizados em solventes polares (água, dimetilformamida, dimetilsulfóxido, dentre outros) (YAGHI et al., 2003). O controle de parâmetros sintéticos, como valor pH, tipo de solvente, concentração dos reagentes e temperatura são essenciais no processo de formação e cristalização destes materiais. Têm sido relatados na literatura diversos métodos para a preparação dessa classe de materiais porosos, como síntese convencional em bancada, síntese por difusão, síntese mecanoquímica e síntese solvotérmica, usando tanto aquecimento elétrico convencional quando radiação de micro ondas (STOCK; BISWAS, 2012). A utilização de cada método dependerá da finalidade, já que podem levar à formação de MOFs com diferentes morfologias e tamanhos de partícula, assim

como diferentes modos de coordenação do ligante orgânico e, consequentemente, diversos retículos cristalinos.

Para a caracterização estrutural das MOFs através da técnica de difração de raios-X de monocristal, por exemplo, os métodos solvotérmico e de difusão são os mais adequados, uma vez que via de regra levam à obtenção de cristais de tamanhos maiores (~ 100 µm), devido ao longo tempo de síntese. Por outro lado, o método assistido por micro ondas possui a vantagem de ser mais rápido, sendo possível produzir uma maior quantidade de MOF em menos tempo (apenas alguns minutos). Entretanto, essa tende à formação de cristais muito pequenos, tornando-se adequada para aplicações em que se necessita a miniaturização das partículas (em *drug delivery*, por exemplo). Como citado anteriormente, além do método de síntese, parâmetros como valor de pH, temperatura, concentração dos reagentes e tipo de solventes podem afetar a cristalinidade e morfologia/tamanho de partícula do produto final (SEOANE et al., 2015).

A principal técnica de caracterização de MOFs é a difração de raios-X de monocristal. Com ela é possível observar a maneira como os átomos estão ligados na unidade de repetição do polímero de coordenação. No entanto, a obtenção de um monocristal nem sempre é possível, sendo que demais técnicas (FTIR, DRX de pó, MEV, EDS) podem ser utilizadas para auxiliar na elucidação da estrutura do material. Quanto a porosidade do material, são preferencialmente realizadas determinações da área específica do material utilizando a técnica de fisissorção de nitrogênio.

#### 1.4 MOFs para separação e extração de íons

Estratégias para a separação de íons, principalmente de metais pesados, incluem coagulação, filtração e precipitação química; no entanto, esses métodos necessitam de equipamentos complexos para facilitar o processo, fator que demanda gasto de energia e altos custo de manutenção, encarecendo a atividade. (LI et al., 2014;LIU et al., 2015).

As MOFs, entretanto, estão continuamente sendo estudadas para diversas aplicações, principalmente relacionadas à separação e armazenamento de gases devido às propriedades de porosidade e elevada área específica. Algumas MOFs, no entanto, por apresentarem estabilidade química em água e em diferentes valores de pH, têm despertado interesse da comunidade científica para a separação e extração de íons metálicos em solução aquosa. Como, por exemplo, **ZIF-8**, **MOF-5**, **MIL-101**, **MOF-177**, **UiO-66**, **MIL-53**, **HKUST-1**, etc. (LIU; XIE; WU, 2020). Nesse contexto, atuam barateando o processo de extração, devido a sua eficiência, versatilidade, simplicidade de processo e por não necessitar de gasto extra de energia após a sua produção. E, ainda, podem possuir a habilidade de serem recicladas.

Dentro desse contexto, pode-se estudar, então, uma MOF de zircônio(IV) conhecida como **MOF-808**, por ser conhecida devido a sua alta estabilidade em variações de pH e temperatura. Foi feita a funcionalização dessa com etilenodiaminotetracetato de sódio (PENG et al., 2018). Esta MOF possui como ligante o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) conectado por íons Zr(IV) formando um polímero de coordenação 3D poroso e robusto.

Como ilustra a Figura 4, uma vez sintetizada a MOF, esta é imersa em uma solução de EDTA para que ocorra uma troca do grupo funcional ácido carboxílico do ligante BTC presente na **MOF-808** por uma molécula de EDTA.





Fonte: Adaptado de (PENG et al., 2018).

### 1.5 Funcionalização de MOFs

MOFs funcionalizadas consistem na pós modificação desse material com a incorporação de um agente de funcionalização dentro de suas cavidades porosas (LEE et al., 2021). Nesse contexto, para a extração de metais, pode-se adicionar agentes que possuam características de acidez de Pearson favoráveis a conexão com o analito, o removendo, assim, mais eficientemente (LEE et al., 2018). Dentre as várias opções, as escolhidas nesse projeto foram com etilenodiaminatetracetato de sódio, por ser conhecido como um forte quelante com centros moles de Pearson, e a L-cisteína, por ser uma forte base de Pearson e por ser um aminoácido que reage eficientemente com metais pesados, principalmente o mercúrio. (REICHSTÄDTER et al., 2021)

As formas de funcionalização de MOFs incluem adicionar um agente funcionalizante que reaja com o ligante, ou mesmo com o centro metálico (DOLGOPOLOVA; RICE; SHUSTOVA, 2018). Em ambos os casos é possível obter a melhora do material para o foco na aplicação. A **MOF-808-EDTA**, nesse contexto, é

um material representativo do segundo caso, em que o EDTA reage diretamente com o centro metálico, enquanto que o processo de funcionalização com L-cisteína ainda é objeto de estudo nesse projeto.

### 2. OBJETIVOS

Este projeto tem como objetivo central o estudo e a comparação da **MOF-808**, **MOF-808-EDTA**, **MOF-808-Cys**, em escala nanométrica, para extração de íons de metais pesados: Cd(II), Hg(II), Pb(II).

## 2.1 Objetivos específicos

- Obter a MOF-808 (Zr(IV) e ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico) com partículas com tamanho na escala nanométrica de acordo com procedimentos descritos na literatura;
- Funcionalizar a MOF-808 com etilenodiaminotetracetato de sódio, produzindo o composto MOF-808-EDTA, com procedimento descrito em literatura, e testála como adsorvente de Cd(II), Hg(II), Pb(II);
- Funcionalizar a MOF-808 com L-cisteína (cys), produzindo o composto MOF-808-Cys, de maneira inédita, e testá-lo como adsorvente de Cd(II), Hg(II), Pb(II). Visando seletividade para extração de mercúrio;
- Realizar a caracterização das MOFs obtidas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e difração de raios-x de pó (DRX);
- Realizar estudos de caracterização das MOFs após a exposição aos íons Cd(II), Hg(II), Pb(II), e determinar qual a estrutura que apresenta maior capacidade de adsorção, melhor cinética e possibilidade de reciclagem; Além de caracterizar o material após a adsorção, para estudo de integridade desse;
- Desenvolver as MOFs em granulos para que apresentem aplicação em nível industrial; demonstrando uma maneira de contenção de resíduos tóxicos.

