



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

ESTUDO DA HETEROJUNÇÃO  $U\text{iO}-66/\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$  COMO FOTOCATALISADOR ATIVO  
PELA LUZ VISÍVEL PARA TRATAMENTO DE AZUL DE METILENO EM EFLUENTES

BRASÍLIA

2024

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

ESTUDO DA HETEROJUNÇÃO UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> COMO FOTOCATALISADOR ATIVO  
PELA LUZ VISÍVEL PARA TRATAMENTO DE AZUL DE METILENO EM EFLUENTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Ingrid Távora Weber.

Co-orientador: Prof. Dr. Ídio Alves de Sousa Filho.

BRASÍLIA

2024

HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRÉ

ESTUDO DA HETEROJUNÇÃO UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> COMO FOTOCATALISADOR ATIVO  
PELA LUZ VISÍVEL PARA TRATAMENTO DE AZUL DE METILENO EM EFLUENTES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade de Brasília, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química.

Data de Aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Ivani Malvestiti

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Silvia Cláudia Loureiro Dias

Aos meus pais, pelo sacrificio da ausência.

## **AGRADECIMENTOS**

À minha família, pelo incentivo.

Ao meu noivo, Flávio, por ser o amor da minha vida.

Aos meus orientadores, pela leveza com a qual ensinam, inspiram e acolhem. Hei de ser melhor por tudo que aprendi com eles, sobre química e sobre a vida.

Aos amigos do laboratório, por fazermos ciência juntos. Aos amigos da vida, por serem conforto em meio ao caos.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

You can't always get what you want, but if you try sometimes, you might just find, you  
get what you need – The Rolling Stones

## RESUMO

As mudanças climáticas que acometem o planeta fomentam a corrida pelo desenvolvimento sustentável. Nesse sentido, a química verde é aliada na articulação de processos que promovam soluções para problemáticas ambientais, como a contaminação de efluentes aquosos. Por sua vez, o tratamento desses efluentes pode ser realizado empregando processos oxidativos avançados, que promove a oxidação de moléculas orgânicas, dando origem a compostos menores como CO<sub>2</sub>, água e ânions inorgânicos. Nesse âmbito, a fotocatalise heterogênea permite a degradação de matéria orgânica catalisada por semicondutores na presença de luz. Buscando melhor aproveitamento da luz solar, semicondutores ativos na luz visível despertam o interesse, como o nitreto de carbono (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). Apesar disso, esse semicondutor apresenta problemas de desempenho, que podem ser mitigados pelo procedimento de heterojunção – combinação de dois semicondutores. O UiO-66 (Zr) é um MOF (material híbrido metal-orgânico) que apresenta propriedades importantes para a fotocatalise, como elevada área superficial e resistência mecânica e térmica. Sua síntese tradicional conta com a utilização de *N,N*-dimetilformamida (DMF) como solvente, prejudicial à saúde e ao meio ambiente. Neste trabalho, buscou-se determinar uma metodologia alternativa a síntese tradicional do UiO-66, com a substituição por um solvente menos danoso. Não somente, realizou-se a síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> através da pirólise da ureia, bem como a heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A síntese verde do UiO-66, utilizando  $\gamma$ -valerolactona, foi bem-sucedida, apresentando o excelente rendimento de 80%, além de repetibilidade do método. Os principais parâmetros para atingir o sucesso da síntese foram o tempo de agitação da mistura reacional e a temperatura de aquecimento. A metodologia de síntese que utiliza acetona como solvente também forneceu resultado promissor. O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado apresentou características conforme reportado na literatura, caracterizado por espectroscopia IV e difração de raios X. O produto da síntese da heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (H1 e H2) foi caracterizado pelas mesmas técnicas, apresentando o resultado esperado de repetição das bandas características no espectro IV e picos no difratograma dos precursores. Ainda, os produtos das heterojunções foram caracterizados por espectroscopia de absorção da região UV-VIS, que foi utilizada para o cálculo do valor de *bandgap*, sendo obtido: 3,87 eV para o UiO-66; 2,72 eV para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; 2,76 eV para H1; e 3,1 para H2. Os testes de fotodegradação do azul de metileno mostraram que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> adsorve o corante. Por esse motivo, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com azul de metileno adsorvido foi testado na fotocatalise via seca, que apresentou descoloração após a exposição a luz por 5h.

Palavras-chave: UiO-66; g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; fotocatalise heterogênea; *bandgap*.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alguns exemplos de estruturas de MOFs. Fonte: Chemtube3d.....	18
Figura 2. Esquema representativo do UiO-66. Em a) <i>cluster</i> de zircônio e 12 ligantes de ácido tereftálico formando a estrutura do UiO-66. Em b) o ligante sendo compartilhado por dois <i>clusters</i> de zircônio. Legenda: esferas roxas = átomos de zircônio; esferas vermelhas = átomos de oxigênio; esferas cinza = átomos de carbono. Fonte: adaptado de Taddei (2016).....	20
Figura 3. Enantiômeros (R,S) da $\gamma$ -valerolactona.....	23
Figura 4. Diagrama de bandas de energia simplificado para semicondutores. Em a) excitação, pela luz incidente, dos elétrons ( $e^-$ ) da BV para a BC, com a formação subsequente das vacâncias ( $h^+$ ) na BV. Em b) e c) preenchimento das vacâncias por elétrons oriundos de outra unidade. ....	26
Figura 5. Em a) estruturas da triazina e heptazina destacadas pelo círculo pontilhado. Fonte: adaptado de Thomas et al. (2008). Em b) rota sintética de obtenção do nitreto de carbono a partir da ureia. Fonte: adaptado de Papailias <i>et al.</i> (2015) e Ong <i>et al.</i> (2016).....	28
Figura 6. Esquema representativo do sistema de heterojunção do UiO-66 com um semiconductor ao ser irradiado por luz solar. Fonte: adaptado de Liu <i>et al.</i> , 2022.....	29
Figura 7. Esquema representativo dos tipos de heterojunção. Em a) o tipo 1; b) o tipo 2; e c) o esquema Z. A e D indicam acceptor e doador de elétrons, respectivamente. Fonte: adaptado de Ong <i>et al.</i> (2016).....	32
Figura 8. Câmara fotocatalítica constituída de: uma caixa de isopor revestida com papel alumínio; placa de agitação; duas ventoinhas para circulação de ar; e quatro lâmpada de LED de 50W de luz branca fria (6500K) .....	43
Figura 9. Difratoograma de raios X da amostra A, produto da síntese A.....	45
Figura 10. Difratoograma de raios X da amostra B, produto da síntese B. ....	46
Figura 11. Difratoograma do reagente de partida $Na_2BDC$ . ....	46
Figura 12. Difratoograma de raios X da amostra C, produto da síntese C. ....	47
Figura 13. Difratoograma de raios X para o material de partida $ZrCl_4$ . ....	47
Figura 14. Difratoograma do reagente de partida $H_2BDC$ . ....	48
Figura 15. Difratoograma de raios X da amostra D, produto da síntese D. ....	49
Figura 16. Espectro de IV da $\gamma$ -valerolactona antes (preto) e depois (vermelho) da síntese F. ....	50
Figura 17. Difratoograma de raios X da amostra F, produto da síntese F. ....	51
Figura 18. Difratoograma de raios X da amostra G, produto da síntese G. ....	52
Figura 19. Difratoograma de raios X da amostra H, produto da síntese H. ....	53



Figura 20. Difratoograma de raios X da amostra I, produto da síntese I. ....	54
Figura 21. Difratoograma de raios X da amostra J, produto da síntese J. ....	54
Figura 22. Difratoograma de raios X da amostra K, produto da síntese K. ....	55
Figura 23. Difratoograma de raios X de referência do UiO-66. ....	55
Figura 24. Espectro de IV para a amostra K com atribuição das bandas características do UiO-66. ....	57
Figura 25. Curva de decomposição térmica da amostra K. ....	57
Figura 26. Difratoograma de raios X das replicatas da amostra K. ....	58
Figura 27. Difratoogramas das amostras A-K e do padrão UiO-66. ....	59
Figura 28. Difratoograma de raios X da amostra L. ....	61
Figura 29. Difratoograma de raios X da amostra M. ....	62
Figura 30. Difratoograma de raios X da amostra N. ....	62
Figura 31. Difratoograma de raios X da amostra O. ....	63
Figura 32. Difratoograma de raios X da amostra P. ....	64
Figura 33. Difratoograma de raios X da amostra Q. ....	64
Figura 34. Difratoograma de raios X da amostra R. ....	65
Figura 35. Difratoograma de raios X da amostra S. ....	65
Figura 36. Difratoograma de raios X da amostra T. ....	66
Figura 37. Difratoograma de raios X da amostra U. ....	67
Figura 38. Difratoograma de raios X das amostras L-U. Estrela identifica os picos característicos do UiO-66 e círculo assinala os picos característicos do H <sub>2</sub> BDC. ....	67
Figura 39. Difratoograma de raios X do UiO-66 (cinza) e UiO-66 ativado (vermelho). ....	68
Figura 40. Espectro de IV para o UiO-66 antes e depois da ativação. ....	69
Figura 41. Curva de decomposição térmica do UiO-66 antes (azul) e depois da ativação (vermelho). ....	70
Figura 42. Difratoograma de raios X do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado. ....	71
Figura 43. Espectro de absorção no IV do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado. ....	72
Figura 44. Difratoograma de raios X do material H1 sintetizado. Legenda: estrela sinaliza os picos característicos do UiO-66 e <i>hashtag</i> representa os picos característicos do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	73
Figura 45. Difratoograma de raios X comparativo do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UiO-66 (cinza), g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados. ....	73
Figura 46. Espectro de absorção de IV comparativo do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UiO-66 (cinza), g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados. ....	74

Figura 47. Espectro de absorção UV-VIS do material H1 (preto), g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados. ....	75
Figura 48. <i>Bandgap</i> (eV) calculado do UiO-66. ....	75
Figura 49. <i>Bandgap</i> (eV) calculado do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	76
Figura 50. <i>Bandgap</i> (eV) calculado do material H1. ....	76
Figura 51. Difratoograma de raios X do material H2. Legenda: estrela sinaliza os picos característicos do UiO-66 e <i>hashtag</i> representa os picos característicos do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	77
Figura 52. Difratoograma de raios X comparativo do UiO-66 ativado (azul), do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (vermelho) e do material H2 (cinza). ....	78
Figura 53. Espectro de absorção de IV para o material H2. ....	79
Figura 54. Espectro de absorção UV-VIS do material H2. ....	79
Figura 55. <i>Bandgap</i> (eV) calculado do material H2. ....	80
Figura 56. Curva analítica do azul de metileno. ....	81
Figura 57. Ensaio de fotodegradação do azul de metileno com os fotocatalisadores. ....	81
Figura 58. Curvas de descoloração da solução de azul de metileno com os seguintes fotocatalisadores: UiO-66 (vermelho); UiO-66 ativado (lilás); g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (azul); heterojunção 1 (verde); heterojunção 2 (amarelo); e o branco, sem nenhum fotocatalisador (preto). ....	82
Figura 59. Fotodegradação na câmara fotocatalítica do azul de metileno adsorvido no g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	84
Figura 60. Fotodegradação do azul de metileno na superfície do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . ....	85
Figura 61. Espectro de absorção de UV-VIS para o g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> com o azul de metileno adsorvido (antes, azul) e após a fotocatalise (depois, vermelho). ....	86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para cada banda característica do UiO-66.....	21
Tabela 2. Valores de <i>bandgap</i> para UiO-66, g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> e UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> obtidos na literatura... 31	31
Tabela 3. Procedimentos das sínteses do UiO-66.....	35
Tabela 4. Relação de experimentos de fotodegradação do azul de metileno com os respectivos fotocatalisadores.....	44
Tabela 5. Valores de $2\theta$ em graus dos picos da amostra K e referência, com atribuição dos índices de Miller.....	56
Tabela 6. Sínteses para obtenção do UiO-66 com os parâmetros utilizados em cada metodologia e o resultado.....	60

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BC – Banda de condução

B.E.T. – Brunauer-Emmett-Teller

BV – Banda de valência

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DMF – Dimetilformamida

DRX – Difração de raios-X

$e^-$  - elétron fotografado

GVL –  $\gamma$ (gama)-valerolactona

$h^+$  - vacância fotografada

HKUST – *Hong-Kong University of Science and Technology* (Universidade de Ciência e Tecnologia de Hong-Kong)

IRMOF – *Isorecticular Metal Organic Framework* (Material híbrido metal-orgânico isorreticular)

IV – Infravermelho

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

MOFs – *Metal-Organic Frameworks* (Materiais Híbridos Metal-Orgânicos)

POA – Processos oxidativos avançados

RPF – *Rare-earth Polymeric Framework* (Estrutura polimérica de terras raras)

UIO – *University of Oslo* (Universidade de Oslo)

UV-VIS – Ultravioleta-visível

## SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO.....	14
II.	OBJETIVOS .....	16
III.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
1.	Materiais híbridos metal-orgânicos .....	17
2.	UiO-66 (Zr) .....	19
3.	Química Verde e Sustentabilidade .....	21
4.	Processos Oxidativos Avançados.....	24
5.	Nitreto de Carbono (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ).....	27
6.	Heterojunção UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	29
7.	Remoção de poluentes em meio aquoso por MOFs .....	32
IV.	METODOLOGIA.....	35
1.	Materiais.....	35
2.	Síntese do UiO-66 (Zr) .....	35
2.1	Síntese da amostra A .....	36
2.2	Síntese da amostra B .....	37
2.3	Síntese da amostra C .....	37
2.4	Síntese da amostra D.....	37
2.5	Síntese da amostra E .....	37
2.6	Síntese da amostra F.....	37
2.7	Síntese da amostra G .....	38
2.8	Síntese da amostra H.....	38
2.9	Síntese da amostra I.....	38
2.10	Síntese da amostra J .....	38
2.11	Síntese da amostra K.....	39
2.12	Síntese da amostra L .....	39
2.13	Síntese da amostra M .....	39
2.14	Síntese da amostra N.....	39
2.15	Síntese da amostra O.....	39

2.16	Síntese da amostra P.....	40
2.17	Síntese da amostra Q.....	40
2.18	Síntese da amostra R.....	40
2.19	Síntese da amostra S.....	40
2.20	Síntese da amostra T.....	40
2.21	Síntese da amostra U.....	40
3.	Ativação do UiO-66.....	41
4.	Síntese do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	41
5.	Síntese do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /UiO-66.....	41
5.1	Síntese da Heterojunção 1 (H1).....	41
5.2	Síntese da Heterojunção 2 (H2).....	41
6.	Caracterização.....	41
6.1	Difração de Raios X.....	41
6.2	Espectroscopia de absorção no IV.....	42
6.3	Espectroscopia de absorção no UV-VIS.....	42
7.	Teste de fotodegradação do azul de metileno.....	43
8.	Teste de fotodegradação do azul de metileno via seca.....	44
V.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
1.	Síntese e Caracterização do UiO-66 (Zr).....	45
2.	Ativação do UiO-66.....	68
3.	Síntese e Caracterização do g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	71
4.	Síntese e Caracterização do UiO-66/ g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	72
5.	Teste de fotodegradação do azul de metileno.....	80
6.	Teste de fotodegradação via seca do azul de metileno.....	83
VI.	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	87
VII.	PERSPECTIVAS.....	89
VIII.	REFERÊNCIAS.....	90

## I. INTRODUÇÃO

As ações antrópicas dos últimos séculos desencadearam consequências nos mais diversos âmbitos da superfície terrestre, acometendo atmosfera, litosfera e hidrosfera. O ciclo hidrológico – circulação da água entre o oceano, atmosfera e continente – padece das interferências humanas, como alterações do escoamento natural e desmatamentos, acarretando enchentes, bem como o transporte de contaminantes e poluentes, que afeta não somente fauna e flora, mas também a saúde e bem-estar dos próprios seres humanos.

O crescimento desenfreado da população e o desenvolvimento industrial culminou no acréscimo da produção de rejeitos, inserindo nos corpos de água contaminantes ricos em nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, e em carbono orgânico. O enriquecimento aquático promove o crescimento de biomassa vegetal que, ao morrer, sofre decomposição bacteriana, elevando o consumo de oxigênio do meio. O fenômeno descrito anteriormente denomina-se eutrofização e está associado ao derramamento de esgoto no ambiente aquático (Campello, 2006).

A resolução CONAMA 357 de 17 de março de 2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. O artigo 24 prevê que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora deve respeitar os limites estabelecidos pela resolução, que incluem: concentração de substâncias orgânicas e inorgânicas; temperatura; pH; concentração de materiais sedimentáveis; etc.

Para promover a mitigação do despejo inadequado de efluentes em ambientes aquáticos e a adequação a resolução CONAMA, o tratamento de resíduos deve ser empregado combinando eficácia e acessibilidade, uma vez explicitada a elevada demanda por essa atividade. No que tange o setor industrial, a crescente por essa atividade pode ser compreendida como reflexo do movimento sustentável, que acomete as mais diversas sociedades ao redor do globo, atrelada a intensificação das políticas ambientalistas.

Os metais tóxicos, corantes orgânicos, pesticidas, medicamentos etc. são alguns dos principais poluentes de corpos hídricos, devido sua natureza tóxica e/ou carcinogênica, podendo causar prejuízos ao meio ambiente e malefícios à saúde humana. Os corantes orgânicos são poluentes típicos do setor industrial, atrelado a diversos setores, como o têxtil e o de cosméticos (Ahmadijokani *et al.*, 2022; Lan *et al.*, 2024). Cerca de mil tipos e 700 mil toneladas de corantes

são produzidos anualmente, sendo que 15% dos corantes são perdidos durante o processo de tingimento, se tornando uma grave fonte de poluição (Ismail *et al.*, 2019).

Atualmente, no Brasil, a responsabilidade pelo tratamento de efluentes varia entre empresas públicas e privadas, que utilizam um sistema de tubulações para captação dos efluentes até uma Estação de Tratamento de Esgoto. As etapas de tratamento incluem: gradeamento; desarenação; tratamento biológico; decantação; e descarte (Santos, 2003). As estações adotam técnicas e instrumentos que melhor se qualificam ao tratamento, de acordo com algumas variáveis, como: demanda, tecnologia atual e orçamento (Oliveira, 2019).

Um método alternativo para o tratamento de efluentes, que não dispõe do sistema de tratamento descrito no parágrafo anterior, é o processo oxidativo avançado, que promove a oxidação de moléculas orgânicas, dando origem a compostos menores, CO<sub>2</sub>, água e ânions inorgânicos. Para tanto, a fotocatalise heterogênea – degradação das moléculas orgânicas por reações radicalares catalisadas por um semicondutor no estado sólido – tem despertado o interesse de pesquisadores nos últimos anos devido ao baixo custo e por ser um tratamento sustentável (Nogueira; Jardim, 1998).

Baseado nisso, o estudo de semicondutores ativos na luz visível tem como finalidade possibilitar o tratamento de efluentes através da fotocatalise heterogênea, incluindo a remoção e degradação de corantes orgânicos do meio aquoso.



## II. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização do semicondutor UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a partir da heterojunção entre o UiO-66 (Zr) e nitreto de carbono (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), para aplicação no tratamento de efluente aquoso de azul de metileno. Um ponto importante neste trabalho é estudar a síntese do UiO-66 (Zr) sem o solvente tradicional, DMF, buscando uma alternativa verde a metodologia.

### III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1. Materiais híbridos metal-orgânicos

Os materiais híbridos metal-orgânicos, popularmente conhecidos por MOFs (*metal-organic frameworks*), são um conjunto de estruturas cristalinas constituídas por um centro metálico e ligantes orgânicos que formam uma rede tridimensional supramolecular. Essa classe de materiais apresenta propriedades de grande interesse, como: alta porosidade; elevada área superficial; estabilidade mecânica e térmica; e flexibilidade química (Blay; Bobadilla; Cabrera García, 2018).

Essas propriedades, aliadas a ampla possibilidade de combinações de ligantes e metais, que permitem realizar a engenharia da estrutura de acordo com seu próprio interesse, despertam entusiasmo na congregação de materiais para utilização em diversas aplicações. Algumas dessas podem ser citadas: catálise; carreamento de fármacos; captura e armazenamento de gases; separação de misturas líquidas e gasosas; sensoriamento; entre outras (Younas *et al.*, 2020).

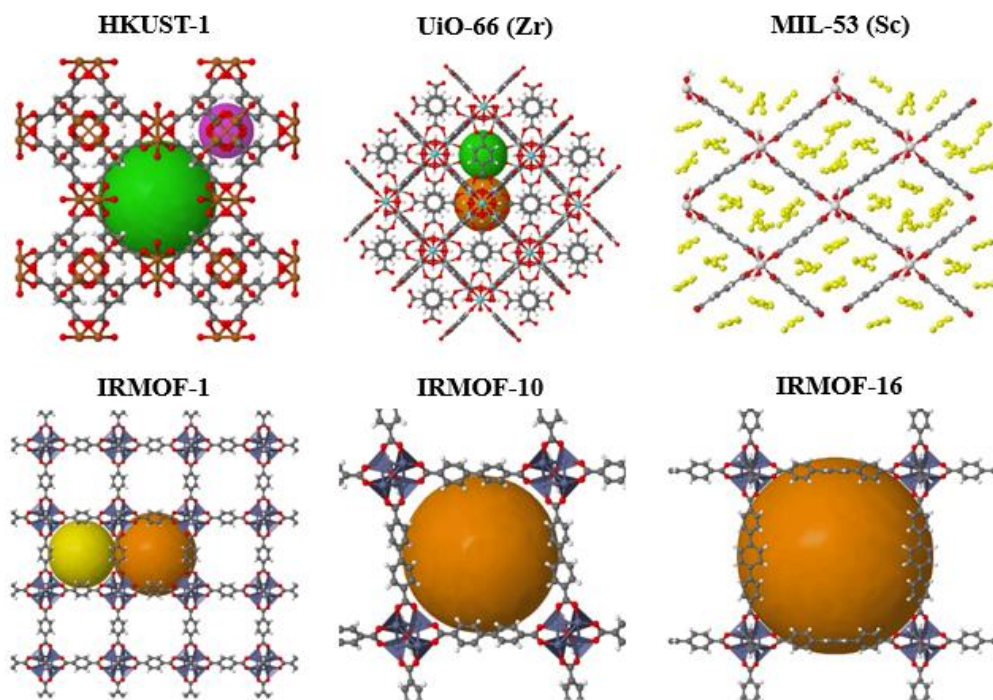
O centro metálico dos MOFs pode ser constituído por íons ou clusters, geralmente de metais de transição, mas também por outros elementos, como alumínio (Al), magnésio (Mg) ou lantanídeos (Ln). Os ligantes orgânicos devem apresentar grupos funcionais doadores de elétrons, como carboxilas, piridinas, azóis etc., além de dispor de uma estrutura rígida para que seja possível construir e sustentar uma rede estrutural polimérica firme. Essa característica nucleofílica dos ligantes orgânicos é requerida pela natureza da ligação coordenada em ponte com o centro metálico, na qual o ligante atua como uma base de Lewis – doadora de elétrons – e o metal como um ácido de Lewis – acceptor de elétrons (Blay; Bobadilla; Cabrera García, 2018; Li *et al.*, 2021).

Além disso, as moléculas orgânicas desempenham importante papel na porosidade dos MOFs, uma vez que cadeias mais longas acarretam poros maiores quando comparados com cadeias mais curtas. Outro fator importante é a força de interação do grupo funcional com o metal. Pode-se, ainda, funcionalizar o ligante para aumentar ou reduzir a interação com moléculas de interesse e, assim, aumentar ou diminuir a resistência e/ou rigidez da estrutura polimérica (Li *et al.*, 2021).

A estabilidade de um material cristalino pode ser compreendida como a resistência que a estrutura apresenta a degradação, seja ela térmica, mecânica ou química. No caso dos MOFs, a

elevada estabilidade está atribuída a natureza química dos íons metálicos, como o potencial de redução, estado de oxidação e o raio iônico; bem como a fatores de geometria da coordenação metal-ligante e  $pK_a$  dos ligantes (Blay; Bobadilla; Cabrera García, 2018).

Os MOFs são nomeados de acordo com duas sistemáticas diferentes: a) herdada da identificação de zeólitas, esse sistema utiliza a sequência de três letras indicativas do lugar de origem do novo sólido, seguidas por um número (MIL – *Materials of Institut Lavoisier*, na França; UiO – *University of Oslo*, na Noruega; HKUST – *Hong Kong University of Science and Technology*, em Hong Kong ; b) pela ordem sintética expressa por um número, que sucedem os termos MOF (MOF-5, por exemplo), IRMOF (*Isorecticular Metal-Organic Framework*), RPF (*Rare-earth Polymeric Framework*), entre outros (Férey, 2007; Batten *et al.*, 2013). A **Figura 1**, a seguir, exibe alguns exemplos de estruturas de MOFs com diferentes constituintes.



**Figura 1.** Alguns exemplos de estruturas de MOFs. Fonte: Chemtube3d.

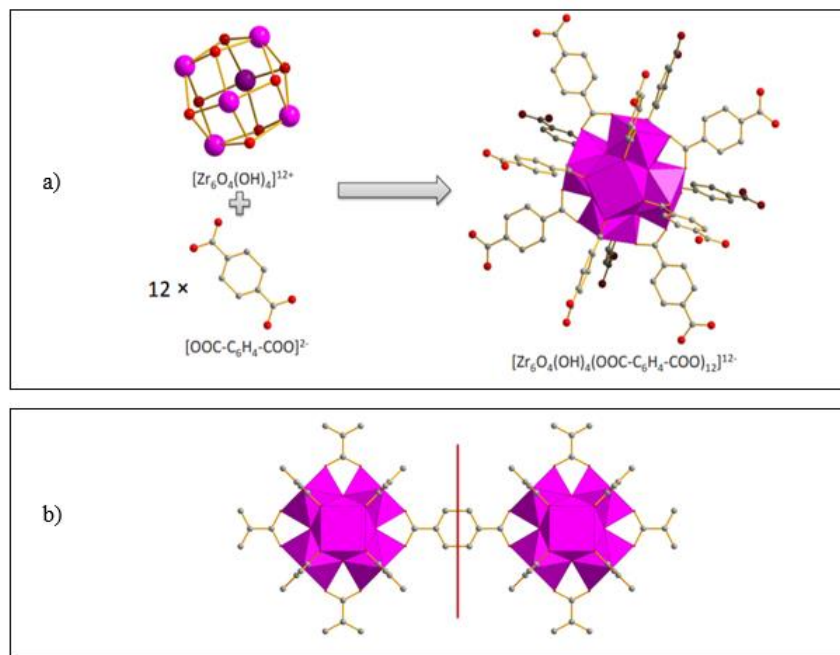
A síntese desses materiais pode ser realizada por uma variedade de métodos, como: eletroquímico, mecanoquímico, solvotermal, por microondas, por reação em fase sólida, entre outros. Dentre eles, o método solvotermal é bastante consolidado e utilizado pois possibilita a obtenção de melhores estruturas cristalinas. Esse método consiste na mistura reacional – um sal metálico, o ligante orgânico e o solvente, que pode ser orgânico ou aquoso – condicionada em um reator fechado, como uma autoclave, submetida a temperatura e pressão controlada. Uma desvantagem dessa metodologia é o elevado tempo de reação, geralmente de 24h, que

acarreta um alto gasto de energia (Miranda; Moura; Oliveira, 2021; Li *et al.*, 2021). Em contrapartida, o tempo reacional pode ser reduzido se a síntese solvotermal for assistida por microondas.

A caracterização dos MOFs tem o objetivo de confirmar a obtenção do material e pode ser realizada por meio de técnicas analíticas. A difração de raios X (DRX) fornece um padrão de picos relacionados aos planos cristalográficos característicos para cada material. Dessa forma, o difratograma apresenta o perfil topológico único da estrutura, cuja análise é realizada de maneira comparativa com os dados expressos na literatura. A espectroscopia na região do infravermelho (IV) permite identificar a formação de bandas características, oriundas das vibrações de ligação, indicando, por exemplo, a existência e o tipo de coordenação metal-ligante. A análise termogravimétrica (TGA) expressa a estabilidade térmica do material, além de indicar a presença de água de hidratação ou coordenação de possíveis impurezas contidas no produto e a rota de degradação térmica (Miranda; Moura; Oliveira, 2021).

## 2. UiO-66 (Zr)

Com pioneirismo atribuído ao grupo do Professor Lillerud da Universidade de Oslo, na Noruega (2008), o UiO-66 é um MOF construído a partir de *clusters* inorgânicos de zircônio ( $Zr_6O_4(OH)_4$ ) e ligantes de ácido tereftálico (1,4-benzoldicarboxílico). A estrutura é formada de modo que cada *cluster* se liga a 12 grupos carboxilatos, os quais coordenam os átomos metálicos ( $Zr_6O_4(OH)_4(OOC-C_6H_4-COO)_{12}$ ), como indicado na **Figura 2a**. Como cada ligante de ácido tereftálico apresenta dois grupos carboxilatos, esse se liga a dois clusters de zircônio (**Figura 2b**), de modo que a fórmula é reduzida para  $(Zr_6O_4(OH)_4(OOC-C_6H_4-COO)_6)$  (Liu, 2020; Taddei, 2016).



**Figura 2.** Esquema representativo do UiO-66. Em a) *cluster* de zircônio e 12 ligantes de ácido tereftálico formando a estrutura do UiO-66. Em b) o ligante sendo compartilhado por dois *clusters* de zircônio. Legenda: esferas roxas = átomos de zircônio; esferas vermelhas = átomos de oxigênio; esferas cinza = átomos de carbono. Fonte: adaptado de Taddei (2016).

O UiO-66 desperta interesse na comunidade científica por apresentar algumas características atrativas, como elevada estabilidade relativa, síntese relativamente simples em escala laboratorial, e propriedades vantajosas para diversas aplicações. Dentre as propriedades vantajosas, pode-se destacar a grande estabilidade termodinâmica desse MOF – mecânica, térmica, em meio ácido e aquoso – atribuída a forte ligação Zr–O (Winarta *et al.*, 2019).

A estrutura do UiO-66 apresenta cavidades tetraédricas e octaédricas, medindo 7,5 e 12 Å, respectivamente, bem como um volume de poros teórico de 0,77 cm<sup>3</sup>/g e área superficial de até 1.187 m<sup>2</sup>/g. A sua estrutura cristalina é do tipo cúbica de face centrada, apresentando simetria *fm-3m* (Winarta *et al.*, 2019; Cavka *et al.*, 2008).

Tradicionalmente empregado na síntese do UiO-66, o método solvotermal utiliza a mistura reacional de um sal de zircônio, ácido tereftálico e o solvente DMF em um reator selado sob aquecimento de 120°C por 24h. Variações dos parâmetros temperatura, tempo de síntese, reagentes de partida, pH do meio reacional e estequiometria dos reagentes são reportadas em estudos da síntese do UiO-66, ainda que o procedimento anteriormente descrito seja majoritariamente aplicado (Rahmawati; Ediaty; Prasetyoko, 2014).

O procedimento de caracterização do UiO-66 dispõe de um conjunto de técnicas que exibem perfis padrões para o material. O espectro na região IV possibilita a identificação de bandas características de estiramento e deformação angular da ligação O–Zr–O, bem como o estiramento do grupo carboxilato, proveniente do ligante. A **Tabela 1** reúne os números de onda em que essas bandas ocorrem, assim como as respectivas atribuições:

**Tabela 1.** Valores de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) e atribuições para cada banda característica do UiO-66.

Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1590-1550	Estiramento assimétrico $\text{COO}^-$
1400-1380	Estiramento simétrico $\text{COO}^-$
673	Estiramento $\mu_3\text{-O}$
556	Estiramento assimétrico O–Zr–O
470	Deformação angular (HO)–Zr–(OH)

Fonte: Valenzano *et al.*, 2011.

Para caracterização do UiO-66 por difração de raios X, o difratograma deve apresentar o pico principal em  $2\theta$  de  $\sim 7,4^\circ$ , bem como os picos característicos de  $\sim 8,5^\circ$ ,  $\sim 25,7^\circ$  e  $\sim 30,7^\circ$  (Rahmawati; Ediati; Prasetyoko, 2014). A análise termogravimétrica exhibe decomposição do material em temperatura superior a  $500^\circ\text{C}$ , relativa à decomposição do UiO-66 em óxido de zircônio (IV) (Cavka *et al.*, 2008).

### 3. Química Verde e Sustentabilidade

No início dos anos 90 nascia o conceito de Química Verde, com a premissa de desenhar produtos e processos químicos que reduzissem ou eliminassem o uso e geração de substâncias perigosas. Desde então, programas e iniciativas governamentais ao redor do globo investem na implementação da nova área, uma vez que o cenário das mudanças climáticas afloradas pelo aquecimento global tornam essa medida improrrogável (Anastas; Eghbali, 2010).

Ainda que compartilhem a mesma essência, os conceitos de química verde e sustentabilidade não são sinônimos. A sustentabilidade preconiza o suprimento das necessidades da geração atual sem comprometer as gerações futuras. Dessa maneira, a Química Verde pode ser compreendida como ferramenta para auxiliar a atingir os objetivos sustentáveis. Tal ferramenta dispõe de 12 princípios que guiam o desenho de um produto ou processo químico, sendo eles (Anastas; Eghbali, 2010):

1. Prevenção: é melhor prevenir a formação de resíduos do que tratá-lo depois de formado.
2. Economia atômica: os métodos de síntese devem preconizar a incorporação máxima de átomos dos reagentes no produto final.
3. Síntese segura: sempre que possível desenvolver metodologias que usem e gerem substâncias que possuem pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e meio ambiente.
4. Desenvolvimento de produtos seguros: produtos químicos devem ser desenvolvidos de modo que preserve a eficácia da sua funcionalidade ao mesmo tempo que tenha sua toxicidade reduzida.
5. Solventes e auxiliares seguros: a utilização de solventes e auxiliares deve ser desnecessária sempre que possível, mas quando necessária deve-se optar por aqueles inócuos.
6. Busca pela eficiência de energia: processos químicos que demandem a utilização de energia devem ser minimizados. Se possível, deve-se realizar procedimentos a temperatura e pressão ambientes.
7. Uso de matéria-prima renovável: a matéria-prima deve ser renovável em vez de recursos não-renováveis, sempre que for tecnicamente e economicamente viável.
8. Reduzir a derivação: evitar, quando possível, a utilização de componentes que formam derivados, a fim de minimizar a geração de resíduos.
9. Catálise: reagentes catalíticos, os mais seletivos possíveis, são superiores aos reagentes estequiométricos.
10. Produtos degradáveis: os produtos químicos devem ser desenvolvidos de modo que, ao final da sua função, sejam degradados em produtos inócuos, que não persistam no ambiente.
11. Análise em tempo real para prevenção de poluição: metodologias analíticas devem ser desenvolvidas de modo a permitir o controle da produção de substâncias perigosas durante o processamento, em tempo real.
12. Química segura para prevenção de acidentes: as substâncias utilizadas em um processo devem ser escolhidas de modo a minimizar os riscos de acidentes, como explosões e incêndios.

Como recomenda o quinto princípio da química verde, a substituição de um solvente prejudicial em uma síntese apresenta importância demasiada, uma vez que esse geralmente é





#### 4. Processos Oxidativos Avançados

Em consonância com a narrativa de química verde e sustentabilidade, o tratamento de poluentes orgânicos refratários – isto é, compostos não biodegradáveis ou de biodegradação muito lenta – tem chamado a atenção da comunidade científica. Isso se deve ao fato desses poluentes terem efeitos tóxicos nocivos aos seres humanos, como carcinogênicos, mutagênicos e teratogênicos, bem como apresentarem dificuldade na degradação por microrganismos, além de causarem prejuízos ao meio ambiente. Alguns compostos refratários são: orgânicos halogenados; fenóis; heterociclos; hidrocarbonetos policíclicos aromáticos; nitrogenados; surfactantes; entre outros (Bustillo-Lecompte, 2020). A importância de estudos que envolvam a remediação desses compostos é imprescindível uma vez que existe elevada demanda do tratamento de efluentes aquosos.

A preocupação por tecnologias oxidativas para o tratamento de água e resíduos aquosos datam o início dos anos 90, quando nessa época o processo de cloração era consolidado como um método efetivo para desinfecção de água potável. Além desse método acarretar a produção de trihalometanos, compostos carcinogênicos e poluentes ao meio ambiente, a regulamentação mais rígida para o controle de micropoluentes fomentou a busca por processos mais eficientes para o tratamento de poluentes orgânicos. Uma das alternativas foi o emprego dos processos oxidativos com ozônio e peróxido de hidrogênio, já que a oxidação não resultaria em espécies tóxicas (Chen, 1997).

Os processos oxidativos avançados (POA) apresentaram um progresso significativo para o tratamento de água residual contendo compostos orgânicos refratários. Essa tecnologia conta com a vantagem da decomposição desses compostos em moléculas menores não-tóxicas e biodegradáveis. O resultado da oxidação fornece como produto o dióxido de carbono, água e íons inorgânicos (Bustillo-Lecompte, 2020).

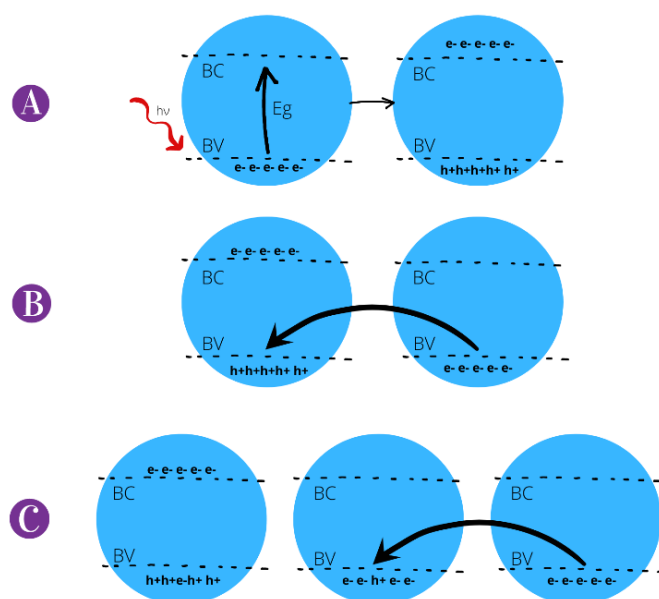
O mecanismo de funcionamento dos POA conta com a formação de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ) que reagem com as espécies orgânicas e promovem a mineralização destes em compostos inócuos. Esses radicais são fortes agentes oxidantes ( $E^\circ = 2,8\text{V}$ ) e são gerados a partir de reações com oxidantes fortes, como ozônio, peróxido de hidrogênio e semicondutores irradiados por radiação ultravioleta e visível (Nogueira; Jardim, 1998).

Dentre os POA, a fotocatalise heterogênea é uma das tecnologias mais estudadas, incluindo a aplicação em tratamento de águas contaminadas. A palavra fotocatalise é formada por “foto” e “catalise”, implicando em um processo que seja catalisado pela luz. A catalise, por sua vez,

pode ser definida como ação de um catalisador em uma reação química, onde catalisador é compreendido como substância que aumenta a taxa com que a reação química atinja o equilíbrio, sem ser consumido no processo. Esse procedimento envolve uma reação na superfície de um catalisador sólido, que geralmente são semicondutores. A partir desses conceitos, pode-se inferir que um fotocatalisador é uma substância na qual reage com fótons para acelerar a taxa com que o equilíbrio químico é atingido em uma reação (Chen, 1997).

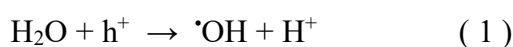
Os semicondutores são uma classe de materiais classificados no que diz respeito a sua estrutura eletrônica. A teoria de bandas afirma que, em um cristal contendo um elevado número de átomos ou moléculas, os orbitais atômicos com níveis de energia similares se combinam formando uma banda de energia. Os elétrons dos orbitais de menor energia dão origem à banda de valência (BV), e os orbitais vazios de maior energia originam à banda de condução (BC). O espaçamento entre nível eletrônico mais elevado da BV e o nível eletrônico de menor energia da BC é denominado de *bandgap* ( $E_g$ ) e denota uma região sem nenhum nível de energia permitido. Os materiais semicondutores apresentam valores de *bandgap* entre 0,2 e 4 eV, enquanto os condutores contam com a sobreposição das BV e BC; e os materiais isolantes, por sua vez, apresentam *bandgap* maiores que 5 eV (Chen, 1997).

A fotocatalise heterogênea geralmente é mediada por um semicondutor. O processo ocorre quando energia suficiente, isto é, maior ou igual a  $E_g$ , é fornecida para o semicondutor, promovendo um elétron ( $e^-$ ) da BV para a BC, como mostra o esquema na **Figura 4**. A promoção do elétron para a BC resulta em uma vacância ( $h^+$ ) na BV. Dessa forma, os semicondutores são capazes de conduzir eletricidade em temperatura ambiente na presença de luz, promovendo a catálise de reações (Ameta; Ameta, 2013).



**Figura 4.** Diagrama de bandas de energia simplificado para semicondutores. Em a) excitação, pela luz incidente, dos elétrons (e<sup>-</sup>) da BV para a BC, com a formação subsequente das vacâncias (h<sup>+</sup>) na BV. Em b) e c) preenchimento das vacâncias por elétrons oriundos de outra unidade.

O par elétron-vacância pode migrar para a superfície do catalisador, possibilitando a participação desses em reações de oxirredução, ou sofrer recombinação, na qual o elétron retorna para a vacância, liberando energia. As vacâncias podem reagir com moléculas de água ou íons hidroxila, formando radicais hidroxila, como apresentado nas reações (1) e (2), respectivamente. Os elétrons na superfície podem reduzir o oxigênio dissolvido no meio, promovendo a formação do íon radical superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>), como mostra a reação (3) (Ribeiro *et al.*, 2015).



Além dos processos citados anteriormente, denominados de mecanismo indireto, outro processo pode ocorrer na superfície do catalisador, denominado de mecanismo direto. O mecanismo direto de uma catálise heterogênea pode ser dividido em 4 etapas: a) adsorção, onde uma molécula de reagente se aproxima da superfície do catalisador sólido; b) outra molécula de reagente se aproxima da molécula adsorvida no catalisador; c) reação, onde ocorre o rearranjo eletrônico e, nessa etapa, podem ocorrer as reações com o par elétron-vacância gerado anteriormente; e d) dessorção, na qual o produto é liberado da superfície do catalisador. Devido à natureza do processo ser um fenômeno de superfície, quanto maior a área superficial do

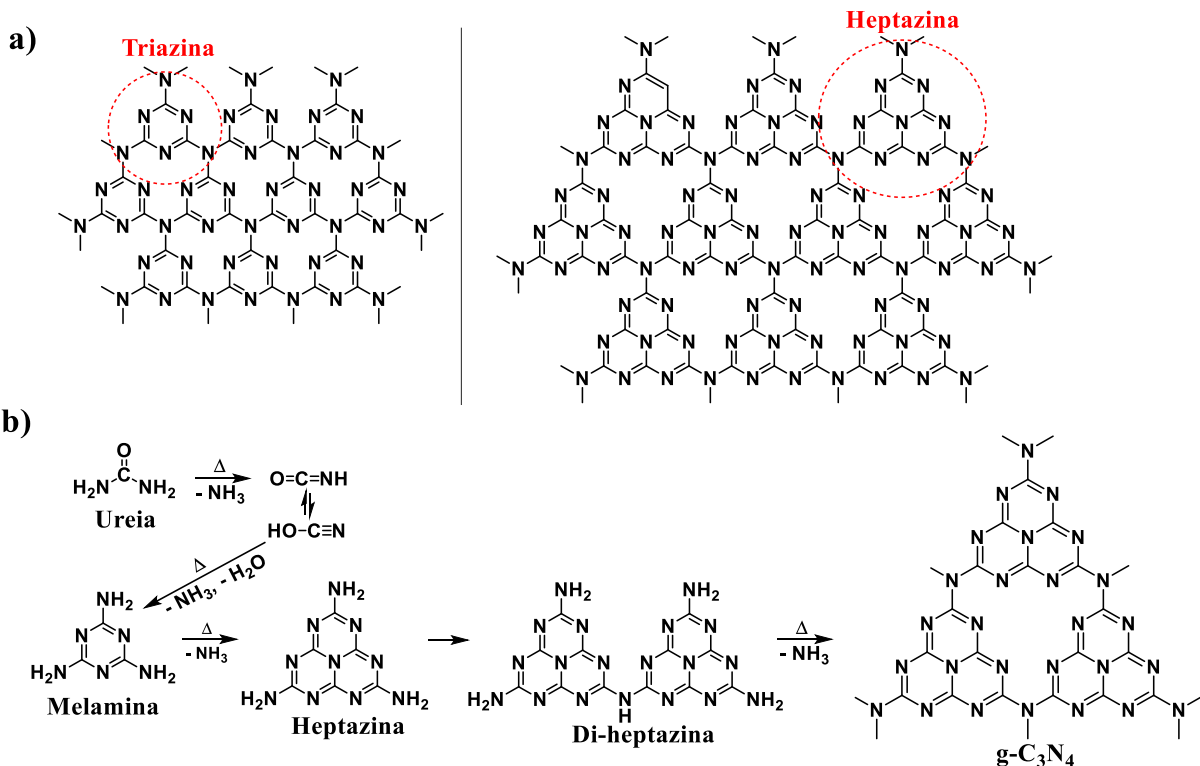
sólido, ou seja, a porosidade do catalisador, maior será a quantidade de sítios ativos capazes de realizar o mecanismo anteriormente descrito (Bustillo-Lecompte, 2020).

O fato de muitos fotocatalisadores absorverem radiação ultravioleta – como o  $\text{TiO}_2$ , por exemplo – limita o desempenho desses para a utilização da luz solar, uma vez que esse tipo de radiação corresponde a apenas 5% da luz incidente (Ribeiro *et al.*, 2015; Gurkan *et al.*, 2012). Outra limitação da fotocatalise está associada a recombinação dos pares elétron-vacância, o que diminui a efetividade da reação (Ribeiro *et al.*, 2015). Uma estratégia para superar esse desafio é o uso de heterojunção de semicondutores, que permite combinar propriedades complementares dos materiais para melhoria de desempenho (Ribeiro *et al.*, 2015). A heterojunção é capaz de formar um campo elétrico interno que facilita a transferência dos elétrons fotogerados, isto é, aqueles provenientes da excitação, e, assim, inibir a recombinação dos pares elétron-vacância (Zhang *et al.*, 2018b).

## 5. Nitreto de Carbono (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ )

O nitreto de carbono é um material polimérico promissor no campo de fotocatalise heterogênea. Apresentando diferentes alótropos, inclusive com semelhança de dureza e baixa compressibilidade do diamante ( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ), a sua forma mais estável em condições ambientes é a grafitica (g- $\text{C}_3\text{N}_4$ ), sendo citado em muitos trabalhos com diferentes formas de obtenção, variando desde o método sintético até os precursores (Thomas *et al.*, 2008).

O g- $\text{C}_3\text{N}_4$  pode ser obtido através da pirólise de reagentes ricos em carbono e nitrogênio, como a melamina e a ureia, onde a condensação das ligações carbono-nitrogênio desses precursores resulta em folhas bidimensionais de triazinas ou heptazinas conectadas por amins terciárias. As folhas, por sua vez, são mantidas unidas por forças de Van der Waals e as propriedades desse material incluem elevada estabilidade química e térmica, além de características ópticas e eletrônicas favoráveis para fotocatalise (Papailias *et al.*, 2015). A **Figura 5**, a seguir, exhibe as estruturas triazinas e heptazinas do g- $\text{C}_3\text{N}_4$ , bem como um esquema de rota sintética do nitreto de carbono a partir da ureia:



**Figura 5.** Em a) estruturas da triazina e heptazina destacadas pelo círculo pontilhado. Fonte: adaptado de Thomas et al. (2008). Em b) rota sintética de obtenção do nitreto de carbono a partir da ureia. Fonte: adaptado de Papailias *et al.* (2015) e Ong *et al.* (2016).