#### 3. METODOLOGIA

#### 3.1 Síntese da MOF-808

A **MOF-808** é uma MOF previamente sintetizada por Furukawa e colaboradores (FURUKAWA et al., 2014). A síntese da **MOF-808**, neste trabalho, foi realizada pelo método assistido por micro ondas. Em um reator de vidro para micro ondas (35 ml), foram adicionados 0,10 mmol de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC), 0,30 mmol de ZrCl<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O e 9 mL de uma mistura 1:1 de DMF e ácido fórmico. A suspensão foi solubilizada com o auxílio do ultrassom. A mistura reacional foi então submetida a temperatura de 120 °C, durante 10 minutos (pressão máxima = 299 psi e potência de aquecimento de 299 W) no equipamento de micro ondas *CEM modelo Discover SP*.

O produto formado foi filtrado e lavado três vezes com água, e três vezes com metanol; em ambos os casos foi centrifugado com rotação de 10000 rpm, por 10 minutos (em cada lavagem). Após secagem no dessecador, sob vácuo, por 24 horas, o material apresentou aspecto típico de um coloide aglomerado, assemelhando-se a um monolito. Dessa forma, para obtenção do material em pó, adicionou-se o precipitado em um moinho de bolas por 1 minuto com frequência de 18 Hz.

Figura 5. Estrutura molecular do Ácido trimésico ou ácido 1,3,5-benzenotricarbolíxico (BTC).



Fonte: Autoria própria.

#### 3.2 Funcionalização da MOF-808 com EDTA

A **MOF-808-EDTA** foi sintetizada pelo método hidrotérmico desenvolvido por Peng e colaboradores (PENG et al., 2018). A partir da adição de 0,1 g da **MOF-808**, sintetizada previamente, em um *vial* de vidro, com 40 mL de água e 1,86 g de EDTA. O sistema foi colocado em uma estufa solvotérmica (estufa com circulação da M.S. Mistura Equipamentos) a 60°C por 24 h.

O precipitado foi filtrado e lavado três vezes com metanol, e três vezes com acetona; em ambos os casos foram adicionados na centrífuga com rotação de 10000 rpm, por 10 min a cada lavagem. Após a secagem no dessecador, com vácuo, o material também apresentou aspecto de coloide aglomerado. Assim, o precipitado foi cominuído em um moinho de bolas por 1 minuto com frequência de 18 Hz.

Como é possível notar na Figura 6, o EDTA atua como uma ótima base de Pearson, por possuir centros *N-donor* e os carboxilatos, que, geram, ainda, uma propriedade quelante. Esperou-se aproveitar essa propriedade na adsorção dos metais pesados.

Figura 6. Estrutura molecular do Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) quelando um metal genérico



Fonte: Autoria própria.

### 3.3 Funcionalização da MOF-808 com L-cisteína

A funcionalização da **MOF-808** com L-cisteína foi estudada por 4 metodologias diferentes, em métodos hidrotérmicos que variavam concentração de **MOF-808** e de L-cisteína.

- I. Em um vial de vidro adicionou-se 0,05 g de MOF-808, em seguida, adicionou-se 0,3g de L-cisteína e 40 mL de água miliQ. O sistema foi inserido em uma estufa solvotérmica (estufa com circulação da M.S. Mistura Equipamentos) a 80°C por 50 h. O produto formado foi filtrado e lavado três vezes com água, e três vezes com metanol; em ambos os casos foi centrifugado com rotação de 10000 rpm, por 10 minutos (em cada lavagem).
- II. A concentração de MOF-808 adicionada foi a metade da adicionada no experimento I.
- III. A concentração de L-cisteína adicionada foi a metade da adicionada no experimento I.
- IV. A concentração de MOF-808 e L-cisteína adicionadas foram metade das adicionadas no experimento I.

Após secagem por 24 horas a vácuo, em todos os casos se obteve um pó translucido e cristalino. A caracterização dos materiais obtidos por FTIR, indica que a melhor metodologia obtida foi a representada pelo número IV.

Como é possível notar na Figura 7, o aminoácido utilizado atua como ótima base de Pearson para interação com metais pesados, por possuir um sítio mais polarizável, como o enxofre, um sítio intermediário, como o nitrogênio, e um sítio mais duro, como o carboxilato. Foi de interesse para esse trabalho utilizar suas propriedades para melhorar a adsorção desses.

Figura 7. Estrutura molecular da L-cisteína



Fonte: Autoria própria.

### 3.4 Preparo de soluções estoques dos íons metálicos

#### Solução de Cd(II)

A solução foi preparada com adição de 10 mmol de CdCl<sub>2</sub> em um balão de fundo chato de 100 mL, onde seu volume foi completado com água milli-Q; obtendo uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura resultante foi colocada em ultrassom para que a dissolução fosse completa, e, em seguida, foi armazenada.

#### Solução de Pb(II)

A solução foi preparada com adição de 5 mmol de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em um balão de fundo chato de 100 mL, onde seu volume foi completado com água milli-Q; obtendo uma solução 0,05 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura resultante foi colocada em ultrassom para que a dissolução fosse completa, e, em seguida, foi armazenada.

#### Solução de Hg(II)

A solução foi preparada com adição de 10 mmol de HgCl<sub>2</sub> em um balão de fundo chato de 100 mL, onde seu volume foi completado com água milli-Q; obtendo uma solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A mistura resultante foi colocada em ultrassom para que a dissolução fosse completa, e, em seguida, foi armazenada.

#### 3.5 Caracterização do material

**Espectroscopia vibracional na região do infravermelho:** Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados no Espectrofotômetro Nicolet IS5 Thermo Scientific (4000-400 cm<sup>-1</sup>) com transformada de Fourier, resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, usando pastilhas de KBr. Equipamento instalado no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

**Microscopia eletrônica de varredura:** As imagens de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG-MEV) foram obtidas no microscópio da marca JEOL modelo JSM-7500F, instalado no Departamento de Físico-química da UNESP de Araraquara. Agradecemos ao LMA-IQ pela disponibilidade de utilização do microscópio eletrônico de varredura.

Espectroscopia de energia dispersiva: as microanálises de raio-x para a composição química do material foram realizadas no equipamento da marca Thermo Scientific acoplado ao FEG-MEV, modelo Ultra Dry, com software de operação NSS 2.3.

# 3.6 Avaliação da capacidade de adsorção dos metais pesados pelas MOF

Tratamento do reagente EDTA:

O sal dissódico **Na<sub>2</sub>EDTA** adquirido comercialmente foi submetido a um processo de secagem a 60 °C na estufa hidrotérmica por 24 horas para remoção de traços de umidade. Em seguida, foi preparada uma solução aquosa de EDTA 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. A solução foi armazenada e utilizada nas análises de titulação complexométrica, além de ter sido utilizada para a funcionalização da **MOF-808**.

Análise do metal por titulação complexométrica:

Foi retirada uma alíquota de 2,0 mL do sobrenadante de estudo, transferindo-as para erlenmeyers de 25 mL, juntamente com 10 mL de tampão ácido acético/acetato, pH  $\approx$  5. Em seguida foi adicionado o indicador alaranjado de xilenol e a solução resultante foi titulada com solução padrão de EDTA 0,01 mol.L<sup>-1</sup> até que produto reacional apresentasse coloração amarelada.

#### 3.7 Estudo de quantificação dos metais pesados

As soluções de Cd(II), Hg(II) e Pb(II) foram colocadas em contato com a **MOF-808**, sob agitação (300 rpm), por quantidade de tempo variada (12h, 24, 48, 72, 96, 120) e concentração fixa em 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, a fim de se determinar a cinética de adsorção; o estudo foi realizado em triplicata. O valor de pH das soluções permaneceu dentro da faixa de 5-6, e a temperatura foi mantida a 25°C.

A análise quantitativa referente à adsorção dos íons metálicos foi realizada através de titulação indireta. Após o tempo de contato da solução dos íons metálicos com a MOF, a suspensão resultante foi centrifugada e filtrada a vácuo. Em seguida, titulou-se o sobrenadante com EDTA e o indicador alaranjado de xilenol, quantificando os íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II) não adsorvidos.

Estudo análogo foi realizado posteriormente com a **MOF-808-EDTA** e a **MOF-808-Cys**, em que se utilizaram os mesmos parâmetros para estudo comparativo entre os três materiais.

Vale ressaltar que em todos os experimentos efetuados nessa etapa do trabalho, 10 mg do material adsorvente foi utilizado e os ensaios foram realizados em triplicata.

# 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Síntese da MOF-808

A formação da **MOF-808** ocorreu após a síntese assistida por micro ondas, em que se obteve um precipitado cristalino, com coloração esbranquiçada, sendo formado muito provavelmente devido à aglomeração das nanopartículas do material; assemelhando-se a um monolito, como demonstrado na Figura 8. O espectro vibracional na região do infravermelho, apresentado na Figura 9 (*em preto*), revela que a **MOF-808** foi obtida com sucesso. A coordenação do íon Zr(IV) pelos grupos carboxilatos do ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico (BTC) é evidenciada pelas bandas de absorção em 1612 e 1383 cm<sup>-1</sup>, correspondentes aos modos vibracionais v<sub>as</sub>(COO<sup>-</sup>) e  $v_s$ (COO<sup>-</sup>), respectivamente. Além disso, a análise composicional por espectroscopia de energia dispersiva (ver Figura 10) indica que o material formado possui a presença de zircônio, carbono e oxigênio, corroborando para a obtenção da **MOF-808**.





#### 4.2 Funcionalização da MOF-808 com EDTA

A MOF-808 previamente obtida e cominuída no moinho de bolas foi tratada com Na<sub>2</sub>EDTA na estufa solvotérmica. O produto obtido apresentou, também, características coloidais com coloração esbranquiçada (amostra MOF-808-EDTA). Como já descrito em literatura por Peng e colaboradores, a funcionalização da MOF-808 com EDTA acontece via ligação do agente de funcionalização com o metal. O espectro vibracional na região do infravermelho indica a funcionalização com sucesso da **MOF-808**, como pode ser atestado pela análise da Figura 9 (*em vermelho*). Notase que a funcionalização é evidenciada pelo deslocamento das bandas de estiramento vas(COO<sup>-</sup>) que se encontravam em 1612 cm<sup>-1</sup> e 1580 cm<sup>-1</sup> na **MOF-808**, coalescendo em uma única banda em 1630-1565 cm<sup>-1</sup> na MOF-808-EDTA; o agente de funcionalização possui quatro carboxilatos, enquanto que o ligante BTC possui apenas três. As vibrações características de ligação entre carbono e nitrogênio apresentam overlap e não puderam ser bem definidas no espectro FTIR. No entanto, a caracterização por espectroscopia por energia dispersiva (Figura 10), expressa que após o tratamento solvotérmico com Na2EDTA a MOF passou a apresentar em sua composição o elemento químico nitrogênio, indicativo de que a MOF-808 foi funcionalizada, conforme o esperado.



Figura 9. Espectros vibracionais na região do infravermelho da MOF-808 (em preto), da MOF funcionalizada (em vermelho) e do Na<sub>2</sub>EDTA.

Fonte: Autoria própria.

Como é possível analisar na espectroscopia por energia dispersiva (Figura 10), a **MOF-808-EDTA** se diferencia da **MOF-808** por apresentar o elemento nitrogênio em sua composição, ademais, como se pode notar, a área entre os picos de carbono, oxigênio e nitrogênio são maiores, indicando qualitativamente que há a presença desses em maior quantidade, corroborando que a funcionalização foi realizada com sucesso.





Fonte: Autoria própria.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura da **MOF-808**, antes e após a funcionalização, são ilustradas na Figura 11. Observa-se a formação de partículas de tamanho entre 27-204 nm, com morfologia quase-esférica e alta porosidade de superfície. Nota-se que não houve mudança significativa entre as partículas antes e após a funcionalização, indicando que o EDTA foi incorporado na estrutura sem alteração morfológica.

Figura 11. Imagens MEV da MOF-808 antes (à esquerda) e após (à direita) a funcionalização com EDTA.



#### 4.3 Funcionalização da MOF-808 com L-cisteína

Analogamente à funcionalização da **MOF-808-EDTA**, a funcionalização da **MOF-808** com a L-cisteína é feita a partir de utilização de **MOF-808**, previamente sintetizada e cominuída.

A partir do método hidrotérmico foram utilizadas 4 metodologias, como indicado no tópico 3.3. Após obtenção dos quatro produtos cristalinos e translúcidos, foi feito a Transformada de Fourier do espectro na região do infravermelho, como indicado na Figura 12.