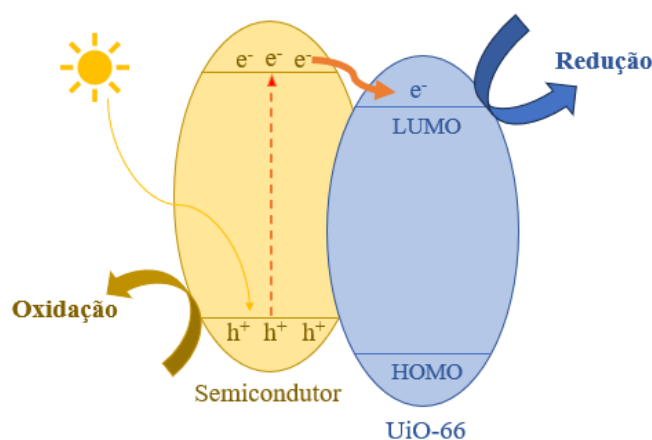
O entusiasmo para aplicação do  $g-C_3N_4$  na fotocatalise é proveniente do valor moderado de *bandgap* (2,7-2,8 eV) – menor do que o consagrado semicondutor  $TiO_2$  (3,2 eV) – conferindo absorção na região de luz visível, entre 450-460 nm, além do baixo custo de produção. Mais ainda, o  $g-C_3N_4$  apresenta estabilidade térmica até 600 °C e resistência química a ambientes alcalinos e ácidos, incluindo a não dissolução em solventes orgânicos, que combinados ao aspecto de não possuir metal em sua composição tornam esse material bastante vantajoso. Em 2009, menos de 50 publicações científicas correlacionavam os termos “ $g-C_3N_4$ ” e “fotocatalise”, enquanto em 2015 esse número saltou para mais de 600, evidenciando o interesse no desenvolvimento e aplicação desse semicondutor (Ong *et al.*, 2016).

Apesar das vantagens descritas anteriormente, o  $g-C_3N_4$  apresenta alguns problemas no que diz respeito a sua atividade fotocatalítica, como a elevada taxa de recombinação dos pares elétron-vacância, baixa condutividade elétrica e ausência de absorção acima de 460 nm. Dentro desse aspecto, novas tecnologias buscam minimizar tais desvantagens, como a heterojunção de dois semicondutores (Ong *et al.*, 2016).

## 6. Heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Dentre diversas aplicações, a fotocatalise heterogênea vem sendo investigada como aplicação para o UiO-66 devido a série de vantagens que esse material apresenta frente a outros semicondutores inorgânicos convencionais, como elevada porosidade e área superficial, bem como resistência mecânica e térmica. Apesar disso, o UiO-66 não apresenta fotoatividade superior aos semicondutores usuais, com absorção UV muito branda, oriunda da transição eletrônica  $\pi$ - $\pi$  do anel aromático do ligante ácido tereftálico (H<sub>2</sub>BDC), limitando, assim, a sua utilização na luz visível (Liu *et al.*, 2022).

A heterojunção do UiO-66 com outro semicondutor pode compensar a fraca absorção desse material na luz visível, além de desestimular a recombinação do par elétron-vacância. A heterojunção permite, além disso, prover uma elevada área superficial para a adsorção de espécies e sítios ativos para reação, aceitando os elétrons fotogerados de outro semicondutor e, posteriormente, reagindo com as moléculas adsorvidas na superfície, como mostra a **Figura 6** (Liu *et al.*, 2022).



**Figura 6.** Esquema representativo do sistema de heterojunção do UiO-66 com um semicondutor ao ser irradiado por luz solar. Fonte: adaptado de Liu *et al.*, 2022.

O g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, como já mencionado, apresenta atividade fotocatalítica na região do visível, além de ser um semicondutor sem elementos metálicos em sua composição e de baixo custo sintético. Entretanto, a taxa de recombinação dos pares elétron-vacância é muito elevada, acarretando a baixa eficiência desse material (Shi *et al.*, 2015).

Ainda com a tímida aparição em estudos de fotocatalise heterogênea, a heterojunção entre o UiO-66 e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tem mostrado resultados favoráveis, uma vez que a combinação desses dois semicondutores facilita a transferência e separação de elétrons, mitigando a recombinação

dos pares elétron-vacância. Além disso, a luz visível pode ser utilizada devido ao menor valor de *bandgap* que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> apresenta (Zhang *et al.*, 2018b).

Zhang *et al.* (2018a) sintetizaram a heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pelo método solvotermal, com adição do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na mistura reacional contendo reagentes precursores da tradicional síntese do UiO-66 (120°C/24h). O compósito teve sua atividade fotocatalítica avaliada a partir da oxidação do corante Rodamina B, exibindo uma degradação eficiente do mesmo em comparação aos materiais de partida puros.

Shi *et al.* (2015) prepararam a heterojunção a partir da agitação (24h) da mistura reacional contendo UiO-66 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em um béquer com água. Com objetivo de investigar a redução fotocatalítica do CO<sub>2</sub>, o estudo mostrou que o compósito detém de maior capacidade de adsorção e conversão de CO<sub>2</sub>, comparado ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro.

Wang *et al.* (2015) obtiveram a heterojunção através do tratamento térmico da mistura sólida UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (350°C/2h). O fotocatalisador sintetizado foi empregado na redução da água sob luz visível e possibilitou uma produção de hidrogênio (H<sub>2</sub>) de até 17 vezes maior do que o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sozinho.

Yi *et al.* (2019) também sintetizaram a heterojunção através do aquecimento da mistura sólida UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> em forno tubular (300°C/2h), onde o compósito exibiu melhor resultado na reação de redução de Cr(VI) do que os semicondutores sozinhos.

Assim como os anteriores, Zhang *et al.* (2018b) prepararam a heterojunção empregando o tratamento térmico da mistura sólida UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na mufla (350°C/2h) e utilizaram o fotocatalisador na degradação do pigmento azul de metileno, obtendo bons resultados.

Lan *et al.* (2024) realizaram a heterojunção pelo método solvotermal em banho de óleo, a 120°C por 24h. O produto foi utilizado na decomposição fotocatalítica da Rodamina B, com o melhor resultado conferido a heterojunção na proporção 1:1 m/m de UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, com tempo de degradação completa em 70 minutos. Esse trabalho se destaca por apresentar estudo fotocatalítico em meio aquoso de diferentes origens, como água deionizada, água de torneira e água de rio, tornando o ensaio mais próximo das condições reais de aplicação.

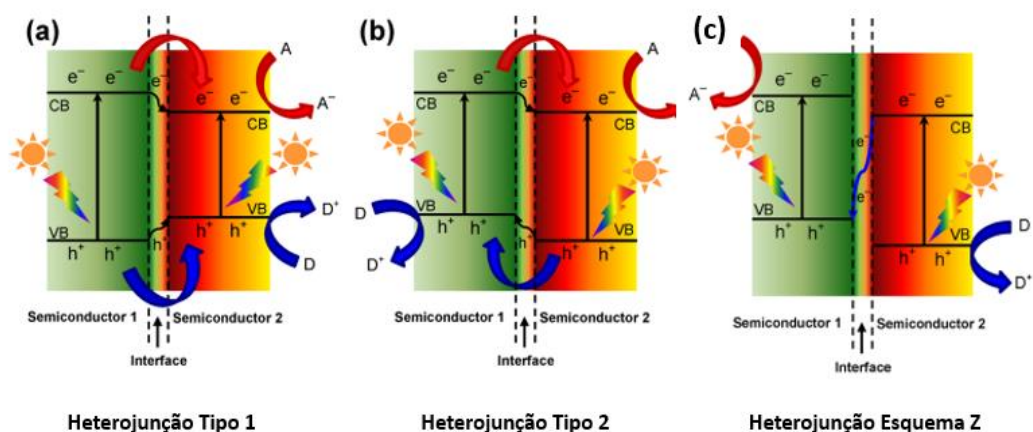
A **Tabela 2**, a seguir, exibe alguns valores de *bandgap* da heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> expressos nos trabalhos descritos anteriormente, bem como os respectivos semicondutores isolados.

**Tabela 2.** Valores de *bandgap* para UiO-66, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtidos na literatura.

Material	Valores de <i>bandgap</i> (eV)	Autor
UiO-66	3,84	Zhang <i>et al.</i> (2018a)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,57	
UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	3,79	
UiO-66	3,60	Zhang <i>et al.</i> (2018b)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,70	
UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,72	
UiO-66	3,88	Yi <i>et al.</i> (2019)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,80	
UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,78	
UiO-66	3,99	Lan <i>et al.</i> (2024)
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,92	
UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	2,95	

De acordo com a literatura, três tipos de heterojunções são aplicáveis para o UiO-66, ilustradas na **Figura 7**: a) tipo 1, onde as BC e BV de um semicondutor são inferiores e superiores ao do outro semicondutor, respectivamente; b) tipo 2, no qual as BC e BV de um semicondutor são inferiores ao do outro; c) e o esquema z, onde as BC e BV de um semicondutor (S1) são superiores ao do outro (S2). Na heterojunção de tipo 1, os elétrons e vacâncias ficam acumulados no semicondutor de menor *bandgap*, quando incididos pela luz, não permitindo a separação de cargas e sendo ineficiente para fotocatalise. Por outro lado, na heterojunção do tipo 2 os elétrons são acumulados em um semicondutor, enquanto as vacâncias são acumuladas em outro, impedindo a rápida recombinação dos pares elétron-vacância, sendo ideal para a fotocatalise. No esquema z, os elétrons fotogerados migram da BC do semicondutor S2 para a BV do semicondutor S1, em sistema de oxirredução. Apesar de promover uma eficiente separação de carga, esse mecanismo só funciona em fase líquida, limitando a aplicação fotocatalítica (Liu *et al.*, 2022; Bueno *et al.*, 2019).





**Figura 7.** Esquema representativo dos tipos de heterojunção. Em a) o tipo 1; b) o tipo 2; e c) o esquema Z. A e D indicam aceitor e doador de elétrons, respectivamente. Fonte: Adaptado de Ong *et al.* (2016).

Shi *et al.* (2015) descreveram o mecanismo de heterojunção do UiO-66 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como do tipo 2, como exemplifica o esquema da **Figura 6**. Sob a incidência de luz, os elétrons da BV do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são promovidos para a sua respectiva BC e, em seguida, migram para superfície e são transferidos para o UiO-66. Os elétrons na BC do UiO-66 podem ser utilizados em uma reação de redução, enquanto as vacâncias remanescentes na BV do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> são consumidas por uma reação de oxidação (Shi *et al.*, 2015).

## 7. Remoção de poluentes em meio aquoso por MOFs

O provimento de água potável é uma importante situação-problema frente ao rápido crescimento populacional, da industrialização exacerbada e das mudanças climáticas. Diante desses eventos, é necessário lidar com a contaminação dos corpos d'água por poluentes tóxicos e/ou carcinogênicos, que causam malefícios não somente a saúde humana, como também ao meio ambiente. Metais tóxicos, corantes orgânicos, pesticidas e medicamentos são os principais poluentes que demandam esforços no controle e remediação para adequação aos níveis exigidos pela legislação (Ahmadijokani *et al.*, 2022).

Dentre as técnicas estudadas para remoção desses contaminantes do meio aquoso, os MOFs se destacam por apresentarem características desejáveis para tal emprego, como: alta estabilidade em água; presença abundante de sítios ativos para realização da adsorção/degradação dos poluentes; e flexibilidade química, que permite construir uma estrutura de acordo com o objetivo/alvo. Em relação a essas propriedades, a elevada estabilidade em água de alguns MOFs é requisito necessário para remediação de efluentes

aquosos, uma vez que as moléculas de água atacam as ligações de coordenação entre o metal e o ligante, levando a destruição da estrutura supramolecular (Ahmadijokani *et al.*, 2022).

O motivo pelo qual alguns MOFs desfrutam dessa estabilidade pode ser atribuído a força da ligação coordenada entre o centro metálico e os ligantes orgânicos, que é possível ser analisada por duas abordagens: 1) a partir de reações entre ácidos e bases duros ou ácidos e bases macios, conceito de Pearson para prever a estabilidade de complexos; 2) da energia de ligação entre o metal e o ligante, onde a maior energia de ligação metal-ligante em relação ao metal-água evita que a estrutura sofra hidrólise. De maneira geral, pode-se sintetizar os fatores que propiciam maior estabilidade dos MOFs em água, sendo: alta energia de ligação metal-ligante; alto pKa dos ligantes orgânicos; elevado número de coordenação; e elevado estado de oxidação dos íon metálico (Burtch *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2018).

Em particular, o UiO-66 apresenta elevada estabilidade em meio aquoso atribuída a sua forte ligação coordenada entre o íon metálico  $Zr^{4+}$  (ácido duro) e os átomos de oxigênio dos grupos carboxilatos (base dura), bem como a sua geometria específica, que atrapalha a inclusão de moléculas de água na sua estrutura. Como cada *cluster* de zircônio é coordenado por 12 ligantes, os poros estreitos dificultam a entrada de água, acarretando a proteção das ligações metal-ligante. Além disso, a presença de um centro metálico saturado evita a coordenação com moléculas de água, possibilitando um material estável em água. Estudos de estabilidade para o UiO-66 são reportados na literatura, mostrando que o material é estável entre pH de 0 a 12 e em água, clorofórmio e ar por 12 meses (Ahmadijokani *et al.*, 2022).

Uma vez constatada a estabilidade desse material em água, é importante citar os processos pelos quais os poluentes podem ser removidos do meio aquoso. Os métodos de adsorção, fotodegradação e separação por membranas são conhecidos por serem eficientes na remediação de contaminantes, sendo o processo adsorptivo o mais comum entre eles (Ahmadijokani *et al.*, 2022).

A adsorção é um processo no qual moléculas são acumuladas na interface entre duas fases e pode ser elucidado como um equilíbrio entre o adsorvato – espécie que adsorve – e adsorvente – espécie na qual ocorre a adsorção. Para tanto, é necessário que o sistema seja heterogêneo e que o número de espécies na interface entre as duas fases e o seio da massa de adsorvente sejam diferentes. Desse modo, a força motriz para que o processo de adsorção ocorra é a diferença entre as interações que ocorrem na superfície em relação ao seio, uma vez que as moléculas na

superfície interagem com outras a fim de reduzir a elevada energia superficial (Atkins; Paula, 2008; Dabrowski, 2001).

A adsorção de corantes orgânicos pelo UiO-66 em meio aquoso é frequentemente reportada na literatura, com ensaios de remoção de azul de metileno, alaranjado de metila, rodamina B, entre outros. Para tanto, os mecanismos de adsorção podem ser regidos pelos seguintes fenômenos: interação eletrostática; interação ácido-base; interação de hidrofobicidade; ligação de hidrogênio; interação de acoplamento  $\pi$ - $\pi$ ; ou com a combinação desses efeitos. A variação de pH do meio aquoso influencia na capacidade de adsorção do UiO-66, uma vez que a carga superficial do MOF é alterada e a interação eletrostática com o corante pode ser favorecida ou dificultada (Ahmadijokani *et al.*, 2022; Hassan; Jung, 2015).

## IV. METODOLOGIA

### 1. Materiais

O ácido tereftálico (98%),  $ZrCl_4$  (99,5%),  $\gamma$ -valerolactona (99,9%) foram adquiridos da Sigma Aldrich e o  $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$  (99%) da Merck. O ácido acético glacial (P.A.) e o azul de metileno foram obtidos da Vetec Química Fina e a acetona (P.A.) da Êxodo Científica.

### 2. Síntese do UiO-66 (Zr)

A **Tabela 3** resume os procedimentos realizados para síntese do UiO-66:

**Tabela 3.** Procedimentos das sínteses do UiO-66.

Síntese	Reagente	Solvente	Agitação (min)	$\Delta$	Temp. (°C)	Tempo $\Delta$
A	$ZrCl_4$ 1:1 $Na_2BDC$	$H_2O$	-	Microondas	120	20 min
B	$ZrCl_4$ 1:1 $Na_2BDC$	$H_2O$	-	Microondas	120	20 min
C	$ZrCl_4$ 1:1 $H_2BDC$ Ác. acético	GVL	15	Forno	120	24h
D	$ZrCl_4$ 1:1 $H_2BDC$	Acetona	20	Forno	80	24h
E	$ZrCl_4$ 1:1 $H_2BDC$	GVL	15	Forno	120	24h
F	$ZrCl_4$ 1:1 $H_2BDC$ Ác. acético	GVL	50	Forno	120	16h
G	$ZrOCl_2$ 1:1 $H_2BDC$ Ác. acético	GVL	40	Forno	120	18h
H	$ZrOCl_2$ 1:1 $H_2BDC$ Ác. acético	GVL	15	Forno	120	24h
I	$ZrCl_4$ 1:1 $H_2BDC$ Ác. acético	GVL	45	Forno	150	24h

J	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	GVL	50	Forno	150	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
	Ác. acético					
K	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	GVL	80	Forno	150	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
	Ác. acético					
L	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	30	Forno	80	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
M	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	60	Forno	80	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
N	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	60	Microondas	80	3h
	H <sub>2</sub> BDC					
O	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	60	Microondas	80	5h
	H <sub>2</sub> BDC					
P	ZrOCl <sub>2</sub> 1:2	Acetona	60	Microondas	85	5h
	H <sub>2</sub> BDC					
Q	ZrOCl <sub>2</sub> 1:2	Acetona	90	Microondas	85	5h
	H <sub>2</sub> BDC					
R	ZrOCl <sub>2</sub> 1:2	Acetona	60	Microondas	85	6h
	H <sub>2</sub> BDC					
S	ZrOCl <sub>2</sub> 1:2	Acetona	60	Microondas	85	5h
	H <sub>2</sub> BDC					
	Ác. acético					
T	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	90	Forno	125	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
U	ZrOCl <sub>2</sub> 1:1	Acetona	90	Forno	125	24h
	H <sub>2</sub> BDC					
	Ác. acético					

## 2.1 Síntese da amostra A

Em um reator para microondas de vidro de 30 mL (G30), adicionou-se 1,5 mmol de Na<sub>2</sub>BDC, 12 mL de água destilada e 1,5 mmol de ZrCl<sub>4</sub>, respectivamente. Posicionou-se o reator contendo a mistura reacional no micro-ondas de modelo *Monowave 300* (Anton Paar), a 120°C por 20 minutos, na potência de 850W e agitação de 600 rpm. Em seguida, transferiu-se a suspensão para um béquer para a secagem na estufa a 110°C.

## 2.2 Síntese da amostra B

Adicionou-se 0,75 mmol de Na<sub>2</sub>BDC, 12 mL de água destilada e 0,75 mmol de ZrCl<sub>4</sub>, em um reator para micro-ondas de vidro de 30 mL (G30). Bem como no procedimento anterior, posicionou-se o reator contendo a mistura reacional no microondas a 120°C por 20 minutos, na potência de 850W e agitação de 600 rpm. Logo após, verteu-se a suspensão em um béquer para a secagem na estufa a 110°C.

## 2.3 Síntese da amostra C

Para a síntese da amostra C, o procedimento experimental adotado foi realizado conforme metodologia descrita por Morelli Venturi *et al.* (2020). Variações dessa metodologia foram empregadas nas sínteses das amostras E, F, G, H, I, J, K e L. Em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, adicionou-se 1 mmol de H<sub>2</sub>BDC e deixou-se sob agitação por 5 minutos. Em seguida, acrescentou-se 54  $\mu$ L de água destilada, 1720  $\mu$ L de ácido acético glacial e 1 mmol de ZrCl<sub>4</sub>, respectivamente. A mistura reacional ficou sob agitação por 10 minutos e, então, transferida para uma autoclave com copo reator de Teflon e levada para o forno a 120°C por 24h. Após a síntese, centrifugou-se a suspensão contendo o produto, removeu-se o sobrenadante e lavou-se o sólido com acetona. Realizou-se o procedimento de lavagem com acetona e centrifugação por mais duas vezes. Por fim, o sólido foi seco na estufa a 80°C por 1h.

## 2.4 Síntese da amostra D

A metodologia adotada para a síntese da amostra D foi reportada por Lozano *et al.* (2018). Em um béquer contendo 10 mL de acetona, adicionou-se 0,17 mmol de H<sub>2</sub>BDC e 0,17 mmol de ZrCl<sub>4</sub>. A mistura reacional ficou sob agitação por 15 minutos até que foi acrescentado mais 10 mL de acetona. Após 5 minutos de agitação, a suspensão foi transferida para o copo de Teflon e levada, em uma autoclave, para estufa a 80°C por 24h.

## 2.5 Síntese da amostra E

Em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, adicionou-se 1 mmol de H<sub>2</sub>BDC e deixou-se sob agitação por 10 minutos. Em seguida, acrescentou-se 1 mmol de ZrCl<sub>4</sub>. A mistura reacional ficou sob agitação por 10 minutos e, então, transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada para o forno a 120°C por 24h. Após a síntese, a suspensão foi transferida para um béquer e levada para a estufa a 180°C por 2h.

## 2.6 Síntese da amostra F

Adicionou-se 1 mmol de H<sub>2</sub>BDC em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona e deixou-se sob agitação vigorosa por 20 minutos. Na sequência, acrescentou-se 54  $\mu$ L de água destilada,

1720  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial e 1 mmol de  $\text{ZrCl}_4$ . A mistura reacional ficou sob agitação vigorosa por 30 minutos e, então, transferida para uma autoclave com copo reator de Teflon e levada para o forno a  $120^\circ\text{C}$  por 16h. Após a síntese, centrifugou-se a suspensão contendo o produto, removeu-se o sobrenadante e lavou-se o sólido com acetona duas vezes. Em seguida, o sólido foi levado para secar na estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 1h.

### **2.7 Síntese da amostra G**

Em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, adicionou-se 1 mmol de  $\text{H}_2\text{BDC}$  sob agitação e deixou-se misturar por 10 minutos. Em seguida, acrescentou-se 54  $\mu\text{L}$  de água destilada, 1720  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial e 1 mmol de  $\text{ZrOCl}_2$ , respectivamente, e deixou-se sob agitação vigorosa por 30 minutos. A seguir, os reagentes foram transferidos para uma autoclave com copo reator de Teflon e levados para o forno a  $120^\circ\text{C}$  por 18h. Após a síntese, separou-se o produto sólido do sobrenadante por centrifugação e lavou-se o sólido com acetona por duas vezes. Por último, o produto foi seco na estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 1h.

### **2.8 Síntese da amostra H**

Adicionou-se 0,5 mmol de  $\text{H}_2\text{BDC}$  em um béquer contendo 4 mL de  $\gamma$ -valerolactona e deixou-se sob agitação por 5 minutos. Na ordem a seguir, acrescentou-se 27  $\mu\text{L}$  de água destilada, 860  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial e 0,5 mmol de  $\text{ZrOCl}_2$ , e deixou-se sob agitação por 10 minutos. Os reagentes foram transferidos para uma autoclave com copo reator de Teflon e levados para o forno a  $120^\circ\text{C}$  por 24h. Após a síntese, centrifugou-se a suspensão contendo o produto, removeu-se o sobrenadante e lavou-se o sólido com acetona por duas vezes. Por fim, o produto foi levado a estufa a  $80^\circ\text{C}$  até secar.

### **2.9 Síntese da amostra I**

Em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, adicionou-se 1 mmol de  $\text{H}_2\text{BDC}$  e deixou-se sob agitação por 15 minutos. Logo após, acrescentou-se 54  $\mu\text{L}$  de água destilada, 1720  $\mu\text{L}$  de ácido acético glacial e 1 mmol de  $\text{ZrCl}_4$ , respectivamente. A mistura reacional ficou sob agitação por 30 minutos e, então, transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada para o forno a  $150^\circ\text{C}$  por 24h. Após a síntese, centrifugou-se a suspensão contendo o produto, removeu-se o sobrenadante e lavou-se o sólido com acetona. Realizou-se o procedimento de lavagem com acetona e centrifugação por mais uma vez. Levou-se o sólido para a estufa a  $80^\circ\text{C}$  até secar.

### **2.10 Síntese da amostra J**

Adicionou-se 1 mmol de H<sub>2</sub>BDC em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, e deixou-se sob agitação vigorosa por 20 minutos. Em seguida, acrescentou-se 54  $\mu$ L de água destilada, 1720  $\mu$ L de ácido acético glacial e 1 mmol de ZrOCl<sub>2</sub>. Os reagentes foram submetidos a agitação vigorosa por 30 minutos e, então, foram transferidos para uma autoclave com copo de Teflon e levados para o forno a 150°C por 24h. O produto sólido foi centrifugado e lavado com acetona por duas vezes. Por fim, levou-se o produto para a estufa a 80°C até secar.

### **2.11 Síntese da amostra K**

Em um béquer contendo 8 mL de  $\gamma$ -valerolactona, adicionou-se 1 mmol de H<sub>2</sub>BDC e deixou-se sob agitação vigorosa por 20 minutos. Em seguida, acrescentou-se 54  $\mu$ L de água destilada, 1720  $\mu$ L de ácido acético glacial e 1 mmol de ZrOCl<sub>2</sub>, respectivamente. A mistura reacional ficou sob agitação por 1h e, então, transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada para o forno a 150°C por 24h. Após a síntese, centrifugou-se a suspensão contendo o produto, removeu-se o sobrenadante e lavou-se o sólido com acetona por duas vezes. O produto sólido foi levado para estufa a 80°C até secar. O procedimento descrito foi realizado em mais duas replicatas.

### **2.12 Síntese da amostra L**

Adicionou-se, em um béquer, 7,5 mL de acetona, 0,12 mmol de ZrOCl<sub>2</sub> e 0,12 mmol de H<sub>2</sub>BDC. O béquer ficou sob agitação vigorosa por 20 min e, em seguida, acrescentou-se mais 10 mL de acetona e agitou-se por mais 10 minutos. Transferiu-se a suspensão para uma autoclave com copo de Teflon e levou-se para o forno a 80°C por 24h.

### **2.13 Síntese da amostra M**

Em um béquer, adicionou-se 7,5 mL de acetona, 0,12 mmol de ZrOCl<sub>2</sub> e 0,12 mmol de H<sub>2</sub>BDC e deixou-se sob agitação por 30 minutos. Acrescentou-se mais 7,5 mL de acetona e a suspensão foi agitada por mais 30 minutos. A suspensão foi transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada ao forno a 80°C por 24h.

### **2.14 Síntese da amostra N**

Em um béquer com 12 mL de acetona adicionou-se 0,1 mmol de ZrOCl<sub>2</sub>, 0,1 mmol de H<sub>2</sub>BDC e deixou-se sob agitação por 1h. Em seguida, transferiu-se a suspensão para o reator de microondas (G30) e levou-se para o microondas a 80°C por 3h, na potência de 850W e 800 rpm. Na sequência, levou-se o produto sólido para secar no forno a 80°C por 30 minutos.

### **2.15 Síntese da amostra O**



Adicionou-se 0,1 mmol de  $ZrOCl_2$  e 0,1 mmol de  $H_2BDC$  em um béquer contendo 12 mL de acetona e deixou-se sob agitação por 1h. Levou-se a suspensão para o microondas a  $80^\circ C$  por 5h e 800 rpm. O produto sólido foi seco no forno a  $80^\circ C$  por 30 minutos.

### **2.16 Síntese da amostra P**

Em um béquer com 12 mL de acetona adicionou-se 0,1 mmol de  $ZrOCl_2$ , 0,2 mmol de  $H_2BDC$  e deixou-se sob agitação por 1h. Em seguida, levou-se a suspensão para o micro-ondas a  $85^\circ C$  por 5h e 800 rpm. Na sequência, levou-se o produto sólido para secar no forno a  $80^\circ C$  por 30 minutos.

### **2.17 Síntese da amostra Q**

Adicionou-se em um béquer, 6 mL de acetona, 0,1 mmol de  $ZrOCl_2$ , 0,2 mmol de  $H_2BDC$  e deixou-se sob agitação por 45 minutos. Logo após, acrescentou-se mais 6 mL de acetona, seguidos de mais 45 minutos de agitação. A suspensão foi levada ao microondas por 5h a  $85^\circ C$  e 800 rpm. O produto sólido foi seco no forno a  $80^\circ C$  por 30 minutos.

### **2.18 Síntese da amostra R**

Adicionou-se 0,1 mmol de  $ZrOCl_2$  e 0,2 mmol de  $H_2BDC$  em um béquer contendo 12 mL de acetona e deixou-se sob agitação por 1h. Levou-se a suspensão para o microondas a  $85^\circ C$  por 6h e 800 rpm. O produto sólido foi seco no forno a  $80^\circ C$  por 30 minutos.

### **2.19 Síntese da amostra S**

Em um béquer contendo 12 mL de acetona, adicionou-se 0,1 mmol de  $ZrOCl_2$ , 0,2 mmol de  $H_2BDC$ , 1,5 mL de ácido acético e deixou-se sob agitação por 1h. A suspensão foi levada ao microondas por 5h a  $85^\circ C$  e 800 rpm. O produto sólido foi seco no forno a  $80^\circ C$  por 30 minutos.

### **2.20 Síntese da amostra T**

Em um béquer, adicionou-se 7,5 mL de acetona, 0,12 mmol de  $ZrOCl_2$  e 0,12 mmol de  $H_2BDC$  e deixou-se sob agitação por 45 minutos. Acrescentou-se mais 7,5 mL de acetona e a suspensão foi agitada por mais 45 minutos. A suspensão foi transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada ao forno a  $125^\circ C$  por 24h.

### **2.21 Síntese da amostra U**

Em um béquer contendo 12 mL de acetona, adicionou-se 0,12 mmol de  $ZrOCl_2$ , 0,12 mmol de  $H_2BDC$ , 1,5 mL de ácido acético e deixou-se sob agitação por 1h30. A suspensão foi transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada ao forno a  $125^\circ C$  por 24h.

### **3. Ativação do UiO-66**

Em um copo de Teflon, adicionou-se 120 mg de UiO-66 (amostra K) e 8mL de acetona. O copo de Teflon foi introduzido na autoclave e levado ao forno a 125°C por 24h. O produto seco foi pesado e armazenado.

### **4. Síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**

Adicionou-se, em dois cadinhos de cerâmica, aproximadamente 15 g de ureia (cada). Em seguida, levou-se os dois para mufla, tampados, a 520°C por 2h, com rampa de aquecimento de 2,5° por minuto. Após retirar os cadinhos da mufla e resfriarem de um dia para o outro, o produto sólido foi macerado com o auxílio de um gral e pistilo de porcelana.

### **5. Síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/UiO-66**

#### **5.1 Síntese da Heterojunção 1 (H1)**

Para realizar a heterojunção H1, utilizou-se a proporção 1:1 m/m de UiO-66 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Dessa forma, em um reator para microondas de vidro de 30 mL (G30) adicionou-se 12 mL de água destilada, seguidos de 50,2 mg de UiO-66 proveniente da amostra K e 50,6 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O reator foi levado para um banho de ultrassom por 1h e, em seguida, foi introduzido no microondas de modelo *Monowave 300* (Anton Paar). As condições da reação incluem temperatura de 150°C por 1h, potência de 850W e agitação de 600 rpm. Após retirada do microondas, a suspensão foi centrifugada, com descarte do sobrenadante. O produto sólido foi levado ao forno a 110°C até secar.

#### **5.2 Síntese da Heterojunção 2 (H2)**

Do mesmo modo, na heterojunção H2 foi utilizada a proporção 1:1 m/m de UiO-66 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Em um béquer com 10 mL de água destilada, adicionou-se 76,4 mg de UiO-66 ativado, 76,6 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e levou-se para o ultrassom por 1h. Em seguida, a suspensão foi transferida para uma autoclave com copo de Teflon e levada ao forno a 150°C por 2h. O produto sólido foi levado ao forno para secar por 1h.

### **6. Caracterização**

#### **6.1 Difração de Raios X**

A análise de difração de raios X em pó foi realizada utilizando o difratômetro da marca Rigaku no modelo Miniflex 300, disponível no laboratório multiusuário do Instituto de Química da UnB. As medidas foram obtidas com varredura na faixa de 2θ entre 5 e 70°, com passo de

0,02°. Como fonte de radiação, foi utilizada a  $\alpha$  de cobre (Cu) (1,5418 Å), com monocromador de grafite.

## 6.2 Espectroscopia de absorção no IV

A caracterização espectroscópica na região do infravermelho foi realizada com espectrômetro com transformada de Fourier VARIAN-640-IR, localizado no laboratório multiusuário do Instituto de Química da UnB, com pastilha de brometo de potássio (KBr). A análise foi realizada na região MID (4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ), com resolução espectral de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

## 6.3 Espectroscopia de absorção no UV-VIS

A espectroscopia na região UV-VIS foi realizada em espectrômetro Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR, disponível no laboratório multiusuário do Instituto de Química da UnB, com as amostras sólidas sendo depositadas em um suporte circular do equipamento. Foram obtidos espectros de reflectância, na região de comprimento de onda entre 200-800 nm, pelos quais são calculados os valores de *bandgap* de cada amostra analisada, utilizando a equação de Tauc e Kubelka-Munk.

A equação de Tauc possibilita correlacionar a energia do *band gap* com a frequência da radiação incidida na amostra durante o experimento, bem como com o coeficiente de absorção (Tauc, 1974):

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/m} = A (h \cdot \nu - E_g)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção da amostra;  $h$  é a constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$  Joules por segundo);  $\nu$  é a frequência da radiação incidente usada na análise;  $A$  é uma constante de proporcionalidade;  $E_g$  é a energia do *band gap* óptico; e  $m$  é um número inteiro dependente do tipo de transição eletrônica. O valor de  $m$  pode ser  $\frac{1}{2}$  ou 2, de acordo com o tipo de transição óptica do semicondutor: direta =  $\frac{1}{2}$  e indireta = 2 (YI et al., 2019). Para esse trabalho, utilizou-se o valor de transição direta, como reportado por Zhang *et al.*, 2018a.

Com o objetivo de determinar o coeficiente de absorção, utiliza-se a função de Kubelka-Munk, que correlaciona a reflectância com  $\alpha$  de acordo com a seguinte equação:

$$\alpha \propto F(\%R)R = \frac{(1-F(\%R))^2}{2F(\%R)}$$

onde  $F(\%R)$  expressa o percentual de reflectância. Dessa maneira, constrói-se uma curva com o resultado da correlação anterior e a energia – multiplicando a frequência da radiação

incidida pela constante de Planck – adquirindo o valor de band gap (eV) através da regressão linear do ponto de inflexão da curva.

#### 6.4 Análise termogravimétrica

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas através do termoanalisador Shimadzu, modelo DTG-60H, onde as amostras foram aquecidas em um cadinho de platina, de 25 a 800°C, em uma taxa de 5°C/minuto. As análises ocorreram em atmosfera inerte, com fluxo de gás nitrogênio de 50 mL/minuto, no laboratório multiusuário do Instituto de Química da UnB.

#### 6.5 Determinação da área superficial (B.E.T.)

A área superficial do UiO-66 (amostra K), antes e após ativação, foi determinada a partir de isotermas de adsorção/dessorção do gás N<sub>2</sub>, no instrumento ASAP (Micromeritics Flowsorb II 2300).

### 7. Teste de fotodegradação do azul de metileno

Em um béquer, adicionou-se 100 mL da solução de azul de metileno (12 mg/L) e 25 mg de fotocatalisador. Em seguida, o béquer foi levado para o ultrassom por 1h e, na sequência, introduzido na câmara fotocatalítica (**Figura 8**) sob agitação por 60 minutos no escuro. Após esse tempo, o béquer sob agitação foi iluminado por 150 minutos. Uma alíquota de 5mL do sobrenadante foi retirada a cada 30 minutos e centrifugada por 10 minutos a 6000 rpm.



**Figura 8.** Câmara fotocatalítica constituída de: uma caixa de isopor revestida com papel alumínio; placa de agitação; duas ventoinhas para circulação de ar; e quatro lâmpada de LED de 50W de luz branca fria (6500K).

Na sequência, o sobrenadante resultante da centrifugação foi analisado no espectrômetro Varian Cary 5000 UV-VIS-NIR, na região de comprimento de onda entre 200-800 nm. A seguir, a **Tabela 4** exibe os materiais testados para a fotodegradação:

**Tabela 4.** Relação de experimentos de fotodegradação do azul de metileno com os respectivos fotocatalisadores.

	<b>Material</b>	<b>Conteúdo</b>
1	Branco	Solução de azul de metileno sem fotocatalisador
2	UiO-66	Solução de azul de metileno + 25 mg UiO-66 (amostra K)
3	UiO-66 ativado	Solução de azul de metileno + 25 mg UiO-66 (amostra K ativada)
4	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Solução de azul de metileno + 25 mg g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
5	H1	Solução de azul de metileno + 25 mg UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H1)
6	H2	Solução de azul de metileno + 25 mg UiO-66/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (H2)

Uma curva de Concentração vs. Tempo foi construída a partir da razão entre a concentração da alíquota e a concentração inicial da solução de azul de metileno para o eixo das ordenadas. As concentrações das alíquotas foram obtidas através da Lei de Lambert-Beer, utilizando a absorbância no comprimento de onda de 655 nm. Foi construída uma curva analítica para azul de metileno, a partir de soluções-padrão nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L e a análise no UV-VIS.

### 8. Teste de fotodegradação do azul de metileno via seca

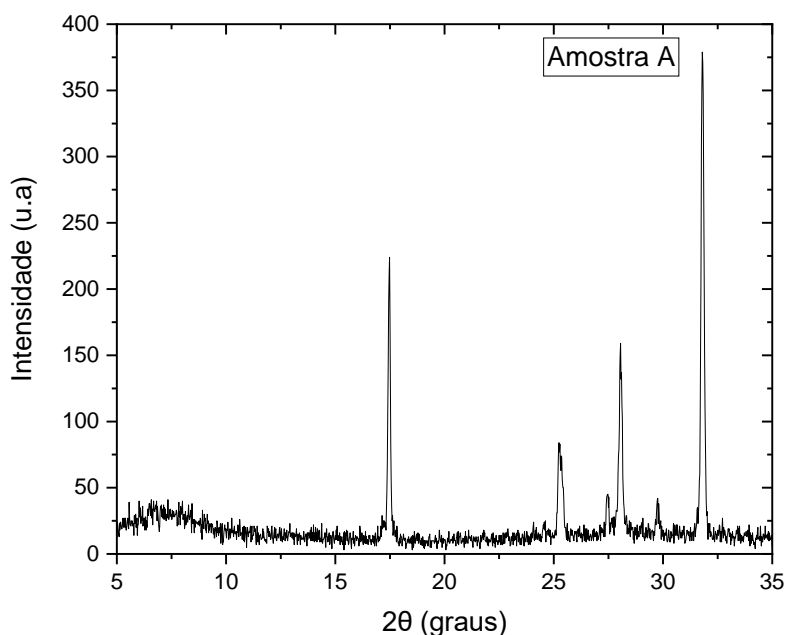
Em um béquer com 100 mL de solução de azul de metileno (14 mg/L) foram adicionados 256 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. O béquer foi levado para o ultrassom por 10 minutos e, em seguida, para agitação no escuro por 2h. A suspensão foi centrifugada e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi levado ao forno para secar em uma placa de Petri a 100°C por 1h. Uma amostra do material seco foi coletada para análise no UV-VIS e o restante foi levado a câmara fotocatalítica iluminada por 5h. Uma fotografia foi tirada a cada trinta minutos. O material foi analisado no UV-VIS após o término da fotocatalise.

## V. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 1. Síntese e Caracterização do UiO-66 (Zr)

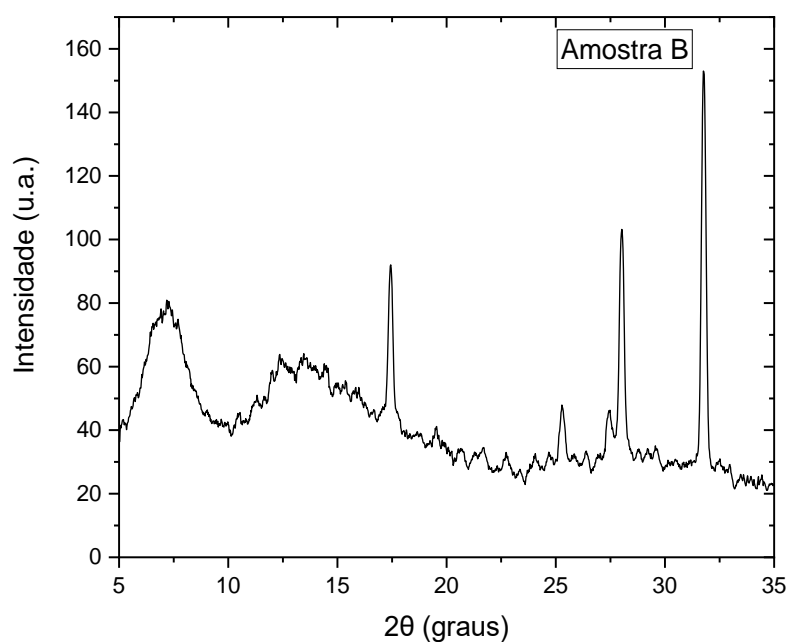
À luz dos princípios de química verde, inicialmente, foi analisada a possibilidade de realizar a síntese para a obtenção do UiO-66 com água como solvente, uma vez que esse é o solvente mais verde possível. A síntese tradicional utiliza um solvente orgânico devido a insolubilidade do H<sub>2</sub>BDC em meio aquoso.

Com intenção de viabilizar o emprego de água como solvente, utilizou-se o sal do ácido tereftálico, o tereftalato dissódico, solúvel em água. A síntese A expressa a tentativa de substituição do solvente orgânico por água, usando o tereftalato dissódico. Além disso, utilizar o microondas em vez do forno convencional foi uma estratégia para minimizar o gasto de energia, já que o tempo de síntese é reduzido, como preconiza o sexto princípio da química verde. O sólido obtido (0,5562 g) teve coloração branca e o difratograma de raios X pode ser observado na **Figura 9**, a seguir:



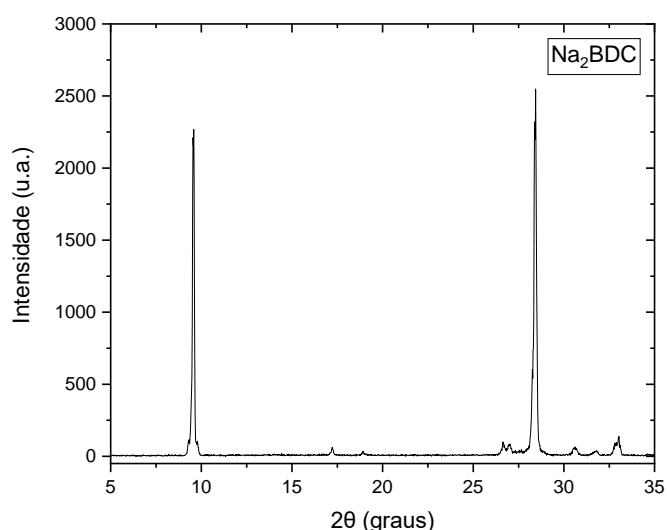
**Figura 9.** Difratograma de raios X da amostra A, produto da síntese A.

O difratograma da amostra A, apesar de indicar um sólido cristalino, não apresentou os picos característicos para o UiO-66, apontando o insucesso na síntese. Dessa forma, houve um questionamento quanto ao limite de solubilidade dos reagentes em água, visto que o volume utilizado foi pequeno. Para tanto, realizou-se a síntese B diminuindo a massa dos reagentes pela metade, mantendo o mesmo procedimento da síntese A. O sólido branco (0,2767 g) forneceu o difratograma exibido na **Figura 10**.



**Figura 10.** Difratograma de raios X da amostra B, produto da síntese B.

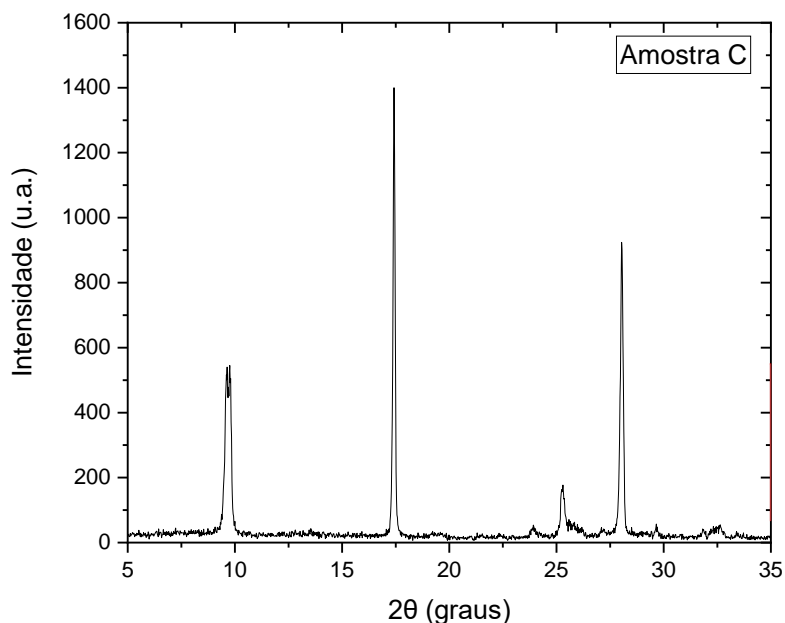
A amostra B, mais uma vez, não apresentou os picos característicos para o UiO-66, indicando a não obtenção do produto de interesse. A **Figura 11**, a seguir, exhibe o difratograma para o reagente de partida  $\text{Na}_2\text{BDC}$ . É possível notar que os picos principais do  $\text{Na}_2\text{BDC}$  não aparecem nos difratogramas das amostras A e B, apontando para a ideia de que o reagente foi solubilizado no meio reacional.



**Figura 11.** Difratograma do reagente de partida  $\text{Na}_2\text{BDC}$ .

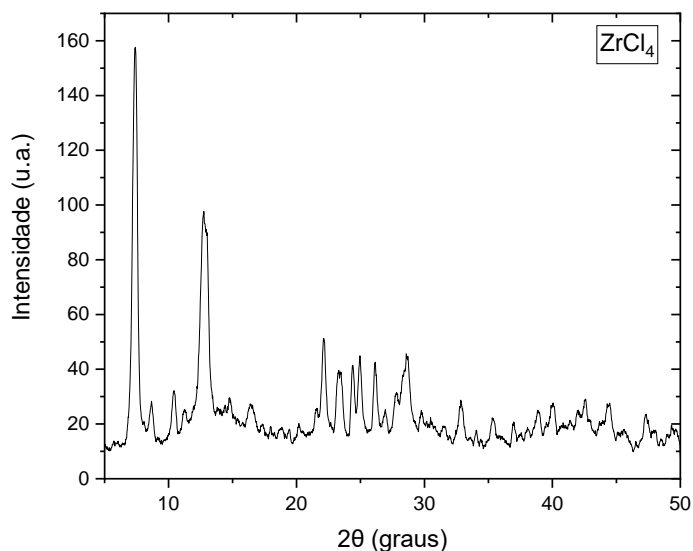
Com a não obtenção do resultado pretendido com as sínteses anteriores, adotou-se a  $\gamma$ -valerolactona como solvente e realizou-se a síntese C conforme o procedimento descrito por Morelli Venturi *et al.* (2020), com a ressalva do maior tempo de síntese (24h) do que o reportado

pelos autores (16h). A escolha por um maior tempo de síntese, bem como a utilização do método de aquecimento tradicional, via forno, visava garantir a obtenção do produto de interesse. O produto apresentou aspecto de pó fino e coloração branca, com massa de 0,7729 g, cujo difratograma é mostrado na **Figura 12**, a seguir:



**Figura 12.** Difratograma de raios X da amostra C, produto da síntese C.

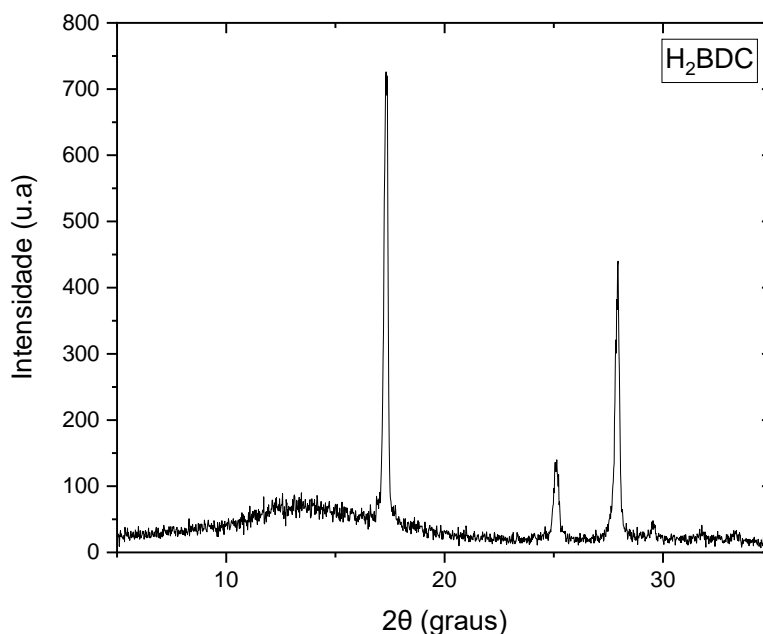
Assim como as sínteses anteriores, a amostra C não forneceu o resultado esperado, com picos não correspondentes aos característicos para o UiO-66. Além do mais, o difratograma da amostra C não apresenta picos correspondentes aos do reagente de partida  $ZrCl_4$ , exibido nas **Figura 13**, sugerindo que durante a síntese o sal de zircônio foi solubilizado.