Figura 12. Espectro FTIR da L-cisteína, da MOF-808 e das metodologias I, II, III e IV de funcionalização, respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

Como é possível analisar, há um *overlap* efetivo das vibrações presentes na Lcisteína, em que o seu próprio sítio carboxílico mascara as vibrações de dobramento e estiramento do grupo amino e do tiol; quando se compara com o espectro da **MOF-808** simples, há convolução de ainda mais bandas. Logo, quando se estuda os espectros das metodologias de funcionalização I, II, III, e IV, todos apresentam aumento e deslocamento dos centros de carboxilato, semelhantemente a funcionalização da **MOF-808-EDTA**, no entanto, apenas o espectro IV apresenta um pico em 1050cm<sup>-1</sup>, representativo de estiramento significativo de sulfóxido. Dessa forma, a metodologia IV foi escolhida para prosseguir sendo estudada. Por meio dessa análise é possível, ainda, sugerir que a funcionalização ocorre via reação do agente de funcionalização com o ligante, pois há o aparecimento de bandas de sulfóxido; indicando possível reação entre o centro de carboxilato e o grupo tiol do aminoácido.

Figura 13. Espectros de energia dispersiva da MOF-808 antes (à esquerda) e após (à direita) a funcionalização com L-cisteína.





Os espectros representados na Figura 13 demonstram que a funcionalização foi obtida com sucesso, uma vez que há o aparecimento de picos de nitrogênio e enxofre, além do aumento da relação entre as áreas de picos de carbono e oxigênio no espectro a direita (**MOF-808-Cys**), demonstrando que há o aumento de carboxilatos no material.

Figura 14. Imagens MEV da MOF-808 antes (à esquerda) e após (à direita) a funcionalização com Lcisteína.



#### Fonte: Autoria própria.

A Figura 14, por sua vez, demonstra que o tamanho do material não foi alterado significativamente, e que a estrutura se mantém com a mesma morfologia. Além disso, pode-se observar que a imagem possuiu resolução mais baixa, devido a presença de energia estática no material. O fato do aparecimento de energia estática pode ser um corroborativo da entrada do aminoácido, tendo em vista que a **MOF-808** permanece estável em pH≈5, enquanto a L-cisteína está na sua forma *zwitterionica* (VIEIRA et al., 2015).

### 4.4 Adsorção de metais pesados pelos materiais porosos

#### 4.4.1 Estudo cinético de adsorção de metais pesados por MOFs

Conforme descrito na parte experimental desse trabalho (vide ítem 3.7), o estudo cinético foi realizado e, para cada material adsorvente sob investigação, foi montada uma tabela compilando os respectivos valores de metal removido de cada solução precursora. Dessa maneira, pode-se quantificar a adsorção realizada por cada MOF. Com os resultados obtidos, foi possível construir as curvas de adsorção dos metais pelos diferentes materiais adsorventes em função do tempo. Vale ressaltar que todas as medidas foram realizadas em triplicata.

A Tabela 1 apresenta os resultados de adsorção dos metais cádmio, mercúrio e chumbo no que se refere ao material **MOF-808** e as curvas cinéticas de adsorção correspondentes estão ilustradas na Figura 15.

Tempo		Cd(II) mol.L <sup>-1</sup>	Hg(II) mol.L <sup>-1</sup>	Pb(II) mol.L <sup>-1</sup>
	teste 1	0,001	0,020	0,001
	teste 2	0,010	0,030	0,004
12h	teste 3	0,004	0,010	0,010
	média	0,005	0,020	0,005
_	desvio	0,005	0,010	0,005
	teste 1	0,002	0,056	0,006
	teste 2	0,006	0,050	0,004
24h	teste 3	0,007	0,048	0,008
	média	0,005	0,051	0,006
	desvio	0,003	0,004	0,002
	teste 1	0,008	0,067	0,012
	teste 2	0,010	0,057	0,008
48h	teste 3	0,012	0,063	0,006
-	média	0,010	0,062	0,009
	desvio	0,002	0,005	0,003
-	teste 1	0,015	0,082	0,008
	teste 2	0,018	0,060	0,017
72h	teste 3	0,011	0,078	0,009
	média	0,015	0,073	0,011
_	desvio	0,004	0,012	0,005
-	teste 1	0,020	0,080	0,015
	teste 2	0,025	0,073	0,018
96h	teste 3	0,021	0,081	0,020
	média	0,022	0,078	0,018
_	desvio	0,003	0,004	0,003
	teste 1	0,026	0,076	0,020
	teste 2	0,024	0,082	0,037
120h	teste 3	0,035	0,087	0,029
	média	0,028	0,082	0,029
	desvio	0,006	0,006	0,009
	teste 1	0,030	0,078	0,050
	teste 2	0,042	0,084	0,040
240h	teste 3	0,043	0,087	0,041
-	média	0,038	0,083	0,044
-	desvio	0,007	0,005	0,006

**Tabela 1.** Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>,utilizando 10 mg de **MOF-808** e tempos de contato entre 12 e 240 h.



Figura 15. Adsorção de metais pesados pela MOF-808 em função do tempo, usando a concentração inicial de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: Autoria própria.

Como é possível analisar nos dados apresentados na Tabela 1 e Figura 15, notase que a maior taxa de remoção para cada metal, foi de 43 mmol.L<sup>-1</sup>, 87 mmol.L<sup>-1</sup> e 50 mmol.L<sup>-1</sup> para os íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II), respectivamente. No entanto, a reprodutibilidade desses dados é baixa, apresentando desvio considerável. A média das concentrações removidas, dessa forma, considerando tempo máximo de 240h, foi de 38 ± 7 mmol.L<sup>-1</sup>, 83 ± 5 mmol.L<sup>-1</sup> e 44 ± 6 mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Segundo a curva cinética, a **MOF-808** tende a adsorção máxima de íons de mercúrio a partir de 120h, enquanto que os outros analitos demonstram não terem atingido a sua adsorção de equilíbrio mesmo após o tempo máximo de análise (10 dias). De qualquer modo, como ficará demonstrado a seguir, as funcionalizações da rede metalorgânica foram muito importantes para o aumento e para a seletividade da adsorção dos metais pesados.

O estudo prosseguiu, então, com a funcionalização da **MOF-808** com o ligante hexadentado EDTA. Como pode ser observado na Tabela 2 e Figura 16, a matriz foi capaz de retirar quantidade relevante de cada analito (cerca de 93%), porém, como

esperado para a molécula altamente complexante de EDTA, de forma pouco seletiva (ver discussão a seguir).

Tempo	MOF-808-EDTA (10mg)	Cd(II) mol.L <sup>-1</sup>	Hg(II) mol.L <sup>-1</sup>	Pb(II) mol.L <sup>-1</sup>
	teste 1	0,020	0,020	0,020
	teste 2	0,010	0,002	0,010
12h	teste 3	0,040	0,030	0,020
	média	0,023	0,017	0,017
	desvio	0,015	0,014	0,006
	teste 1	0,025	0,039	0,037
	teste 2	0,020	0,043	0,040
24h	teste 3	0,041	0,049	0,030
	média	0,029	0,044	0,036
	desvio	0,011	0,005	0,005
	teste 1	0,036	0,067	0,048
	teste 2	0,041	0,080	0,040
48h	teste 3	0,047	0,061	0,051
	média	0,041	0,069	0,046
	desvio	0,006	0,010	0,006
	teste 1	0,037	0,080	0,057
	teste 2	0,051	0,072	0,061
72h	teste 3	0,041	0,085	0,045
	média	0,043	0,079	0,054
	desvio	0,007	0,007	0,008
	teste 1	0,050	0,090	0,063
	teste 2	0,060	0,082	0,061
96h	teste 3	0,054	0,091	0,073
	média	0,055	0,088	0,066
	desvio	0,005	0,005	0,006
	teste 1	0,064	0,083	0,060
	teste 2	0,066	0,094	0,072
120h	teste 3	0,069	0,091	0,077
	média	0,066	0,089	0,070
	desvio	0,003	0,006	0,009
	teste 1	0,098	0,099	0,098
	teste 2	0,090	0,098	0,093
240h	teste 3	0,087	0,086	0,085
	média	0,092	0,094	0,092
	desvio	0,006	0,007	0,007

**Tabela 2.** Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>,utilizando 10 mg de MOF-808-EDTA e tempos de contato entre 12-240h.



Figura 16. Adsorção de metais pesados pela MOF-808-EDTA em função do tempo, usando a concentração inicial de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: Autoria própria.

No caso da **MOF-808-EDTA**, nota-se que a maior taxa de remoção de cada íon da solução mãe, foi de, respectivamente, 98 mmol.L<sup>-1</sup>, 99 mmol.L<sup>-1</sup> e 98 mmol.L<sup>-1</sup> para os íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II). Nesse caso, o desvio foi menor, demonstrando maior confiabilidade nos resultados da remoção dos analitos em função de um determinado tempo. Dessa maneira, a adsorção possuiu valores médios de:  $92 \pm 6$  mmol.L<sup>-1</sup>,  $94 \pm 7$  mmol.L<sup>-1</sup> e  $92 \pm 7$  mmol.L<sup>-1</sup>. Os dados também claramente mostram (ver Figura 16) que o processo de adsorção de mercúrio para esse material aproxima-se do equilíbrio dentro de 96 horas, enquanto que para os outros dois analitos, não se observou um platô nas curvas em questão, indicando que o tempo mínimo necessário para a maior remoção está entre 5 e 10 dias. Quando se compara a MOF funcionalizada com a pura, conclui-se que a adsorção é mais efetiva quando há o agente EDTA, pois o tempo mínimo para adsorção máxima de mercúrio diminuiu em cerca de 24h e as taxas de remoção aumentaram em cerca de 142%, 13,3% e 109% para os íons cádmio, mercúrio e chumbo, respectivamente. No entanto, nesse caso, não pode ser observada a desejada seletividade para os íons mercúrio.

A Tabela 3 e a Figura 17 mostram o *uptake* dos íons metálicos pelo material funcionalizado com o aminoácido cisteína (**MOF-808-Cys**) em função do tempo, na concentração inicial de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A quantidade de adsorção dos metais pesados também aumenta nesse caso com o tempo de reação. Os resultados obtidos para esse sistema indicam que para os íons mercúrio e cádmio, após 120 horas, nenhum aumento significativo na capacidade de adsorção foi observado, sendo esse, portanto, o tempo de contato necessário para o material alcançar a saturação para esses analitos. No entanto, não pode ser estabelecido com precisão o tempo ideal de contato para o caso do chumbo, tendo em vista que há uma curva linear crescente, com derivada ínfima, entre o quinto e o décimo dia.

Tempo	MOF-808-Cys (10mg)	Cd(II) mol.L <sup>-1</sup>	Hg(II) mol.L <sup>-1</sup>	Pb(II) mol.L <sup>-1</sup>
	teste 1	0,002	0,030	0,012
	teste 2	0,010	0,040	0,010
12h	teste 3	0,003	0,030	0,010
	Média	0,005	0,033	0,011
	Desvio	0,004	0,006	0,001
	teste 1	0,012	0,062	0,025
	teste 2	0,018	0,070	0,020
24h	teste 3	0,012	0,054	0,022
	Média	0,014	0,062	0,022
	Desvio	0,004	0,008	0,003
	teste 1	0,014	0,070	0,033
	teste 2	0,015	0,062	0,038
48h	teste 3	0,018	0,082	0,025
	Média	0,016	0,071	0,032
	Desvio	0,002	0,010	0,007
	teste 1	0,019	0,074	0,037
	teste 2	0,018	0,077	0,034
72h	teste 3	0,018	0,080	0,032
	Média	0,018	0,077	0,034
	Desvio	0,000	0,003	0,003
	teste 1	0,024	0,088	0,040
	teste 2	0,027	0,090	0,043
96h	teste 3	0,025	0,094	0,042
	Média	0,025	0,091	0,042
	Desvio	0,002	0,003	0,002
	teste 1	0,040	0,095	0,047
	teste 2	0,042	0,097	0,049
120h	teste 3	0,031	0,093	0,048
	Média	0,038	0,095	0,048
	Desvio	0,006	0,002	0,001
	teste 1	0,044	0,098	0,061
	teste 2	0,042	0,099	0,057
240h	teste 3	0,044	0,094	0,052
	Média	0,043	0,097	0,057
	Desvio	0,001	0,003	0,005

**Tabela 3.** Quantidade de íon de metal pesado removido de uma solução precursora de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>,utilizando 10 mg de **MOF-808-Cys** e diferentes tempos de contato (12-240 h)..



Figura 17. Cinética de adsorção de metais pesados pela MOF-808-Cys, usando a concentração inicial de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: Autoria própria.

Como os resultados demonstram, para o material **MOF-808-Cys**, a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 44 mmol.L<sup>-1</sup>, 99 mmmol.L<sup>-1</sup> e 61 mmol.L<sup>-1</sup> para, respectivamente, os íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II). Os dados apresentaram também uma maior reprodutibilidade do que aqueles obtidos quando a matriz **MOF-808-EDTA** foi utilizada, tendo em vista a diminuição dos desvios de padrão amostral. A média de adsorção no tempo final foi de 43 ± 1 mmol.L<sup>-1</sup>, 97 ± 3 mmol.L<sup>-1</sup> e 57 ± 5 mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Vale ressaltar que os melhores resultados foram obtidos com a MOF funcionalizada com o aminoácido, uma vez que além de uma maior capacidade de adsorção para o mercúrio, esse material apresentou também uma considerável seletividade para esse metal, apesar de uma cinética de adsorção mais lenta.