**Figura 13.** Difratograma de raios X para o material de partida  $ZrCl_4$ .



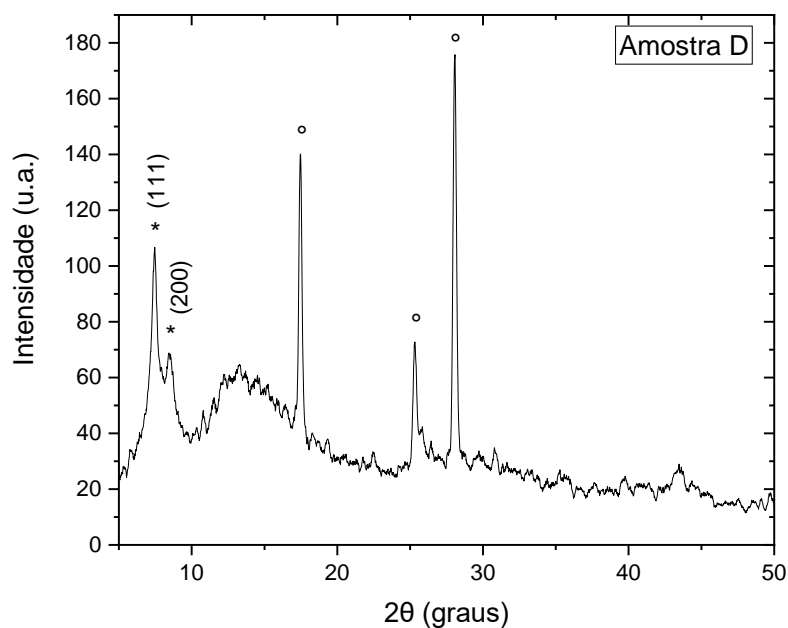
Entretanto, nota-se, a repetição de alguns picos mais intensos em  $17,3^\circ$ ,  $25,3^\circ$ ,  $27,9^\circ$  nas três amostras, sendo esses característicos do ácido tereftálico e, por conseguinte, do seu sal derivado, como mostra o difratograma da **Figura 14**. Isso sugere que o  $H_2BDC$  não reagiu durante a síntese para a síntese C.



**Figura 14.** Difratograma do reagente de partida  $H_2BDC$ .

Com esses resultados, alguns testes de solubilidade do  $H_2BDC$  em  $\gamma$ -valerolactona foram realizados. Após aplicar agitação por 20 minutos, utilizar o ultrassom por 30 minutos e, por fim, aquecer ( $100^\circ C$ ) por 30 minutos, o sólido não apresentou sinais de solubilização a olho nu, justificando a dificuldade de solubilizar nos meios reacionais até então aplicados.

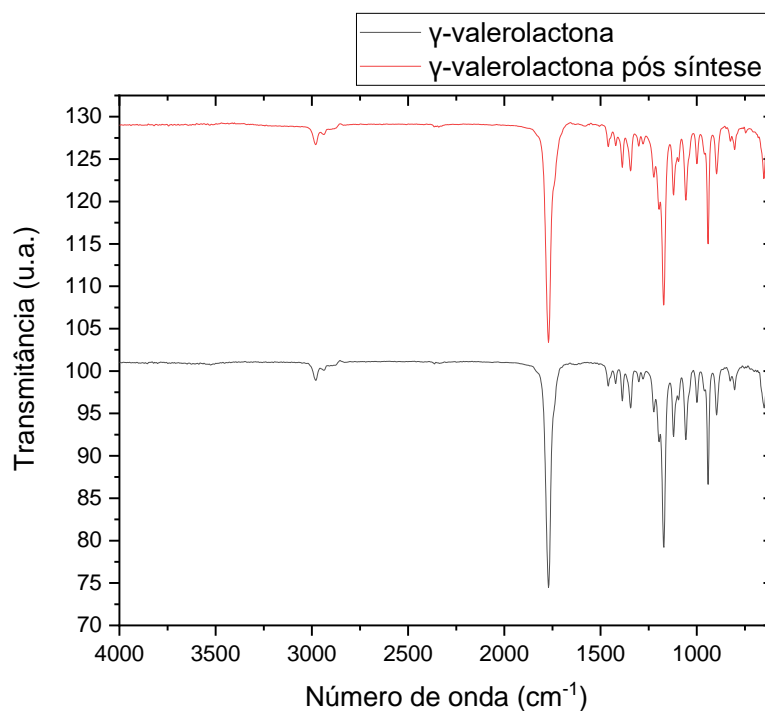
Em outra tentativa de obter o UiO-66, adotou-se um procedimento sintético diferente, reportado por Lozano *et al.* (2018), utilizando acetona como solvente. A síntese D teve como produto um sólido de coloração amarronzada e massa de 0,0329 g. Como exibido na **Figura 15**, o difratograma da amostra D apresentou picos característicos do UiO-66 em  $7,4^\circ$  e  $8,5^\circ$  (Cavka *et al.*, 2008), sinalizados na imagem por estrela. Apesar disso, os outros três picos mais intensos em  $17,3^\circ$ ,  $25,3^\circ$ ,  $27,9^\circ$ , que correspondem ao ácido tereftálico e estão indicados pelo círculo na imagem, aparecem mais uma vez.



**Figura 15.** Difratoograma de raios X da amostra D, produto da síntese D.

Colocando em dúvida o meio reacional utilizado na síntese C, por mais que tenha sido reproduzido conforme reportado por Morelli Venturi *et al.* (2020), a síntese E buscou modificar alguns parâmetros da síntese, realizando-a na ausência de ácido acético e água, uma vez que esses poderiam estar afetando a integridade do solvente. Não foi possível realizar a separação do produto da reação do meio reacional, em razão de que este era extremamente viscoso, indicando na falha da síntese.

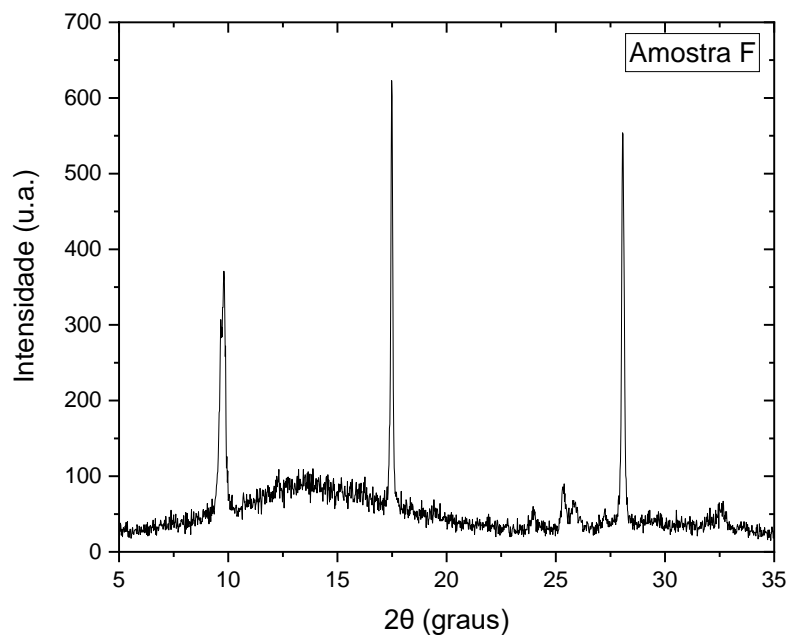
A escolha por remover o ácido acético da síntese E teve como princípio uma característica do solvente  $\gamma$ -valerolactona, onde o meio aquoso ácido catalisa a abertura do anel GVL, até mesmo em temperatura ambiente, formando o ácido 4-hidróxidovalérico (Wong *et al.*, 2017). A fim de confirmar a integridade do solvente, foi analisado o espectro de IV da  $\gamma$ -valerolactona antes e depois da síntese F, descrita a seguir, para verificar se houve ou não a ocorrência da abertura do anel e formação do ácido 4-hidróxidovalérico. Na **Figura 6** é possível notar que não houve diferença na  $\gamma$ -valerolactona pós síntese, indicando que não houve a abertura do anel GVL e que o solvente se manteve preservado.



**Figura 16.** Espectro de IV da  $\gamma$ -valerolactona antes (preto) e depois (vermelho) da síntese F.

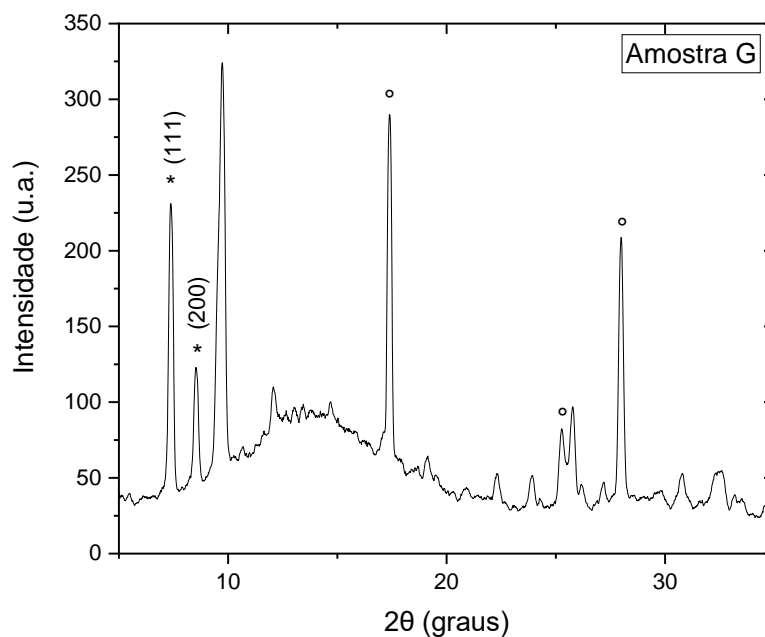
A presença de um ácido no meio reacional tem papel importante na síntese do UiO-66, como relatado por Pambudi *et al.* (2021). O ácido acético, então, atua como modulador e tem como função inibir a dissociação do H<sub>2</sub>BDC em BDC, bem como gerar competição entre os ligantes BDC e íons acetato para coordenação com o Zr<sup>+4</sup>. Esses fatores fazem com que o processo de nucleação seja mais lento e permita, assim, favorecer o processo de crescimento do cristal, fornecendo um produto mais cristalino.

A síntese F, por sua vez, repetiu o procedimento experimental da síntese C, com exceção do tempo de síntese, sendo empregado, dessa vez, 16h de aquecimento, com o objetivo de realizar a metodologia exatamente como descrito por Morelli Venturi *et al.* (2020). Além disso, foi utilizado um tempo de agitação maior, tanto na dissolução do H<sub>2</sub>BDC quanto em toda a mistura reacional. O produto sólido resultante teve coloração branca e massa de 0,2688 g. O difratograma de raios X pode ser observado na **Figura 17**, abaixo. O resultado expresso no difratograma é o mesmo já apresentado no difratograma da amostra C, indicando que o tempo de síntese e de agitação não influenciaram o produto final. A banda entre 10° e 20° é oriunda do reagente de partida H<sub>2</sub>BDC, assim como presente na amostra D.



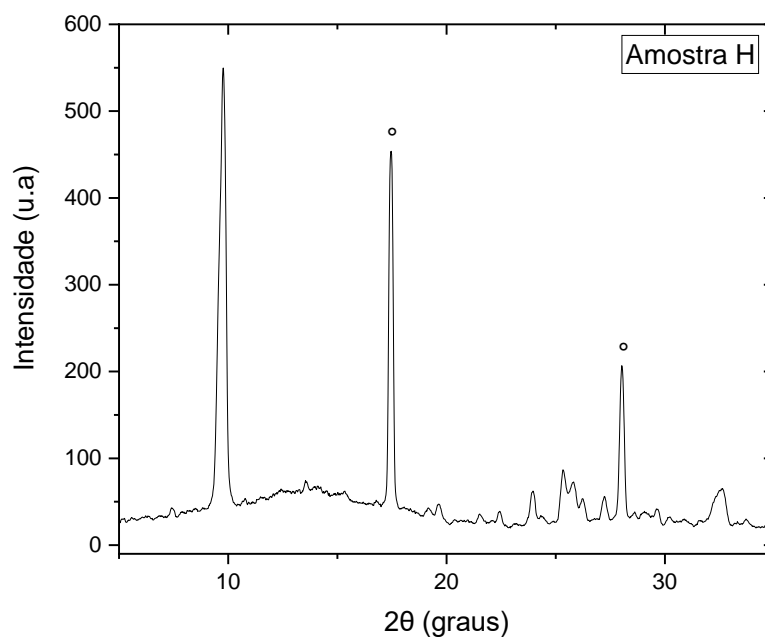
**Figura 17.** Difratoograma de raios X da amostra F, produto da síntese F.

A síntese G buscou utilizar um outro sal de zircônio, o  $ZrOCl_2$ , a fim de investigar se a fonte do metal poderia estar culminando no insucesso da obtenção do produto. Para tanto, o procedimento sintético foi semelhante ao da síntese F, aumentando apenas o tempo de síntese em 2h (18h). O produto obtido, de coloração branca, apresentou massa de 0,3159 g. O difratograma dessa amostra, observado na **Figura 18**, exibe a presença picos característicos do UiO-66 em  $7,3^\circ$  e  $8,5^\circ$  (estrela), porém apresenta os picos do  $H_2BDC$ , em  $17,3^\circ$ ,  $25,3^\circ$  e  $27,9^\circ$  (círculo). Esse resultado direcionou a ideia de que a reação de formação do UiO-66 estava ocorrendo, porém, não na extensão necessária, isto é, a síntese necessitaria de mais tempo de aquecimento para completar a reação. Essa análise pode ser estendida para a interpretação do resultado da síntese D, cuja modificação de parâmetros para aperfeiçoamento de metodologia experimental ainda não foi explorada.



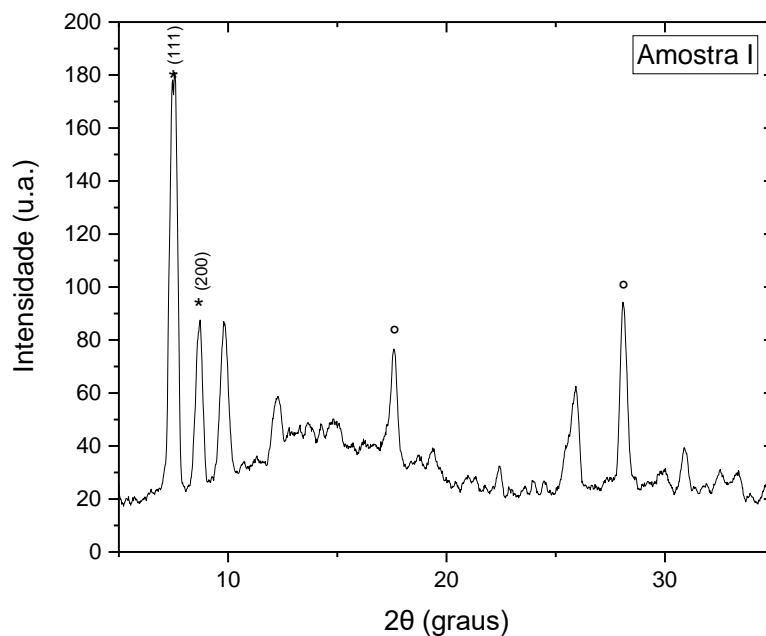
**Figura 18.** Difratoograma de raios X da amostra G, produto da síntese G.

Motivada pela interpretação anterior, a síntese H buscou reproduzir o mesmo procedimento da síntese G, aumentando o tempo de aquecimento para 24h. Além disso, não intencionalmente, o tempo de agitação empregado foi menor. O produto obtido teve coloração branca e massa de 0,1698 g. O difratograma da amostra H, exibido na **Figura 19**, mostrou um resultado interessante: o padrão de picos coincide com os já apresentado no difratograma da amostra F, anteriormente. Isso indica que o maior tempo de síntese não alterou a reação favoravelmente. Mais ainda, a fonte salina do zircônio também não é o fator determinante para a não obtenção do UiO-66, uma vez que as sínteses F e H tiveram precursores de zircônio distintos e apresentaram o mesmo resultado. Além do tempo de aquecimento, o único parâmetro alterado do procedimento experimental da síntese G em relação a H foi o tempo de agitação da mistura reacional antes de ir para o forno, que na H foi menor.

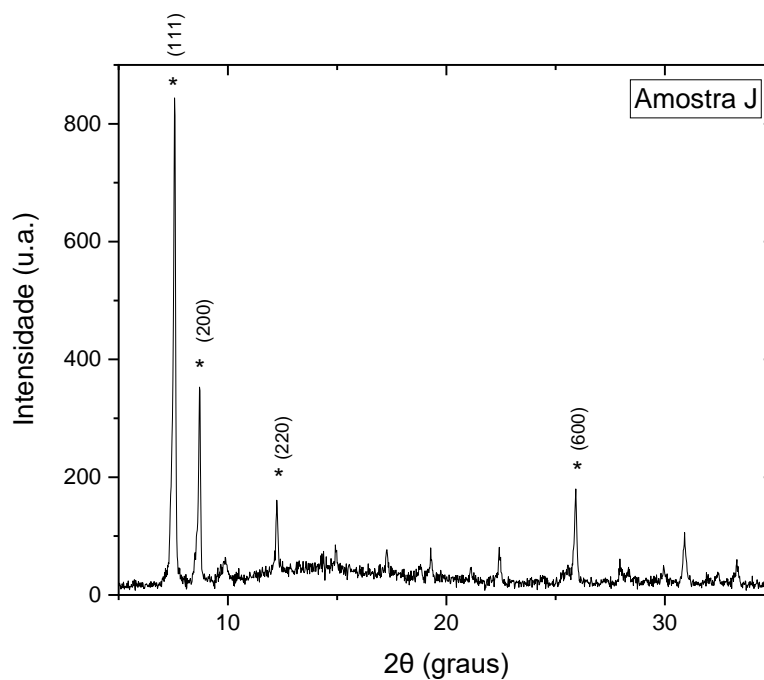


**Figura 19.** Difratoograma de raios X da amostra H, produto da síntese H.

Dessa maneira, a síntese I teve como objetivo repetir todo o procedimento experimental da síntese H, aumentando não somente o tempo de agitação, mas também a temperatura do aquecimento ( $150^{\circ}\text{C}$ ), visando favorecer a obtenção do produto. A síntese J procedeu da mesma maneira, utilizando um sal de zircônio diferente ( $\text{ZrCl}_4$ ). O produto das sínteses I e J tiveram massa de 0,3990 g e 0,4714 g, respectivamente, onde ambos apresentaram um sólido branco como produto. O difratograma da amostra I (**Figura 20**) apresentou os picos característicos principais do UiO-66 em  $7,4^{\circ}$  e  $8,5^{\circ}$ , porém, os picos do reagente de partida ainda eram intensos. No difratograma da amostra J, na **Figura 21**, os picos característicos mais intensos do UiO-66 foram observados juntamente com os picos dos reagentes de partida, que foram bem menos intensos. O pico em  $28^{\circ}$ , característico do  $\text{H}_2\text{BDC}$  aparece no difratograma da amostra I, mas é ausente na amostra J; os picos em  $12,2^{\circ}$  e  $25,8^{\circ}$  na amostra J, os segundos mais intensos, são característicos do UiO-66. Tais fatos corroboram com a ideia de a síntese J foi bem-sucedida, enquanto a síntese I não foi completa. É importante notar que, além da diferença dos sais de partida, o tempo de dissolução do  $\text{H}_2\text{BDC}$  na síntese J foi 5 minutos maior, bem como a mesma foi mais vigorosa, sugerindo que o parâmetro dissolução dos reagentes antes do aquecimento pode influenciar no resultado final da síntese.

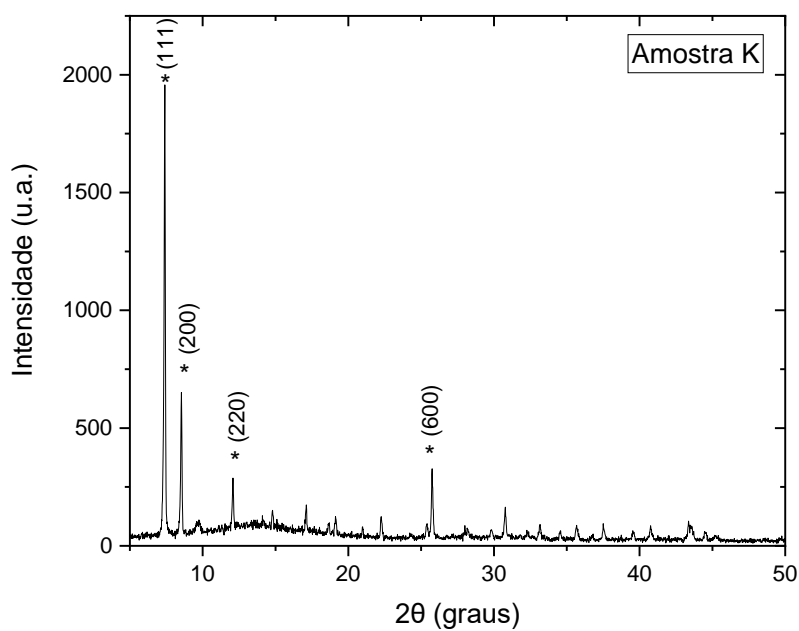


**Figura 20.** Difratoograma de raios X da amostra I, produto da síntese I.



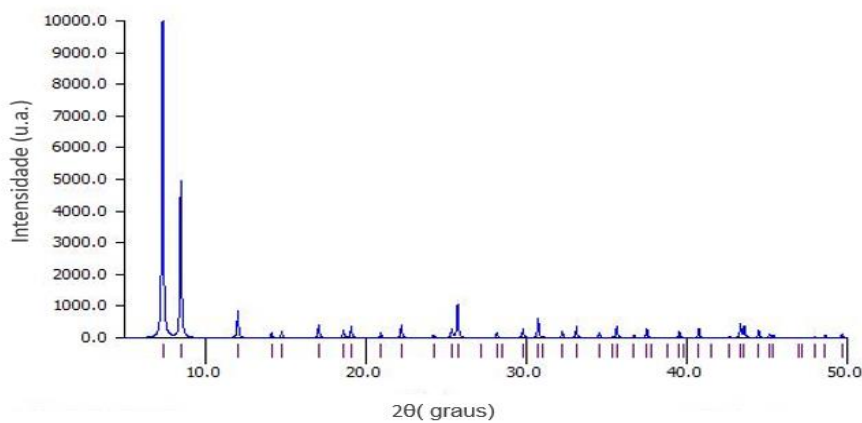
**Figura 21.** Difratoograma de raios X da amostra J, produto da síntese J.

A síntese K, portanto, teve o mesmo procedimento experimental da síntese J, aumentando apenas o tempo de agitação pré-síntese (20 minutos para dissolução do  $H_2BDC$  e 1h após o acréscimo dos reagentes restantes), bem como adotando a agitação vigorosa para dissolução. O produto sólido de cor branca teve 0,3174 g de massa (80% de rendimento) e o seu respectivo difratograma pode ser observado na **Figura 22**. O difratograma apresentou o mesmo padrão de picos da amostra J, porém com menos ruído, fazendo com que os picos fiquem mais nítidos.



**Figura 22.** Difratoograma de raios X da amostra K, produto da síntese K.

A **Figura 23** exibe o difratograma de raios X padrão para o UiO-66 gerado no programa *Mercury* a partir do arquivo cif 4512072 (CCDC 1018045), bem como a **Tabela 5**, que compara os picos da amostra K com os de referência padrão, bem como classifica cada um deles com os índices de Miller (h,k,l).