A Figura 18 resume os principais resultados obtidos nessa etapa final do trabalho. Nela estão compilados os dados de eficiência de remoção dos íons divalentes mercúrio, chumbo e cádmio pelos materiais **MOF-808-Cys**, **MOF-808-EDTA** e **MOF-808**.



Figura 18. Eficiência de remoção de metais pesados pelos adsorventes MOF-808-Cys (em vermelho), MOF-808-EDTA (em roxo) e MOF-808 (em cinza).

A Figura 18, portanto, resume paralela e comparativamente os dados de capacidade de adsorção máxima de mercúrio, chumbo e cádmio obtidos para cada tipo de material adsorvente. Como pode ser atestada pela análise da figura, a primeira constatação importante foi a de que, de fato, os processos de funcionalização da **MOF-808** contribuíram significativamente para a melhoria da capacidade de adsorção de metais pesados por esses materiais baseados em redes metalorgânicas. Além disso, e como esperado, a MOF funcionalizada com EDTA apresentou alta eficiência de adsorção, embora não tendo sido observado nenhum efeito de seletividade. No entanto, os melhores resultados foram obtidos quando o material foi funcionalizado com a L-cisteína, que era uma das propostas iniciais do projeto no que diz respeito à obtenção de uma maior e mais seletiva remoção dos íons mercúrio(II) por esse material. Acredita-se que, nesse caso, o mecanismo de adsorção possa ser explicado

Fonte: Autoria própria.

por interações do tipo ácido mole (íons Hg(II) de alta polarizabilidade) / base mole (enxofre da cisteína, S-donor) de Pearson. Dentro dessa mesma perspectiva, esse trabalho propõe também, para esse mesmo material funcionalizado, que por esse aminoácido apresentar em sua estrutura um segundo grupo coordenante (cisteína, N-donor), há uma preferência de coordenação desse sítio pelo ácido menos mole, chumbo, quando comparado ao íon cádmio, razão pela qual a capacidade de adsorção do primeiro (57%) foi consideravelmente maior (43% para os íons cádmio), nesse caso.

# 4.4.2 Caracterizações dos materiais após a adsorção dos metais

## 4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Observa-se nas Figuras 19-21 que, após a adsorção dos metais pesados pela **MOF-808**, não houve alterações morfológicas nas partículas da MOF, nem agregação ou destruição das estruturas.



Figura 19. Imagem MEV da MOF-808 após adsorção de íons Cd(II).

Fonte: Autoria própria.

Figura 20. Imagens MEV da MOF-808 após adsorção de íons Hg(II).



Figura 21. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808 após adsorção de íons Pb(II).



#### Fonte: Autoria própria.

Analogamente, as partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura antes e depois da adsorção, no caso da **MOF-808-EDTA**, também não apresentaram alterações significativas, como pode ser atestado pela análise das Figuras 19-21.

Figura 22. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Cd(II).



Figura 23. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Hg(II).



Fonte: Autoria própria.

Figura 24. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-EDTA após adsorção de íons Pb(II).



De maneira similar, as partículas observadas por microscopia eletrônica de varredura antes e depois da adsorção, no caso da **MOF-808-Cys**, também não apresentaram alterações significativas, como pode ser atestado pela análise das Figuras 25-27; no entanto, observa-se que há o aparecimento de energia estática na superfície do material, gerando imagens de baixa resolução, como já discutido anteriormente.

Figura 25. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Cd(II).



Fonte: Autoria própria.

Figura 26. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Pb(II).



Figura 27. Microscopia eletrônica de varredura da MOF-808-Cys após adsorção de íons Hg(II).



Fonte: Autoria própria.

# 4.4.2.2 Espectroscopia por energia dispersiva

A espectroscopia por energia dispersiva apresentou uma perspectiva qualitativa dos elementos presentes nas amostras. No primeiro caso (Figura 28), são apresentados os espectros da **MOF-808** após adsorção de cada metal pesado.





Como esperado, pode ser encontrada a presença de picos respectivos dos metais pesados e dos componentes da **MOF-808** (C, O e Zr). Com estes resultados, sugere-se que ocorreu a adsorção dos metais na estrutura do material. Além disso, nota-se também a presença do elemento cloro nos espectros 1 e 2, tendo em vista que a adsorção foi realizada a partir de soluções dos cloretos metálicos, respectivamente, CdCl<sub>2</sub> e HgCl<sub>2</sub>. No caso do íon chumbo(II), entretanto, a adsorção foi feita a partir de uma solução precursora de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Em seguida, foram obtidos espectros da **MOF-808-EDTA** após adsorção dos metais pesados, que estão apresentados na Figura 29.





Fonte: Autoria própria.

Como esperado, a primeira diferença a ser destacada é a presença do elemento nitrogênio presente em cada espectro, proveniente da molécula de EDTA. Além disso, é possível observar que há uma maior área do pico do metal pesado adsorvido em relação aos observados na Figura 28, para a **MOF-808**. Este fato indica que, no caso da **MOF-808-EDTA**, realmente houve uma maior eficiência de adsorção dos metais comparado à MOF sem funcionalização.

Os espectros da **MOF-808-Cys**, consequentemente, possuem como diferencial principal a presença do elemento enxofre, presente no aminoácido L-cisteína, como indicado na Figura 30 a seguir. Outro ponto a se ressaltar é a diferença entre a área do pico do metal pesado, diferentemente dos outros casos há a diminuição da área

do pico relativo ao cádmio, demonstrando menor eficiência de adsorção desse. Notase, dessa forma, seletividade da **MOF-808-Cys** ao mercúrio, pois a área desse é muito maior paralelamente que a dos outros metais pesados analisados.





Fonte: Autoria própria.

# 4.4.2.3 Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho

O uso da técnica FTIR, nesse caso, foi importante para confirmar que de fato a estrutura do material adsorvente não sofreu colapso ao entrar em contato com os metais pesados em questão. Os espectros antes e após adsorção não apresentam alterações significativas e, portanto, as estruturas das matrizes porosas não devem ter se modificado, como pode ser observado nas Figuras 31, 32, 33 para a **MOF-808**, **MOF-808-EDTA** e **MOF-808-Cys**, respectivamente.





Fonte: Autoria própria.





Fonte: Autoria própria.



Figura 33. Espectros vibracionais na região do infravermelho da MOF-808-Cys após adsorção de Pb(II), Hg(II) e Cd(II).

Fonte: Autoria própria.

Como se pode confirmar, os espectros indicados após a adsorção são comparáveis ao das matrizes sem o analito de interesse de extração, sem o aparecimento de bandas significativas para o estudo em questão.