**Figura 23.** Difratoograma de raios X de referência do UiO-66.



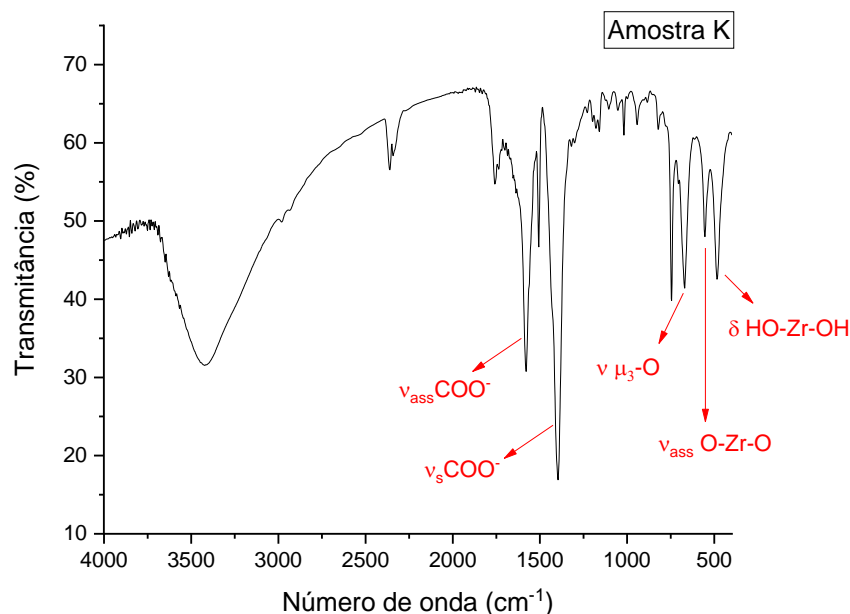
**Tabela 5.** Valores de  $2\theta$  em graus dos picos da amostra K e referência, com atribuição dos índices de Miller.

<b>2<math>\theta</math> (graus) amostra K</b>	<b>2<math>\theta</math> (graus) referência</b>	<b>Índice de Miller</b>
7,3	7,4	(1,1,1)
8,5	8,5	(2,0,0)
12,1	12,1	(2,2,0)
14,1	14,2	(3,1,1)
14,8	14,8	(2,2,2)
17,1	17,1	(4,0,0)
18,6	18,7	(3,3,1)
19,1	19,2	(4,2,0)
21,0	21,0	(4,2,2)
22,3	22,3	(5,1,1)
25,3	25,4	(5,3,1)
25,8	25,8	(6,0,0)

Com essa comparação, é possível afirmar que o produto da síntese K apresentou o mesmo perfil de difratograma do que a referência do UiO-66, indicando que a síntese foi bem-sucedida. Além disso, os picos finos e bem definidos indicam que o produto sólido apresenta boa cristalinidade. A **Figura 24** exibe o espectro de IV da amostra K com indicação das bandas característica para o UiO-66.

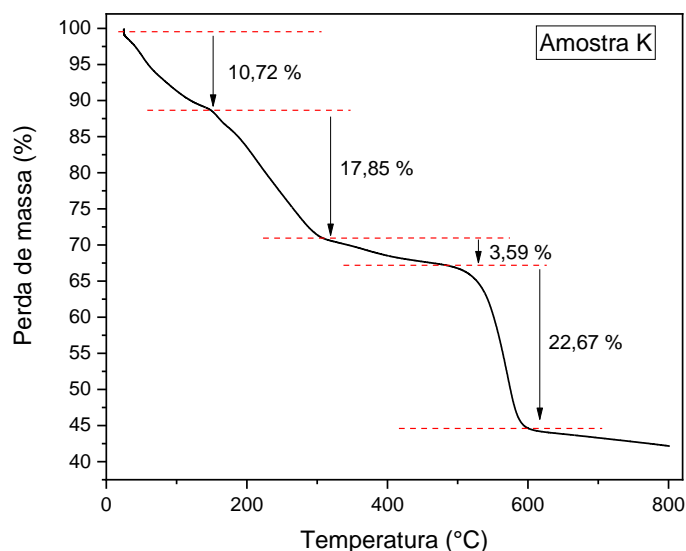
- A banda larga em  $3422\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao grupo OH, proveniente da água presente nas cavidades do UiO-66.
- Bandas em  $1578$  e  $1396\text{ cm}^{-1}$  aparecem as bandas características do estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato do ligante, respectivamente.
- Em  $1507\text{ cm}^{-1}$ , a banda é correspondente a ligação C=C oriunda do anel benzeno no ligante.
- A banda em  $670\text{ cm}^{-1}$  é referente ao estiramento  $\mu_3$ -O da coordenação do Zr(IV) com os grupos carboxilatos.
- Em  $553\text{ cm}^{-1}$  o estiramento assimétrico da ligação O-Zr-O.
- E em  $487\text{ cm}^{-1}$  à deformação angular da ligação (HO)-Zr-(OH) (Valenzano *et al.*, 2011).

A presença das bandas características do UiO-66 no espectro na amostra K indicam a obtenção do produto de interesse a partir da metodologia da síntese K.



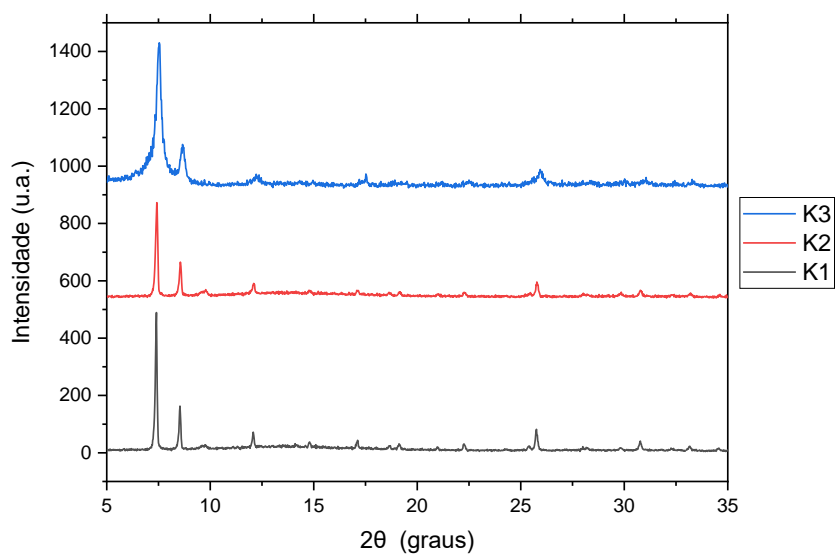
**Figura 24.** Espectro de IV para a amostra K com atribuição das bandas características do UiO-66.

A **Figura 25** exibe a curva de decomposição térmica para a amostra K. A curva é composta por 4 etapas, referentes a perda de massa relacionada a: 1) perda de água da estrutura porosa, até 150°C (10,72%); 2) saída do solvente, bem como perda de fragmentos da cadeia orgânica, até 300°C (17,85%); 3) saída do solvente dos sítios intersticiais, até 478°C (3,59%); e 4) decomposição do UiO-66 em óxido de zircônio (IV), acima de 500°C (22,67%). Esse resultado exprime a alta resistência térmica do produto sintetizado, com rampas de decomposição correspondentes ao descrito na literatura (Cavka *et al.*, 2008).



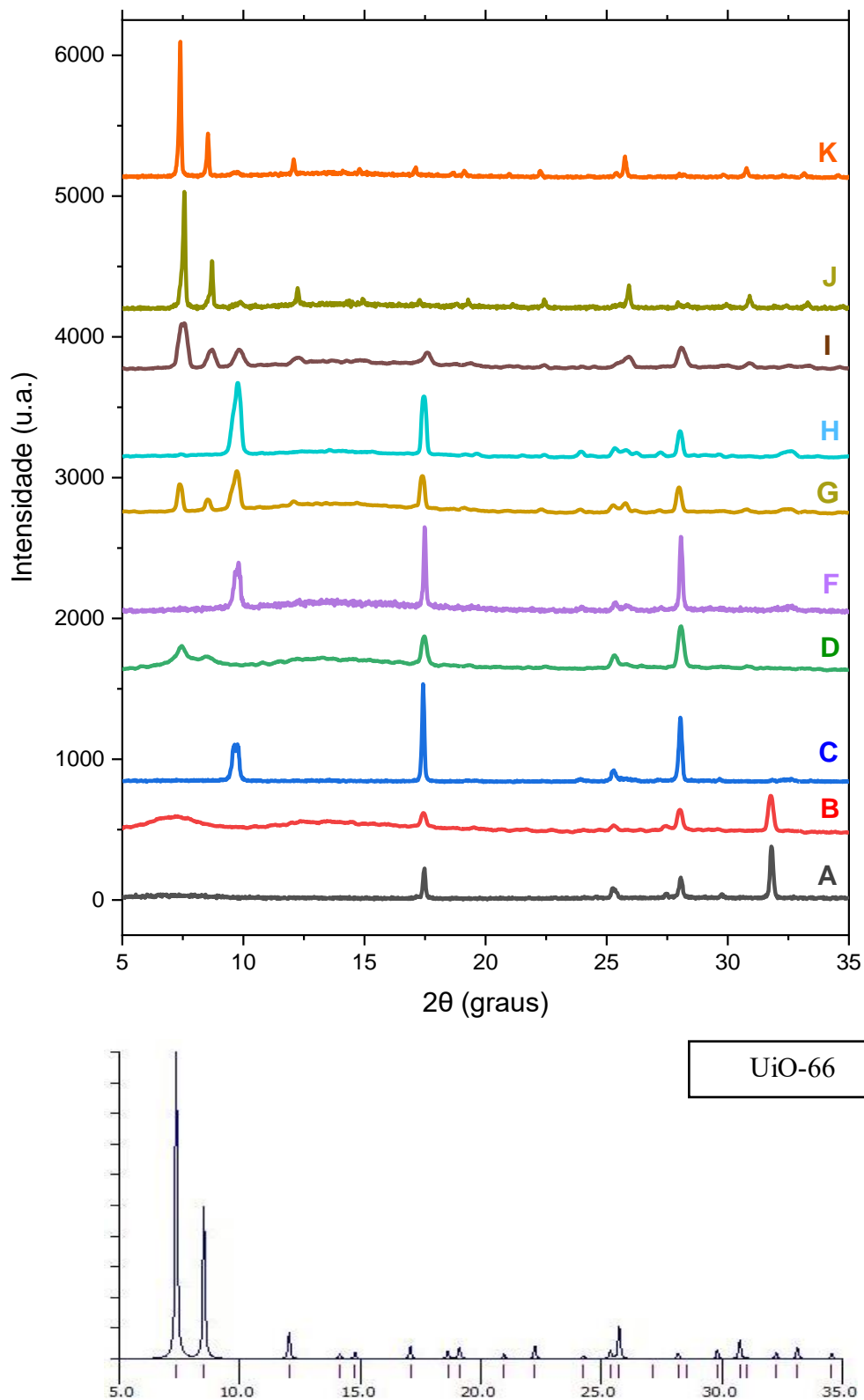
**Figura 25.** Curva de decomposição térmica da amostra K.

A verificação da repetibilidade do procedimento experimental da síntese K foi estudado a partir da realização de triplicatas. A **Figura 26** exibe o difratograma de raios X para os três produtos, denominados K1, K2 e K3, onde se observa a presença dos picos característicos do UiO-66. Esse resultado é excelente, uma vez que indica que a síntese K é um procedimento replicável, mantendo a cristalinidade do produto sólido.



**Figura 26.** Difratograma de raios X das replicatas da amostra K.

A **Figura 27**, a seguir, reúne os difratogramas das amostras A-K, bem como o padrão do UiO-66, para melhor visualização:



**Figura 27.** Difratomogramas das amostras A-K e do padrão UiO-66.

Com o intuito de organizar os procedimentos experimentais das 11 sínteses realizadas, a **Tabela 6** foi construída com os principais parâmetros modificados em cada metodologia, sendo eles: os reagentes; o solvente do meio; a temperatura do aquecimento no forno; o tempo de

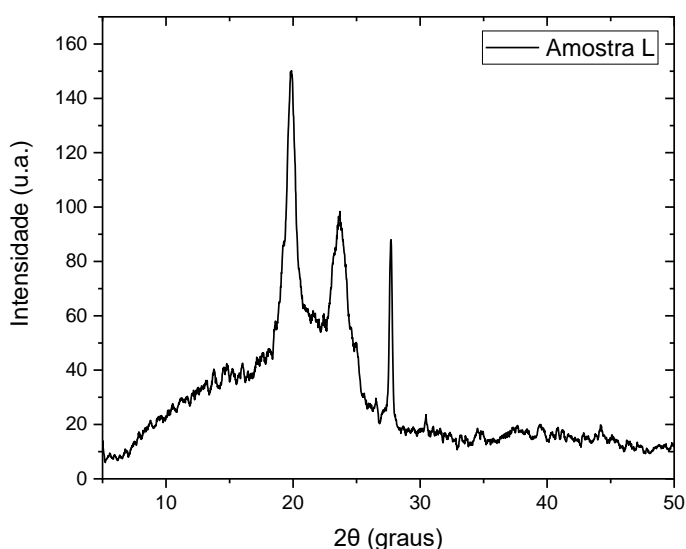
aquecimento no forno; o tempo de agitação total da mistura reacional (leia-se: tempo de dissolução do H<sub>2</sub>BDC com o solvente + tempo de agitação da mistura reacional com todos os reagentes); a massa do produto final obtida; e o resultado da síntese (representação: (+) para obtenção completa do UiO-66, (+/-) para obtenção incompleta do UiO-66 e (-) para a não obtenção do UiO-66).

**Tabela 6.** Sínteses para obtenção do UiO-66 com os parâmetros utilizados em cada metodologia e o resultado.

Síntese	Reagente	Solvente	Temp. (°C)	Δ	Agitação (min)	Massa (g)	Resultado
A	ZrCl <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> BDC	H <sub>2</sub> O	120	20 min	-	0,5562	(-)
B	ZrCl <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> BDC	H <sub>2</sub> O	120	20 min	-	0,2267	(-)
C	ZrCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	120	24h	15	0,7729	(-)
D	ZrCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BDC	Acetona	80	24h	20	0,0329	(+/-)
E	ZrCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BDC	GVL	120	24h	15	-	(-)
F	ZrCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	120	16h	50	0,2688	(-)
G	ZrOCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	120	18h	40	0,3159	(+/-)
H	ZrOCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	120	24h	15	0,1698	(-)
I	ZrCl <sub>4</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	150	24h	45	0,3990	(+/-)
J	ZrOCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BDC Ác. acético	GVL	150	24h	50	0,4714	(+)

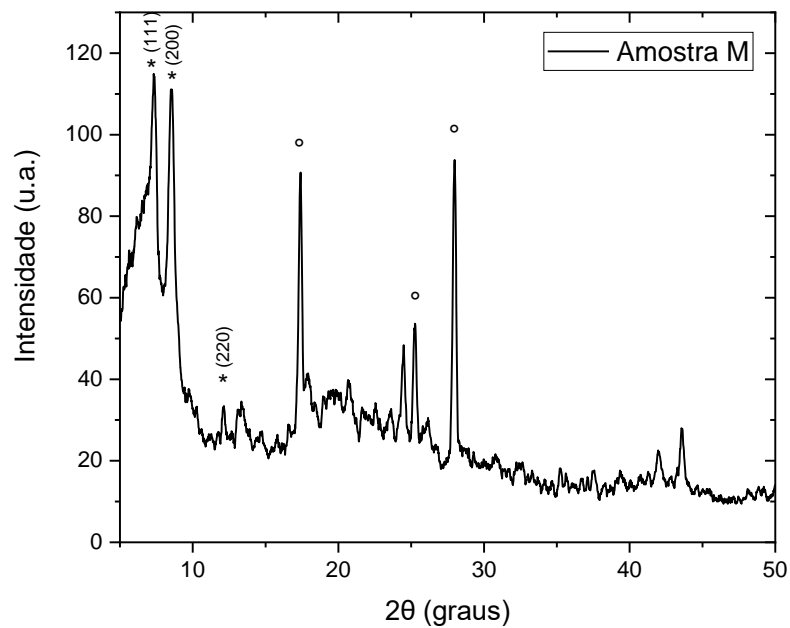
	ZrOCl <sub>2</sub>						
K	H <sub>2</sub> BDC	GVL	150	24h	80	0,3174	(+)
	Ác. acético						

Com objetivo de explorar o potencial da síntese D, que utiliza acetona como solvente, buscou-se otimizar os parâmetros experimentais do procedimento reportado por Lozano *et al.* (2018) a fim de obter-se o UiO-66 a partir de um procedimento sintético que utilize um solvente menos oneroso. Para tanto, a síntese L foi realizada com maior tempo de agitação dos reagentes precursores, 30 minutos no total, uma vez que esse parâmetro foi crucial para a obtenção do produto de interesse. Da mesma maneira, na síntese M empregou-se um tempo de agitação ainda maior, 1h no total. Ambas as sínteses apresentaram produto sólido branco, cujos difratogramas são exibidos na **Figura 28** para a amostra L e **Figura 29** para a amostra M.



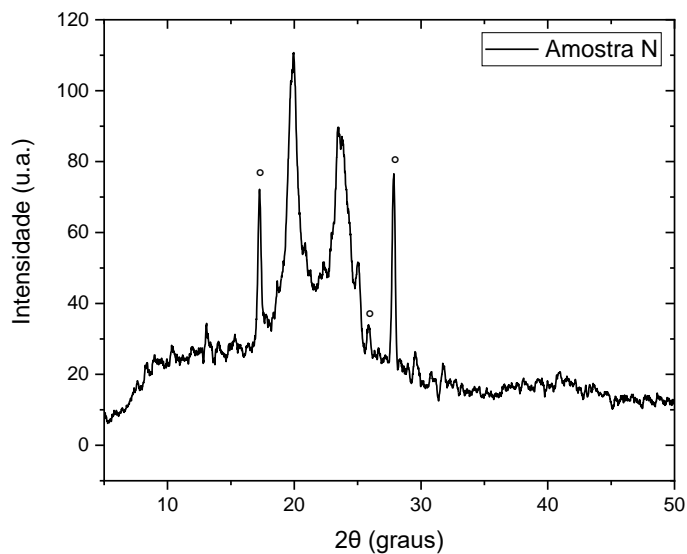
**Figura 28.** Difratograma de raios X da amostra L.

O difratograma da amostra L apresenta picos mais intensos em 19,8° e 23,7°, incomuns até então e não podendo ser atribuídos ao H<sub>2</sub>BDC e nem ao UiO-66. O pico em 27,8° poderia ser atribuído ao H<sub>2</sub>BDC, entretanto, a ausência dos outros picos característicos impede a designação dessa fase no produto. Em contrapartida, a amostra M apresentou picos característicos do UiO-66, sinalizados por estrela, ainda que mostre os picos característicos do H<sub>2</sub>BDC, assinalados pelo círculo, indicando que a reação fornece o produto de interesse, mas que a reação não ocorre por completo nessas condições experimentais. Esse resultado ratifica a importância do tempo de agitação para obtenção do UiO-66, uma vez que a síntese M teve resultado superior a síntese L.



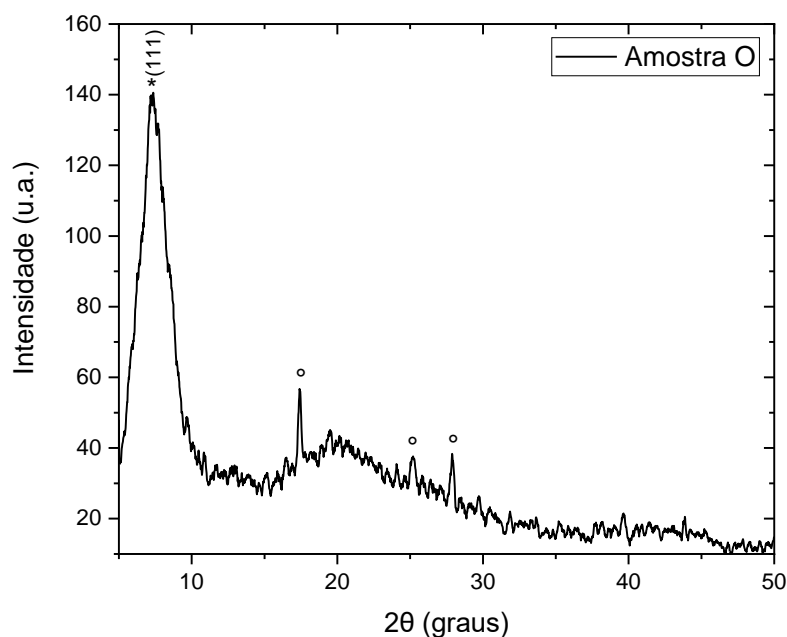
**Figura 29.** Difratograma de raios X da amostra M.

Buscando utilizar método alternativo de aquecimento e, assim, favorecer a eficiência energética da síntese com acetona, os procedimentos sintéticos N e O foram realizados no microondas, por 3h e 5h, respectivamente, ambos com 1h de agitação dos reagentes. A temperatura foi mantida em relação as sínteses L e M, buscando homogeneidade nas condições de síntese. A **Figura 30** exibe o difratograma de raios X da amostra N, que mostra os picos característicos  $H_2BDC$ , bem como os picos incomuns em  $19,9^\circ$  e  $23,5^\circ$  que apareceram na amostra L. Esse resultado indica que não houve a formação do UiO-66, provavelmente devido ao curto tempo de aquecimento.



**Figura 30.** Difratograma de raios X da amostra N.

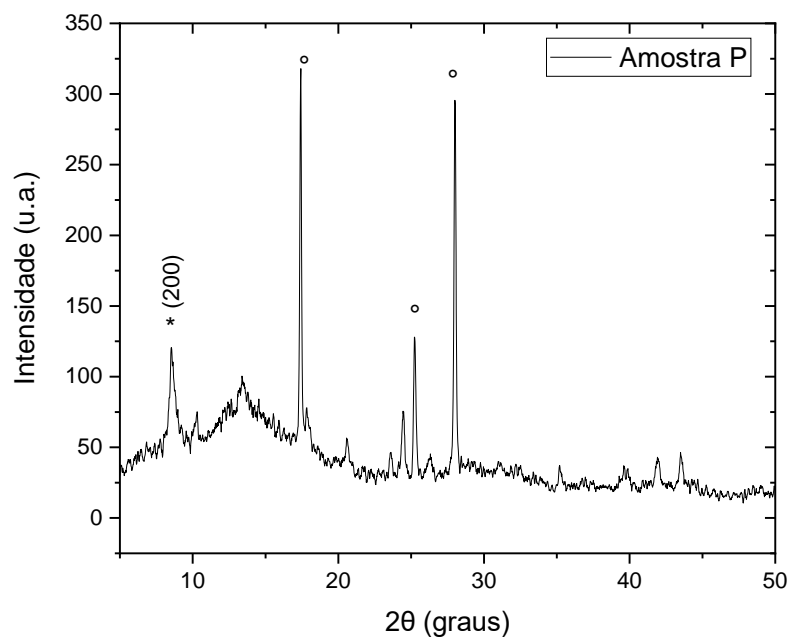
A **Figura 31** mostra o difratograma para a amostra O, no qual é possível perceber a presença de um pico largo do UiO-66 em  $7,3^\circ$  (sinalizado pela estrela) e picos característicos do H<sub>2</sub>BDC (assinalados por círculos). Esse resultado indica que o maior tempo de aquecimento no microondas promoveu o início da formação do UiO-66, mostrando que mais tempo de síntese pode levar a obtenção do produto de interesse.



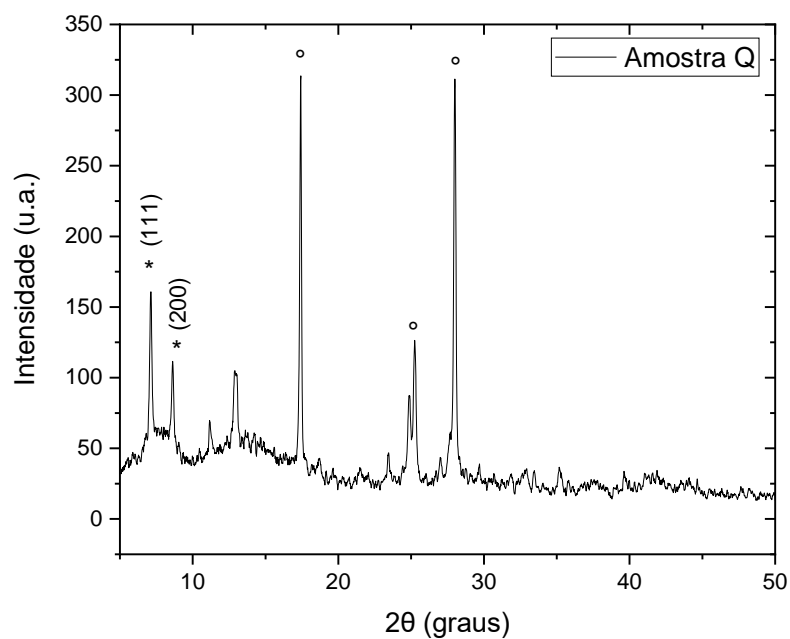
**Figura 31.** Difratograma de raios X da amostra O.

Nas sínteses P e Q, buscou-se avaliar o efeito da modificação de dois parâmetros em relação a síntese O: o aumento da temperatura, para  $85^\circ\text{C}$ ; e a proporção de reagentes, agora  $\text{ZrOCl}_2$  1: 2 H<sub>2</sub>BDC. Além disso, a síntese Q difere da P no tempo de agitação dos reagentes precursores, aplicando 90 minutos do total, dividido em duas etapas de 45 minutos. Essa divisão em duas etapas é oriunda do procedimento descrito por Lozano *et al.* (2018), onde metade do volume de acetona é acrescentado após 45 minutos de agitação da mistura reacional. As **Figuras 32 e 33** exibem os difratogramas de raios X para as amostras P e Q, respectivamente. Os resultados obtidos são semelhantes aos já discutidos anteriormente para outras amostras, com a presença de picos característicos do UiO-66 e do H<sub>2</sub>BDC, com destaque para a amostra Q, que apresentou dois picos do UiO-66 (estrela), possivelmente favorecida pela divisão em duas etapas da adição de acetona. A partir dessa análise, é possível afirmar que o aumento da temperatura e a modificação da proporção do  $\text{ZrOCl}_2$  : H<sub>2</sub>BDC não trouxe as mudanças necessárias no método experimental para a obtenção do UiO-66.



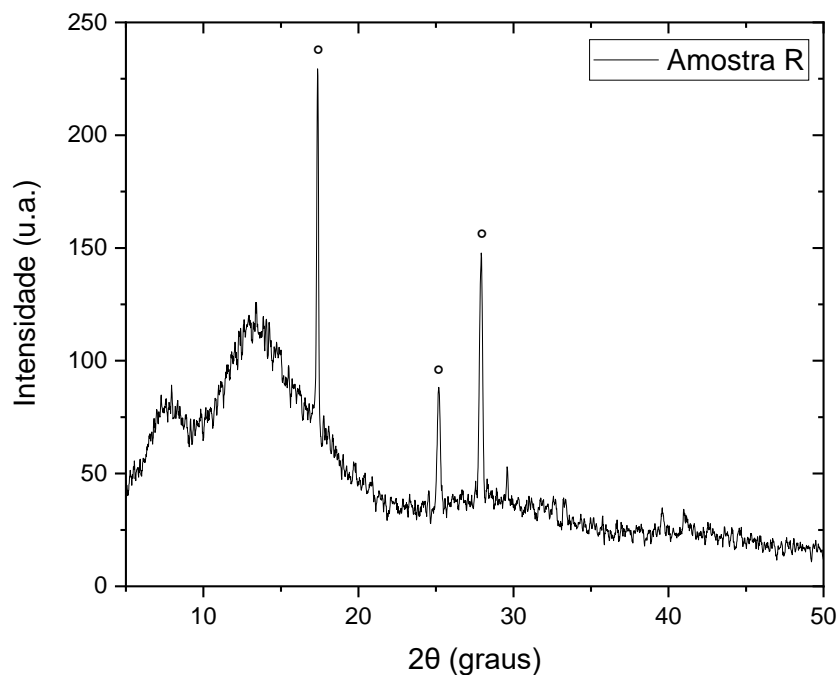


**Figura 32.** Difratoograma de raios X da amostra P.



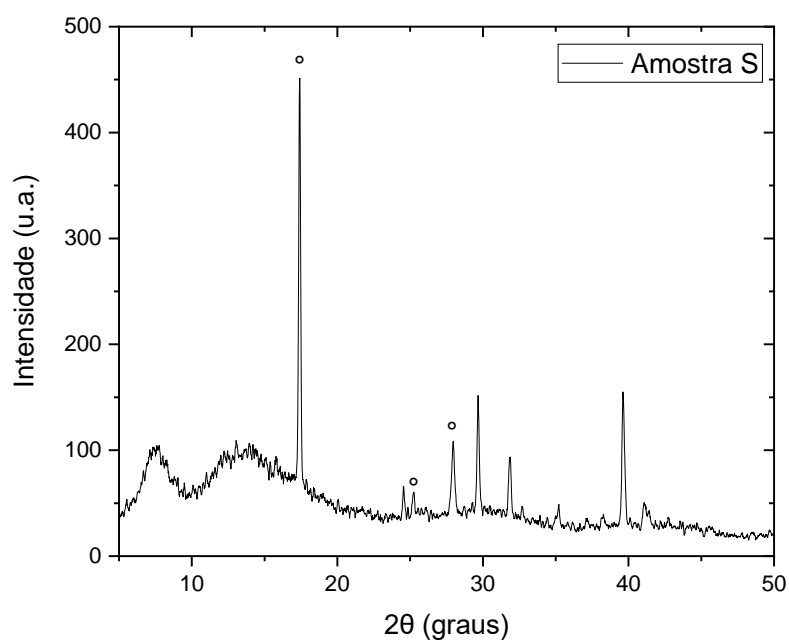
**Figura 33.** Difratoograma de raios X da amostra Q.

A síntese R contou com o aumento no tempo de aquecimento no microondas, para 6h, mantendo os parâmetros da síntese P. Como já mencionado anteriormente, o maior tempo de síntese pode proporcionar que a reação ocorra de maneira completa e que haja a obtenção do produto de interesse. A **Figura 34** apresenta o difratograma de raios X para a amostra R, onde é possível notar que a região que concentra os picos característicos do UiO-66 é marcada por picos largos, indicando uma fase amorfa. Além disso, os picos característicos do H<sub>2</sub>BDC (círculo) continuam presentes, indicando que o aumento de tempo de síntese não foi suficiente.



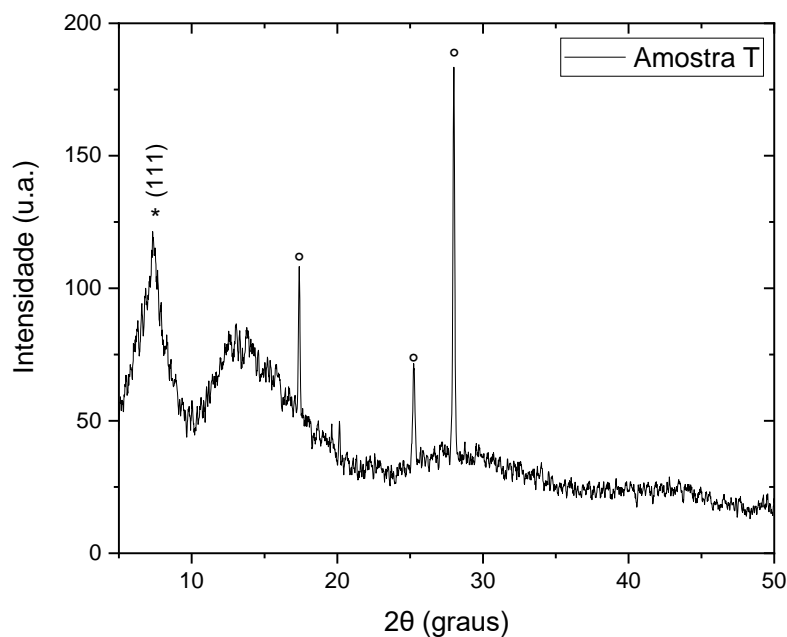
**Figura 34.** Difratoograma de raios X da amostra R.

A síntese S buscou estudar o efeito da inserção de um ácido no meio reacional para obtenção de um material mais cristalino. Para tanto, realizou-se o procedimento experimental da síntese P com adição de ácido acético, cujo difratograma do produto obtido é mostrado na **Figura 35**. É possível observar os picos característicos do H<sub>2</sub>BDC, bem como a presença de picos não atribuídos a nenhuma fase de interesse nessa síntese, em 29,7°, 31,9° e 39,6°. Dessa maneira, a síntese S não apresentou o produto de interesse e a adição de ácido acético foi ineficiente.



**Figura 35.** Difratoograma de raios X da amostra S.

Com objetivo de explorar o melhor resultado de síntese com acetona até o momento, a síntese T foi empregada a partir de modificações na síntese M, com aumento da temperatura do forno e do tempo de agitação da mistura reacional para 90 minutos no total, em vez de 60 minutos. A **Figura 36** mostra o difratograma de raios X da amostra T, com uma fase amorfa na região do pico característico do UiO-66, em  $7,4^\circ$  e com os picos característicos do H<sub>2</sub>BDC. Esse resultado indica que o aumento de temperatura não foi suficiente para a obtenção do UiO-66, bem como o maior tempo de agitação da mistura reacional não proporcionou melhora no produto obtido.



**Figura 36.** Difratograma de raios X da amostra T.

Com apelo semelhante à síntese T, a síntese U teve o mesmo procedimento experimental, com a única modificação sendo a adição de ácido acético. O difratograma de raios X para a amostra U pode ser observado na **Figura 37**. É possível notar a presença dos picos principais do UiO-66 (estrela), bem como o desaparecimento dos picos característicos do H<sub>2</sub>BDC. Esse resultado indica que o produto de interesse foi obtido, ainda que não apresente a cristalinidade desejada. Dessa forma, é necessário realizar o aperfeiçoamento do procedimento de síntese U para promover melhor resultado. Para melhor visualização dos resultados das sínteses que utilizam acetona como solvente, a **Figura 38** reúne todos os difratogramas das amostras L-U, destacando os picos característicos do UiO-66 (estrela) e do H<sub>2</sub>BDC (círculo).

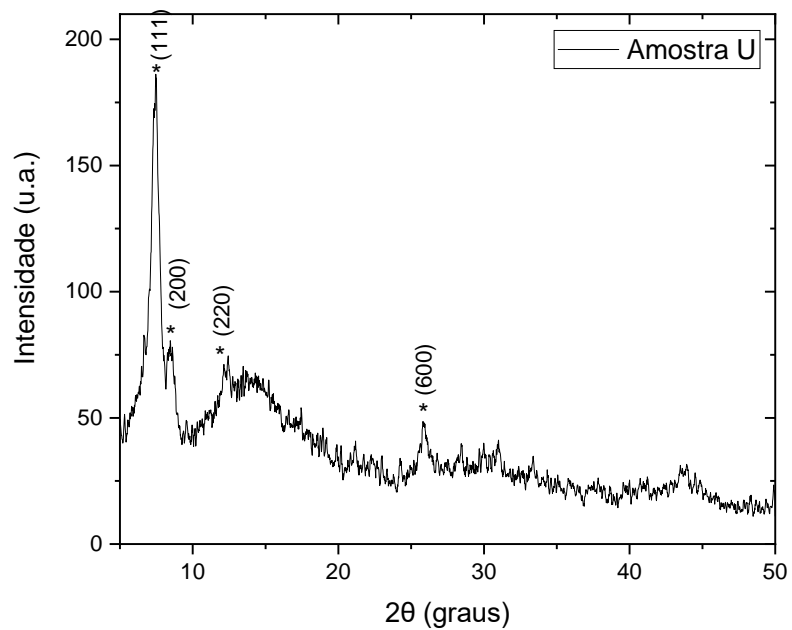


Figura 37. Difratoograma de raios X da amostra U.

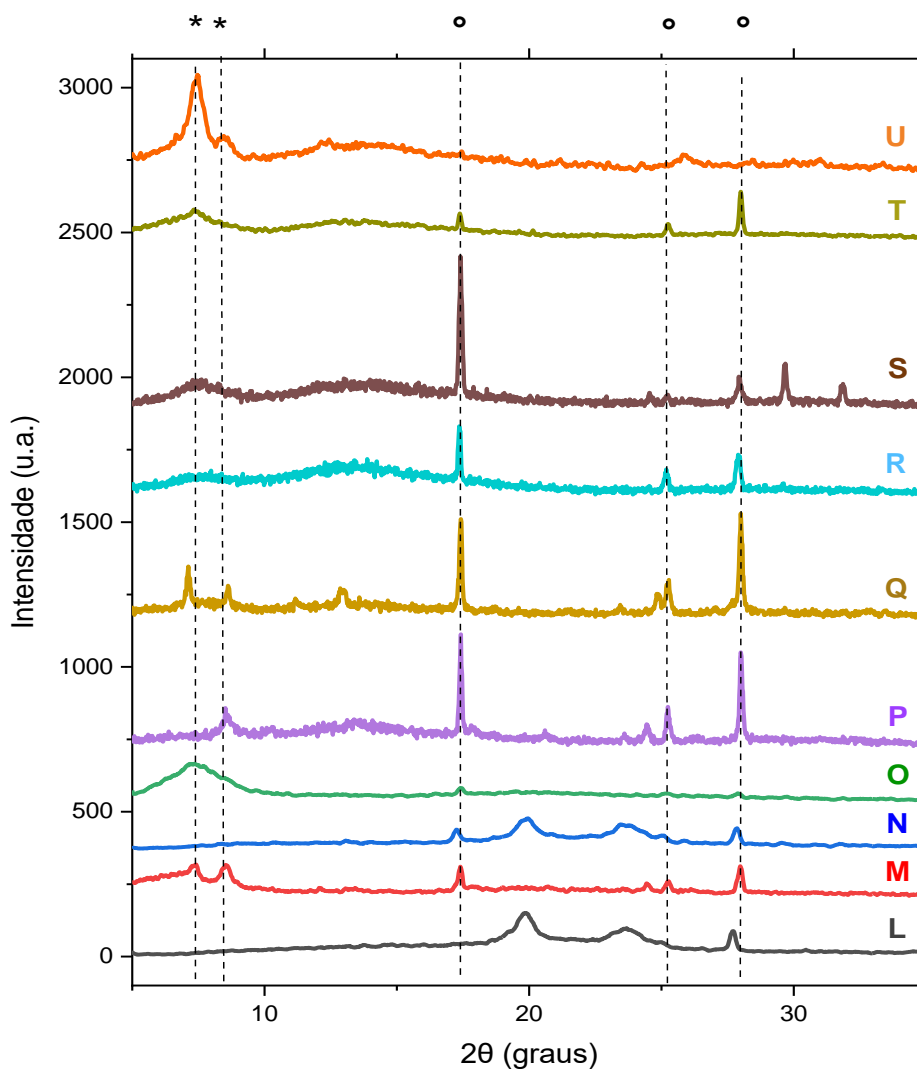


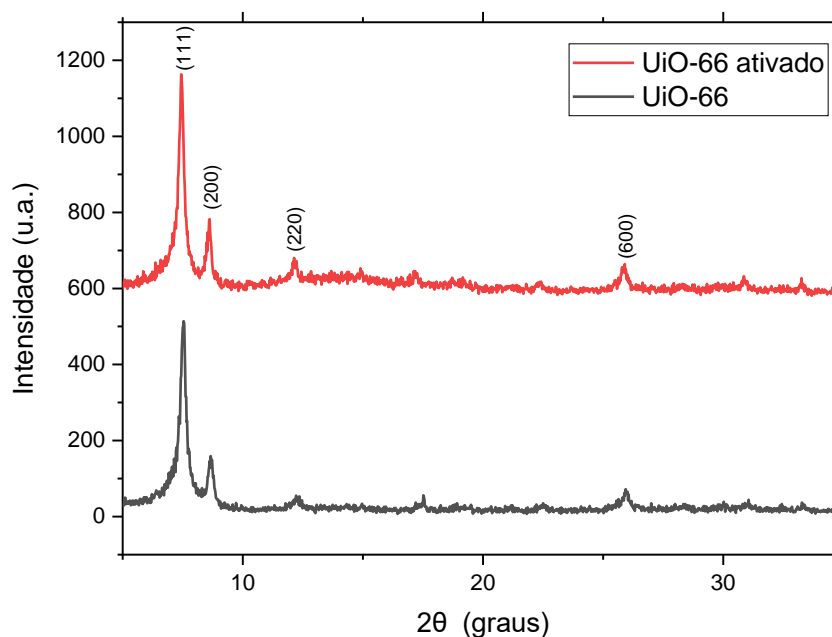
Figura 38. Difratoograma de raios X das amostras L-U. Estrela identifica os picos característicos do UiO-66 e círculo assinala os picos característicos do H<sub>2</sub>BDC.

## 2. Ativação do UiO-66

O processo de ativação do UiO-66, apesar de pouco citado na literatura por outros pesquisadores que fazem a síntese desse MOF, é um procedimento importante para a desobstrução dos poros do material de solventes e reagentes não consumidos durante a reação. Uma vez que a maior presença de sítios ativos capazes de realizar a adsorção ou degradação de poluentes é um aspecto de interesse na fotocatalise, a ativação do material pode trazer benefícios para os experimentos de fotodegradação.

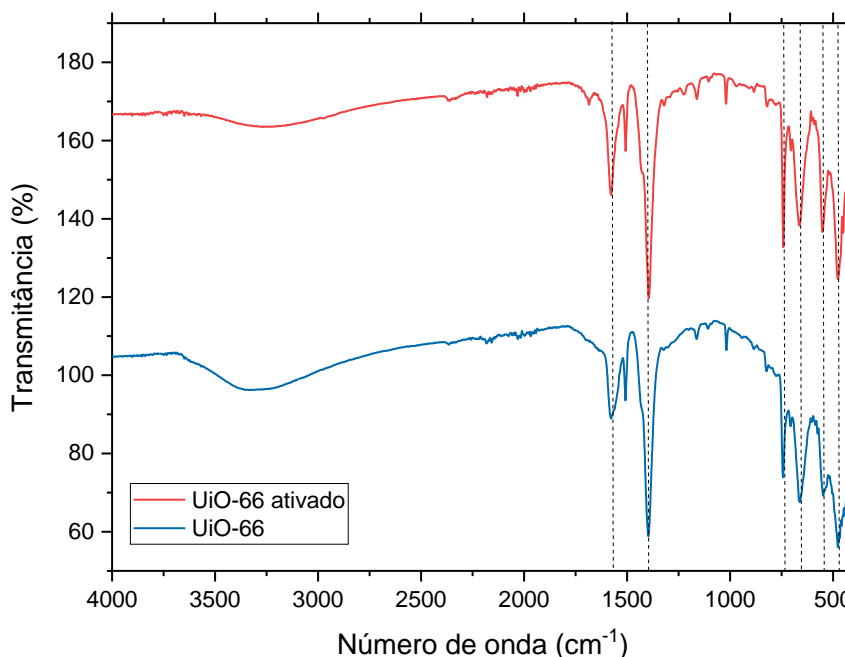
Dessa maneira, a ativação do UiO-66 foi realizada a partir de uma amostra da síntese K, anteriormente caracterizada e bem-sucedida, adaptando o procedimento experimental descrito por Leite (2013), com uma reação solvotermal de 24h utilizando acetona como solvente. Leite (2013) descreve que a acetona foi o solvente que apresentou produto com maior área superficial dentre outros testados, sendo essa a razão pela seleção desse solvente para a ativação nesse trabalho. Algumas condições do procedimento experimental como tempo de agitação e temperatura do forno foram modificadas a fim de promover maior facilidade no processo.

A **Figura 39** exibe o difratograma de raios X para as amostras de UiO-66 antes e depois do procedimento da ativação, onde é possível notar a manutenção dos picos característicos no material, indicando que o procedimento de ativação não promoveu nenhuma alteração na cristalinidade do produto e nem a formação de uma estrutura distinta.



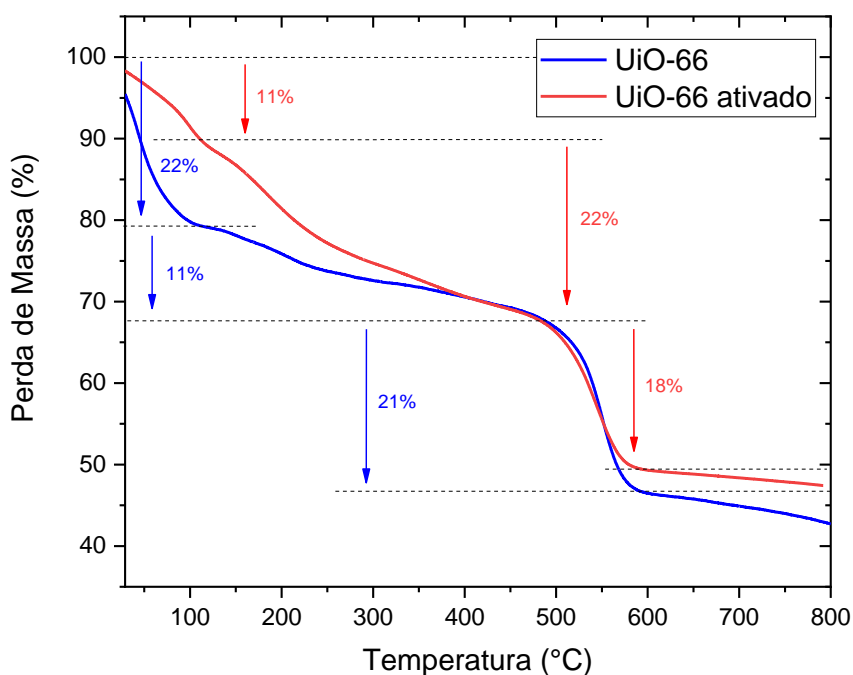
**Figura 39.** Difratograma de raios X do UiO-66 (cinza) e UiO-66 ativado (vermelho).

A **Figura 40** apresenta o espectro de IV para o UiO-66 antes e depois do procedimento de ativação. É possível notar que não houve alterações nas bandas do material ativado em relação ao original, indicando que a etapa de ativação não modifica as ligações químicas já existentes. As bandas características do UiO-66, já elucidadas na seção anterior, são destacadas pelas linhas pontilhadas.



**Figura 40.** Espectro de IV para o UiO-66 antes e depois da ativação.

A análise térmica do UiO-66 antes e depois da ativação é apresentada nas curvas de decomposição na **Figura 41**. A curva para o UiO-66 antes da ativação mostra maior percentual de perda de massa até 110°C (22%) em relação a sua forma ativada (11%), atribuída a saída de água dos poros do material. Para a forma ativada, esse percentual pode representar, também, a saída de acetona. A perda de massa até 500°C, que é atribuída a saída do solvente e a perda de fragmentos da cadeia carbônica do material, é maior na amostra ativada (22%) do que na sem ativação (11%). Ainda, Cavka *et al.* (2008) reportam que entre 250 e 300°C ocorre a saída dos grupos hidroxila dos clusters de zircônio, complementando os outros fatores de perda de massa nessa faixa de temperatura. Esse resultado pode ser um indicativo de que a perda de fragmentos da cadeia carbônica é um efeito mais pronunciado no UiO-66 ativado, uma vez que o processo de ativação deve promover a saída do solvente dos poros, já que tanto a GVL quanto a acetona são solventes polares. Acima de 500°C, o UiO-66 se decompõe em óxido de zircônio, representando uma perda de massa de 18% e 21% para a amostra ativada e não ativada, respectivamente.



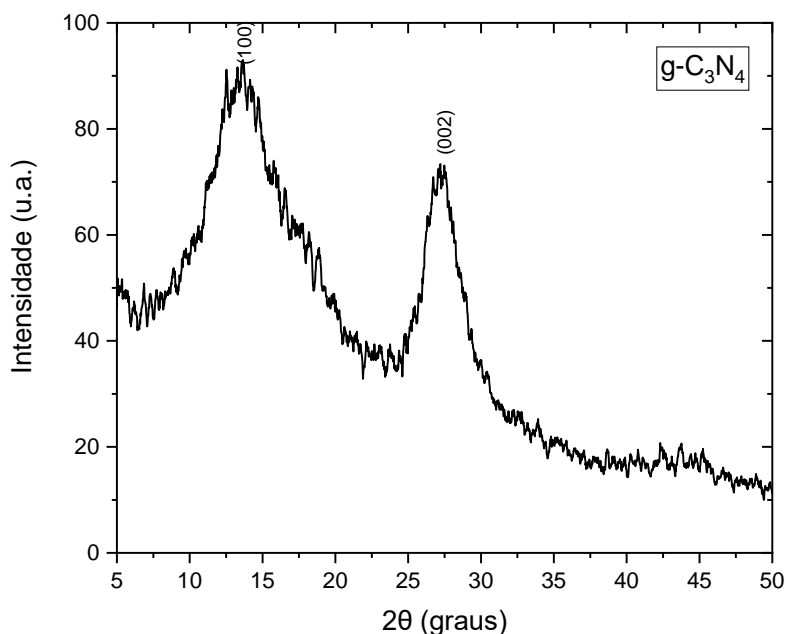
**Figura 41.** Curva de decomposição térmica do UiO-66 antes (azul) e depois da ativação (vermelho).