### 5. CONCLUSÃO

A síntese da **MOF-808** em escala nanométrica foi obtida e caracterizada, e em seguida, a funcionalização com EDTA foi um sucesso, bem como a com L-cisteína. Em todos os casos a dimensão do material estava na faixa de 27-204 nm, incidindo em uma grande área de superfície para contato com os íons de metal pesado Hg(II), Pb(II) e Cd(II).

O estudo de funcionalização das MOFs conferiu grande aumento das propriedades de extração da rede metalorganica escolhida como matriz para o estudo, como o previsto. A **MOF-808** foi escolhida devido a sua estabilidade em variações bruscas de valores de pH e de temperatura, demonstrando um material possível para aplicação em ambientes agressivos, como as soluções que contem metal pesado, que são muito reativas. Assim, a aplicação da matriz não funcionalizada apresentou média de remoção máxima de 43 mmol.L<sup>-1</sup>, 87 mmol.L<sup>-1</sup> e 50 mmol.L<sup>-1</sup> para os íons Cd(II), Hg(II) e Pb(II), respectivamente. No entanto, os desvios observados para esse estudo demonstram baixa reprodutibilidade nas extrações, além disso, nota-se que o tempo máximo de análise, 240h, não foi suficiente para inferir o alcance máximo da adsorção de chumbo e cádmio, pois é vista uma linha de derivada ínfima e positiva entre 120h e 240h; indicativo de que o ensaio não alcançou a remoção máxima pela **MOF-808**. Enquanto que o mercúrio alcançou o tempo mínimo para máxima adsorção em 120h.

A incorporação do EDTA nos poros, como esperado, tendo em vista que esse se classifica como famoso agente quelante, aumentou a eficiência de adsorção da matriz, gerando acréscimo de adsorção de 142%, 13,3% e 109% para os íons cádmio, mercúrio e chumbo, respectivamente, em relação a matriz não funcionalizada. Contudo, devido justamente ao seu efeito quelante, não se constata seletividade na adsorção, tendo eficiência de até mesmo 99-98% dos íons. O desvio dos valores obtidos foi menor, no entanto, ainda podem ser considerados elevados quando comparados com os valores da última rede metalorganica funcionalizada, a **MOF-808-Cys**.

Essa que, por sua vez, demonstra seletividade na retirada dos íons de mercúrio, que são ácidos moles de Pearson, apresentando o enxofre, considerado uma base mole e facilmente polarizável pelo metal em questão. Nesse sentido, a **MOF-808-Cys**  apresentou adsorção de 97  $\pm$  3 mmol.L<sup>-1</sup> para o mercúrio divalente e 43  $\pm$  1 mmol.L<sup>-1</sup> e 57  $\pm$  5 mmol.L<sup>-1</sup>, respectivamente, para o cádmio e o chumbo, ambos divalentes. Esses últimos dados revelam a maior interação do nitrogênio com o chumbo que com o cádmio. Outro fator importante de ser realçado é a reprodutibilidade dos dados, sendo visível que os desvios entre os dados para essa MOF foram os menores. Entretanto, o tempo mínimo para maior adsorção é demonstrado na **MOF-808-EDTA**, cuja qual demonstrou melhor efeito cinético.

Os materiais antes e após adsorção foram caracterizados por FTIR, MEV e EDS e demonstraram integridade equivalente antes e após a adsorção. O tamanho e morfologia do material foram preservados, bem como os níveis vibracionais encontrados no FTIR. O EDS foi capaz de demonstrar de maneira qualitativa os dados encontrados pelo estudo de quantificação, devido ao aumento das áreas dos metais pesados no seu espectro, e, também de comprovar a adsorção dos elementos em questão.

O estudo, em geral, comprova que a funcionalização das MOFs aumenta a interação com o adsorvato, aumentando a eficiência de remoção, reprodutibilidade de dados e, também, efeito cinético. Logo, encontra-se potencial na rede metalorganica para tratamento de soluções aquosas e contenção de resíduos tóxicos considerando a biorremediação.

#### 5.1 PERSPECTIVAS

O material produzido até o momento é feito na forma de pó, dificultando o escalonamento do material para escala industrial; refreando, nesse contexto, a aplicação em larga escala. No entanto, a **MOF-808**, quando sintetizada, gera inicialmente um monolito (vide item 4.1, figura 8) que poderia ser utilizado para a produção de granulos para recheio de colunas industriais, solucionando o problema da modelagem em pó.

O produto analisado na figura 8, contudo, é instável em água e forma uma dispersão em tempo curto, assim, para a produção de granulos poder-se-ia aproveitar a metodologia proposta por Figueira e colaboradores, em 2020, revestindo a **MOF-** **808** funcionalizada com o polímero **PMMA** (Polimetilmetacrilato), aumentando a sua estabilidade como um aglomerado sólido único em meio aquoso.

Além disso, há como meta testar outros agentes de funcionalização que sejam seletivos para os outros analitos desse trabalho. Ademais, gerar outras formas de *shaping* inéditas que possam impulsionar a aplicação do material em escala não apenas laboratorial. Outro ponto relevante esperado encontra-se na caracterização dos materiais já obtidos por meio da difração de raios-X, espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X e fisissorção de nitrogênio, a fim de se corroborar e reafirmar os dados obtidos até então, e aferir a área de superfície disponível em cada.

Não obstante, pretende-se testar o uso de troca de solventes pós adsorção para dessorção dos metais extraídos, para que esses possam ser reciclados e se obtenha uma economia circular, princípio fundamental da química verde.

# REFERÊNCIAS

- ONU Organização das Nações Unidas. Declaração Universal dos Direitos da Água - 1992. Disponível em : <http://www.direitoshumanos.usp.br/index.php/Meio-Ambiente/declaracaouniversal-dos-direitos-da-agua.html>. Acessado em 11/2020.
- 4ª edição das Guias da OMS sobre Qualidade da Água para Consumo Humano . julho, 2011. Disponível em : <a href="https://www.who.int/water\_sanitation\_health/publications/2011/dwq\_guidelines/s/en/">https://www.who.int/water\_sanitation\_health/publications/2011/dwq\_guideline s/en/>. Acessado em 11/2020.
- VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of the Total Environment, v. 407, n. 2, p. 853–868, 1 jan. 2009.
- SANTIN, J. R.; GOELLNER, E. A Gestão dos Recursos Hídricos e a Cobrança pelo seu Uso. Seqüência: Estudos Jurídicos e Políticos, v. 34, n. 67, p. 199–221, 2013.
- Agência Nacional de Águas (ANA), HIDROWEB, <www.ana.gov.br>. Acessado em 10/2020.
- NBR ISO 14001 Sistema de gestão ambiental: especificação e diretrizes para uso. Rio de Janeiro: ABNT. 14 p.
- DUFFUS, J.H. Heavy metals A meaningless term? Pure and Applied Chemistry. v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002
- WIJAYAWARDENA, M. A. A.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Exposure, Toxicity, Health Impacts, and Bioavailability of Heavy Metal Mixtures.
  [s.l.] Elsevier Inc., 2016. v. 138
- IBAMA Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. Disponível em : <a href="http://www.ibama.gov.br/noticias/730-2019/1881-rompimento-de-barragem-da-vale-em-brumadinho-mg-destruiu-269-84-hectares">http://www.ibama.gov.br/noticias/730-2019/1881-rompimento-de-barragem-da-vale-em-brumadinho-mg-destruiu-269-84-hectares</a>. Acessado em 11/2020.
- 10. MEYER, U.; HAGEN, W.; MEDEIROS, C. Mercury in a northeastern Brazilian mangrove area, a case study: Potential of the mangrove oyster Crassostrea rhizophorae as bioindicator for mercury. Marine Biology, v. 131, n. 1, p. 113–

121, 1998.

- VALLS, M.; DE LORENZO, V. Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution. FEMS Microbiology Reviews, v. 26, n. 4, p. 327–338, 2002.
- 12. CAO, Z.; GU CAO, H. Unified Field Theory and Topology of Nuclei. International Journal of Physics, v. 2, n. 1, p. 15–22, 2014.
- 13. LIMA, Veronica Ferreira; MERÇON, Fábio. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**, [*S. l.*], p. 199-205, 1 nov. 2011.
- TERAMOTO, E. H. et al. Metal speciation of the Paraopeba river after the Brumadinho dam failure. Science of the Total Environment, v. 757, p. 143917, 2021.
- VERGILIO, S. et al. Science of the Total Environment Immediate and longterm impacts of one of the worst mining tailing dam failure worldwide (Bento Rodrigues, Minas Gerais, Brazil). Science of the Total Environment, v. 756, p. 143697, 2021.
- 16. RENATA, P. et al. Chemosphere Assessing the spatial distribution and ecologic and human health risks in mangrove soils polluted by Hg in northeastern Brazil. Chemosphere, v. 266, p. 129019, 2021.
- VIERS, J.; DUPRÉ, B.; GAILLARDET, J. Chemical composition of suspended sediments in World Rivers: New insights from a new database. Science of the Total Environment, v. 407, n. 2, p. 853–868, 1 jan. 2009.
- GLOAGUEN, T. V.; MOTTA, P. N. S. D.; COUTO, C. F. A grain-size correction for metal pollution indexes in river sediments. International Journal of Sediment Research, v. 36, n. 3, p. 362–372, 2021.
- MAGRI, E. et al. Cadmium and lead concentrations in yerba mate leaves from agroforestry and plantation systems: An international survey in South America.
  Journal of Food Composition and Analysis, v. 96, n. October 2020, 2021.
- 20. DROUT, R. J. et al. Can Metal-Organic Framework Composites Contain the Water Contamination Crisis? ACS Central Science, v. 4, n. 3, p. 321–323, 2018.
- 21.BATTEN, S. R. et al. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **CrystEngComm**, v. 14, n. 9, p. 3001,

2012.

- 22. BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). Pure and Applied Chemistry, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.
- 23. CAO, Z.; GU CAO, H. Unified Field Theory and Topology of Nuclei. International Journal of Physics, v. 2, n. 1, p. 15–22, 2014.
- 24. LIU, X. M.; XIE, L. H.; WU, Y. Recent advances in the shaping of metalorganic frameworks. Inorganic Chemistry Frontiers, v. 7, n. 15, p. 2840– 2866, 2020
- 25. DOLGOPOLOVA, E. A.; RICE, A. M.; SHUSTOVA, N. B. Actinide-based MOFs: A middle ground in solution and solid-state structural motifs. Chemical Communications, v. 54, n. 50, p. 6472–6483, 2018.
- 26. LI, B. et al. Mercury nano-trap for effective and efficient removal of mercury(II) from aqueous solution. **Nature Communications**, v. 5, n. May, p. 1–7, 2014.
- 27. LIU, B. et al. Highly efficient removal of arsenic(III) from aqueous solution by zeolitic imidazolate frameworks with different morphology. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 481, p. 358–366, 2015.
- 28. REICHSTÄDTER, M. et al. Cysteine-modified silica resin in DGT samplers for mercury and trace metals assessment. **Chemosphere**, v. 263, 2021.
- 29. FURUKAWA, H. et al. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444–1230444, ago. 2013.
- LEE, J. H. et al. Functionalization of zirconium-based metal–organic frameworks for gas sensing applications. Journal of Hazardous Materials, v. 403, n. July 2020, p. 124104, 2021.
- 31.LEE, Y. R. et al. Selective Adsorption of Rare Earth Elements over Functionalized Cr-MIL-101. ACS Applied Materials and Interfaces, v. 10, n. 28, p. 23918–23927, 2018.
- 32. LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. Nature, v. 402, n. November, p. 276–279, 1999.
- 33. PENG, Y. et al. A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion. Nature Communications, v. 9, n. 1, 2018.

- 34. SEOANE, B. et al. Multi-scale crystal engineering of metal organic frameworks. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 307, p. 147–187, 2015.
- 35. STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. Chemical Reviews, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.
- 36. WANG, X. SEN et al. A mesoporous metal-organic framework with permanent porosity. Journal of the American Chemical Society, v. 128, n. 51, p. 16474–16475, 2006.
- 37. YAGHI, O. M. et al. Reticular synthesis and the design of new materials. **Nature**, v. 423, n. 6941, p. 705–714, 2003.
- 38. VIEIRA, J. et al. Propriedades vibracionais e ópticas da cisteína em solução aquosa com variação de pH: uma comparação entre resultados teóricos e experimentais. n. June, p. 309–317, 2015.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., Introdução à Espectroscopia, Cengage Learning, 2010.
- 40. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, 5<sup>a</sup> Edição, 1997.
- 41. SHRIVER & ATKINS. Química Inorgânica. 4 ed. Guanabara Koogan, 2008.
- 42. COTTON, Albert; WILLKINSON, Geoffrey. Advanced Inorganic Chemistry.6 ed. John Wiley Profesior, 1999.
- 43. SMART,L., MOORE,E. Solid State Chemistry. An introduction. London, Chapman & Hall, 1993, 292p. ou 4th edition Boca Raton, CRC Press, 2012, 465p.
- 44. FIGUEIRA, F. et al. Easy processing of metal-organic frameworks into pellets and membranes. **Applied Sciences (Switzerland)**, v. 10, n. 3, 2020.