Esses resultados indicam que o UiO-66 ativado teve menor percentual de perda para os solventes em geral, sinalizando que o processo de ativação promove a desobstrução dos poros do material. Esse entendimento é coerente com os resultados da análise da medida da área superficial dos materiais, a seguir.

O valor da medida da área superficial específica (Brunauer-Emmett-Teller B.E.T.) para o UiO-66 antes e após a ativação foi de  $359 \text{ m}^2/\text{g}$  e  $744 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. Apesar dos valores obtidos serem menores do que relatados na literatura, já que já foram reportados valores de até  $1500 \text{ m}^2/\text{g}$  (Leite, 2013), eles expressam o sucesso do procedimento de ativação, com a obtenção do dobro de área superficial no material. Morelli Venturi *et al.* (2020) relatam a área superficial para o UiO-66 sintetizado com o mesmo procedimento experimental deste trabalho como  $930 \text{ m}^2/\text{g}$ , indicando que a rota sintética pode ser um fator que influencia nas características do material produzido. É importante ressaltar que a Teoria de BET é um modelo que possui limitações e tem caráter qualitativo, sendo mais bem aplicado para fins de comparação entre materiais analisados em um mesmo equipamento, nas mesmas condições. De qualquer forma, é notável a relevância da etapa de ativação na obtenção do UiO-66, uma vez que esse material é amplamente utilizado devido a sua característica de possuir elevada área superficial.

### 3. Síntese e Caracterização do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

A síntese do nitreto de carbono foi realizada conforme a metodologia bem consolidada na literatura (De Sousa Filho; Freire; Weber, 2021). A calcinação da ureia forneceu um produto de coloração amarelada e com aspecto de folhas, pesando 0,5717 g no total. A **Figura 42** exibe o difratograma para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado. Os picos largos em 13,4° (100) e 27,4° (002), apesar de indicarem a baixa cristalinidade do material, coincidem com o reportado por Ong et al. 2016.



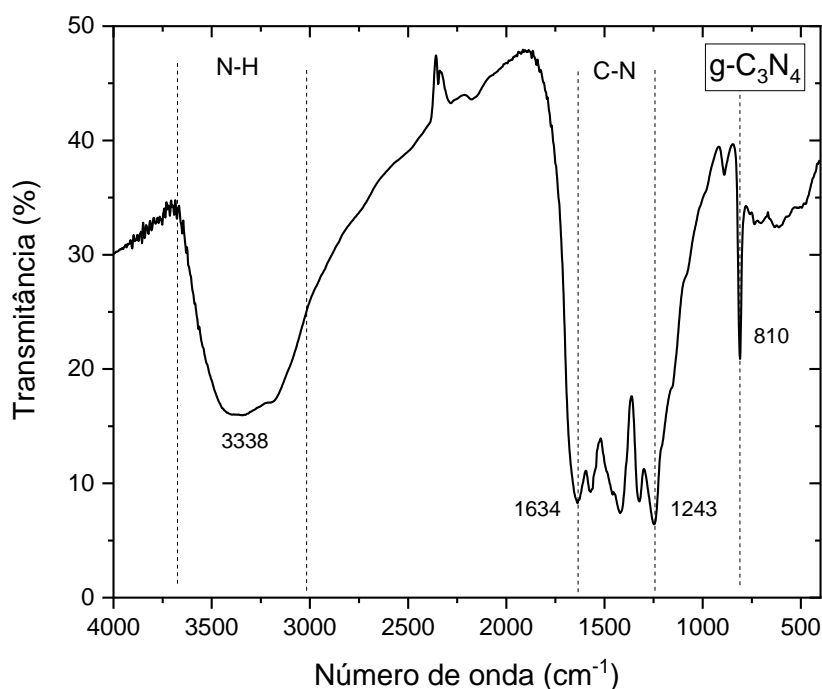
**Figura 42.** Difratograma de raios X do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizado.

A **Figura 43** mostra o espectro IV para a amostra sintetizada:

- A banda centrada em 3338 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento das ligações N-H e N-H<sub>2</sub> dos grupo amino terminais, conforme relatado por Papailias *et al.* 2015.
- A sequência de bandas entre 1243 e 1634 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C-N dos heterociclos, onde as bandas em 1567 e 1641 cm<sup>-1</sup> são especificamente do estiramento C=N.
- Por fim, a banda fina em 810 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento das unidades triazinas, também denominado de modo respiração.

Com a correspondência das bandas e picos característicos com a literatura, é possível inferir que a síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi bem-sucedida, obtendo o produto de interesse (Papailias *et al.*, 2015).





**Figura 43.** Espectro de absorção no IV do  $g-C_3N_4$  sintetizado.

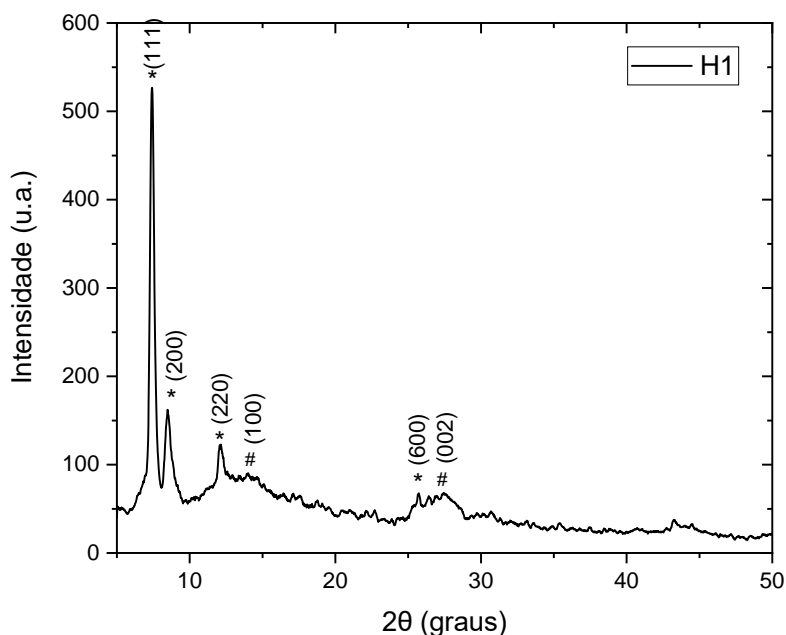
#### 4. Síntese e Caracterização do UiO-66/ $g-C_3N_4$

##### 4.1 Heterojunção 1 (H1)

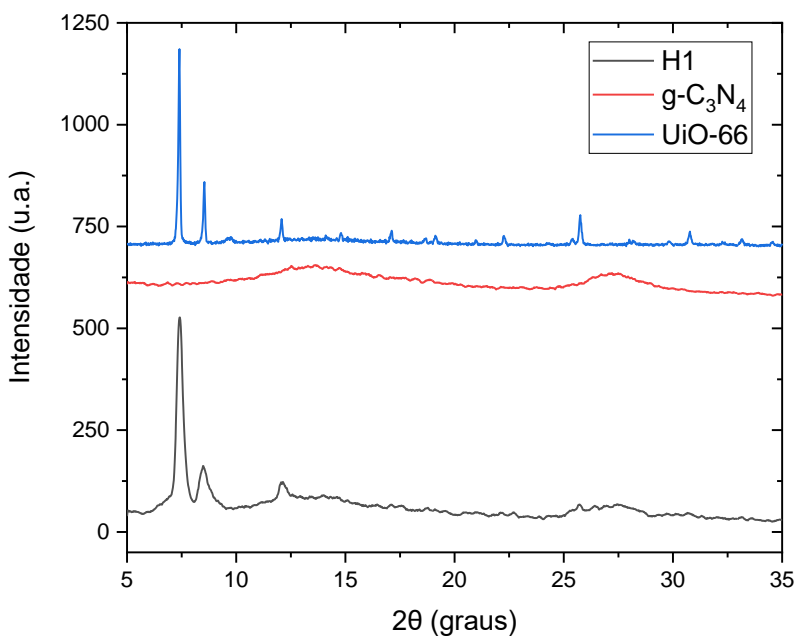
Buscando aplicar os princípios 5 e 6 de química verde, que dizem respeito a solventes seguros e eficiência energética, a síntese da heterojunção (H1) entre o  $g-C_3N_4$  e o UiO-66 foi realizada com água, como solvente, e no microondas, garantindo um menor tempo de aquecimento e, por conseguinte, menor gasto de energia. Essa metodologia ainda não foi utilizada para a síntese do compósito UiO-66/ $g-C_3N_4$ , sendo o tratamento térmico ( $350^\circ C/2h$ ) em meio sólido o método mais adotado (Zhang 2018b). A amostra K foi escolhida para síntese como o reagente UiO-66, devido ao bom resultado nas caracterizações realizadas. A proporção 1:1 m/m empregada teve como fundamento os resultados do trabalho de Zhang *et al.* (2018b), onde essa proporção obteve melhor desempenho na fotodegradação.

O produto sólido de coloração branca teve massa de 0,0796 g. A **Figura 44** mostra o difratograma de raios X para o produto sintetizado. É possível perceber a presença dos picos característicos de maior intensidade do UiO-66, em  $7,4^\circ$ ,  $8,5^\circ$ ,  $12,1^\circ$  e  $25,7^\circ$ , bem como os picos largos do nitreto de carbono, principalmente em  $27,4^\circ$ . A **Figura 45** exhibe o difratograma dos três materiais para comparação. O padrão de picos de difração para o UiO-66/ $g-C_3N_4$  é condizente com os dos reagentes precursores, indicando que no processo de heterojunção não

houve a produção de impurezas, mantendo a estrutura original, ainda que o alargamento dos picos indiquem uma redução na cristalinidade do material.



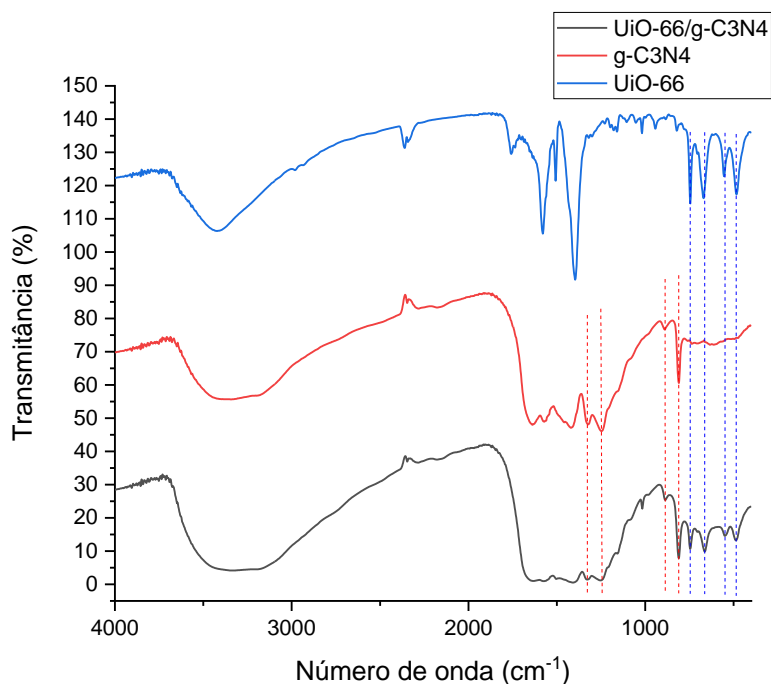
**Figura 44.** Difratoograma de raios X do material H1 sintetizado. Legenda: estrela sinaliza os picos característicos do UiO-66 e *hashtag* representa os picos característicos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 45.** Difratoograma de raios X comparativo do H1 (preto), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados.

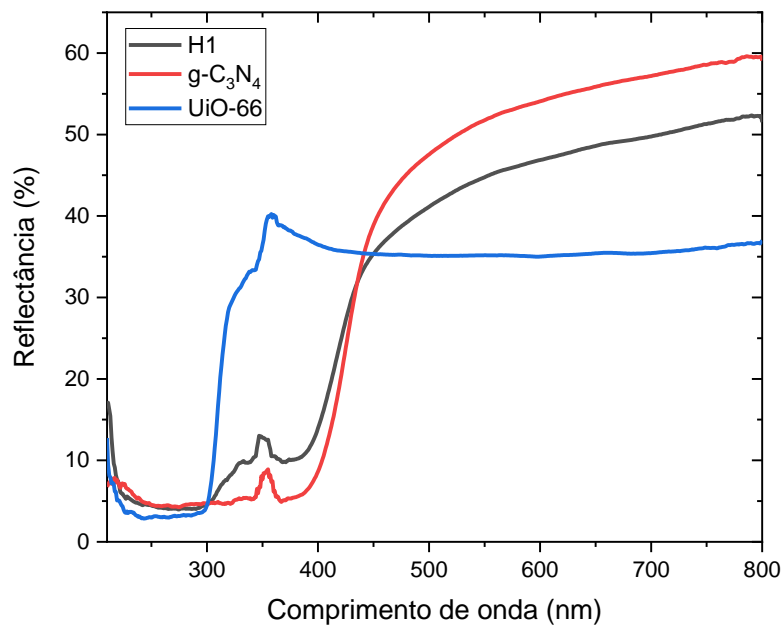
A **Figura 46**, a seguir, exibe o espectro de absorção de IV para o UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, bem como os reagentes precursores g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e UiO-66. O comparativo dos três materiais indica que a

formação do compósito não apresentou alteração no que diz respeito aos grupos funcionais da estrutura, no qual mostra apenas as bandas características do UiO-66 e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

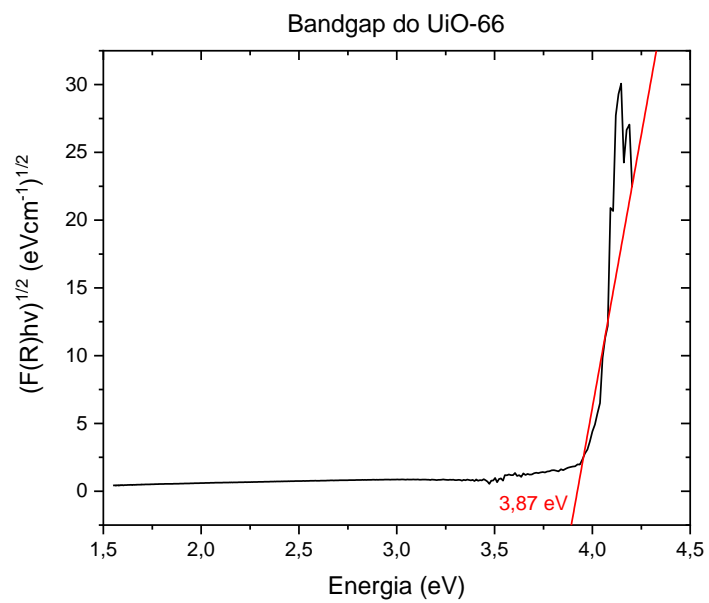


**Figura 46.** Espectro de absorção de IV comparativo do UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> H1 (preto), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados.

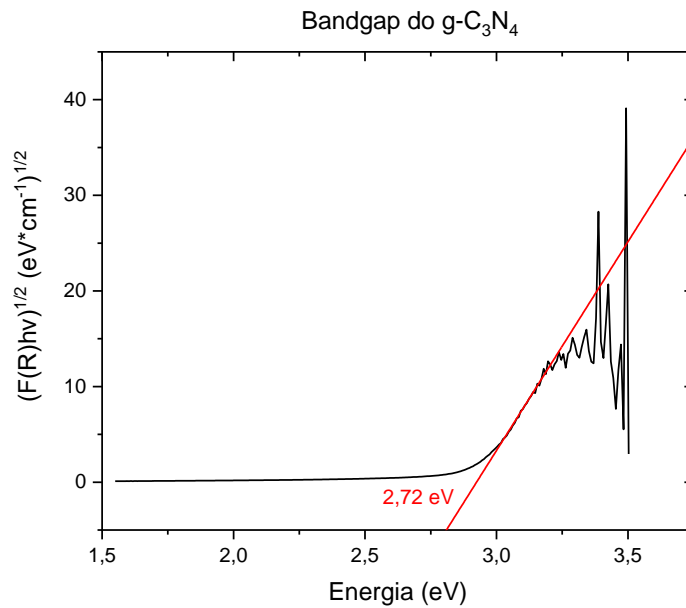
O cálculo de *bandgap* para o UiO-66, o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/UiO-66 foi realizado a partir dos espectros de absorção UV-VIS, exibidos na **Figura 47**. A partir da aplicação das equações de Tauc e Kubelka-Munk, discutidas no item IV.4.3 deste trabalho, obteve-se os valores de *bandgap*, como mostram as **Figura 48**, **Figura 49** e **Figura 50**. Assim como Zhang *et al.* (2018a), o valor adotado para a variável *m*, que diz respeito ao tipo de transição óptica do semicondutor, foi de 1/2, de transição direta.



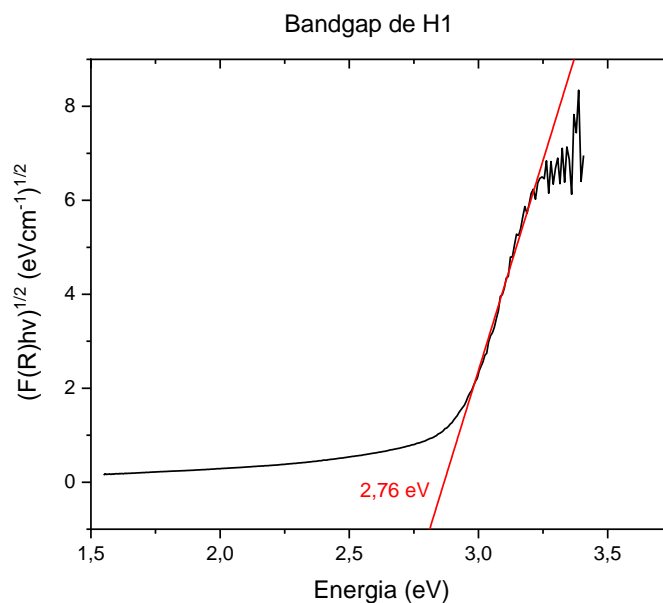
**Figura 47.** Espectro de absorção UV-VIS do material H1 (preto), g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (vermelho) e UiO-66 (azul) sintetizados.



**Figura 48.** Bandgap (eV) calculado do UiO-66.



**Figura 49.** *Bandgap* (eV) calculado do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

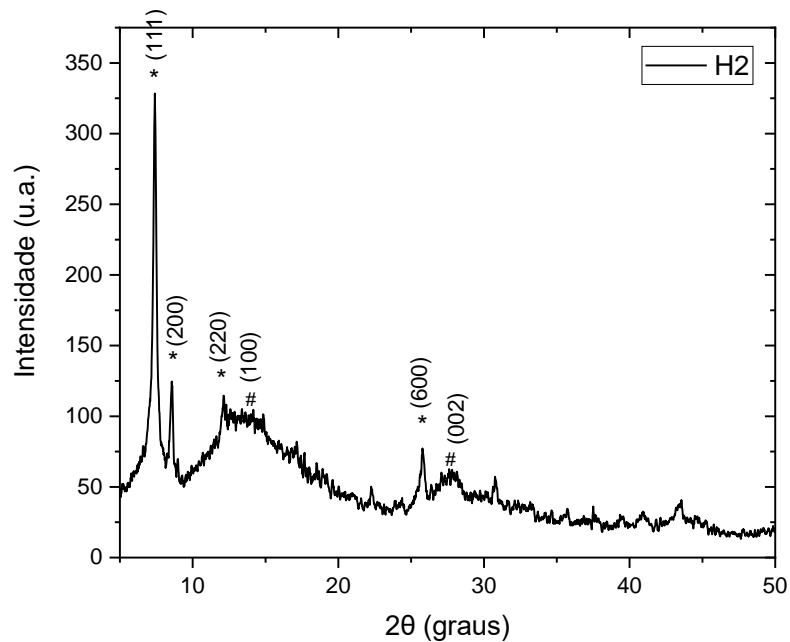


**Figura 50.** *Bandgap* (eV) calculado do material H1.

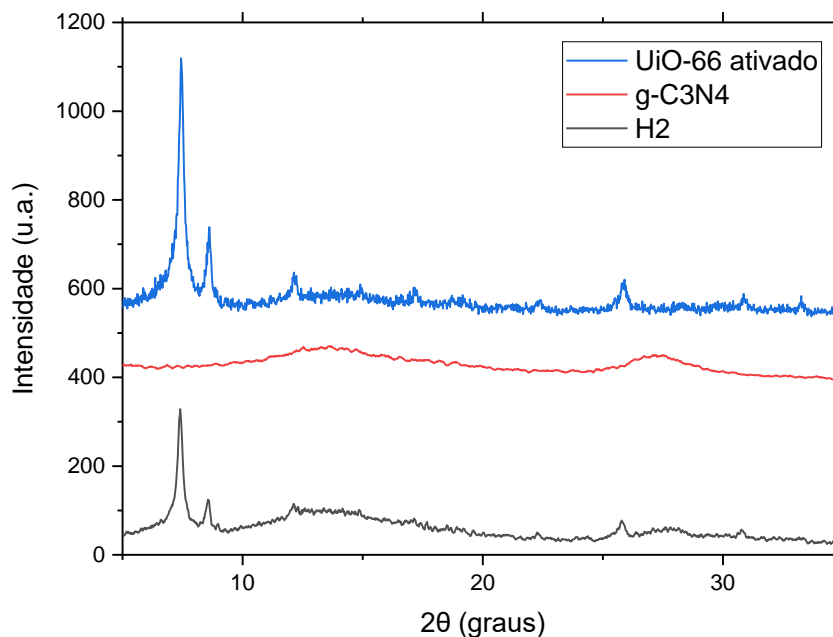
Os valores de *bandgap* para os materiais sintetizados foram: 3,87 eV para o UiO-66; 2,72 eV para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; e 2,76 eV para o UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Esse resultado é coerente com os publicados por Zhang *et al.* (2018b) e Yi *et al.* (2019), além de superior ao reportado por Zhang *et al.* (2018a). O *bandgap* para o UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtido é praticamente o mesmo do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, indicando que os materiais precursores não estão simplesmente misturados, mas que sim a heterojunção foi bem-sucedida. Dessa forma, o composto sintetizado apresenta grande potencial para aplicação como fotocatalisador ativo em luz visível, com absorção máxima em 449 nm, conforme objetivo desejado nesse trabalho.

## 4.2 Heterojunção 2 (H2)

Para fins de comparação em posteriores testes fotocatalíticos, foi realizada uma nova síntese de heterojunção utilizando o UiO-66 ativado e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Nessa síntese, foi utilizado como método de aquecimento o forno convencional, por 2h, mantendo os outros parâmetros inalterados em relação a síntese H1. Essa alteração no método de aquecimento é proveniente da disponibilidade de equipamentos do laboratório. O produto sólido teve coloração branca e massa de 0,1367 g, representando perda de 10% da massa pós síntese, atribuída a perdas de transferência. A **Figura 51** exibe o difratograma de raios X para o material H2. É possível notar a presença dos picos característicos do UiO-66 em 7,4°, 8,5°, 12,1° e 25,7°, sinalizados pela estrela, bem como os picos largos do nitreto de carbono, em 13,4 ° e 27,4°, assinalados pelas *hashtags*. Com esse resultado pode-se inferir que o procedimento de heterojunção não provocou mudanças estruturais nos materiais, nem a produção de impurezas. Para melhor visualização, a **Figura 52** exibe um comparativo entre os difratogramas do material H2 e seus materiais precursores, o UiO-66 ativado e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



**Figura 51.** Difratograma de raios X do material H2. Legenda: estrela sinaliza os picos característicos do UiO-66 e *hashtag* representa os picos característicos do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

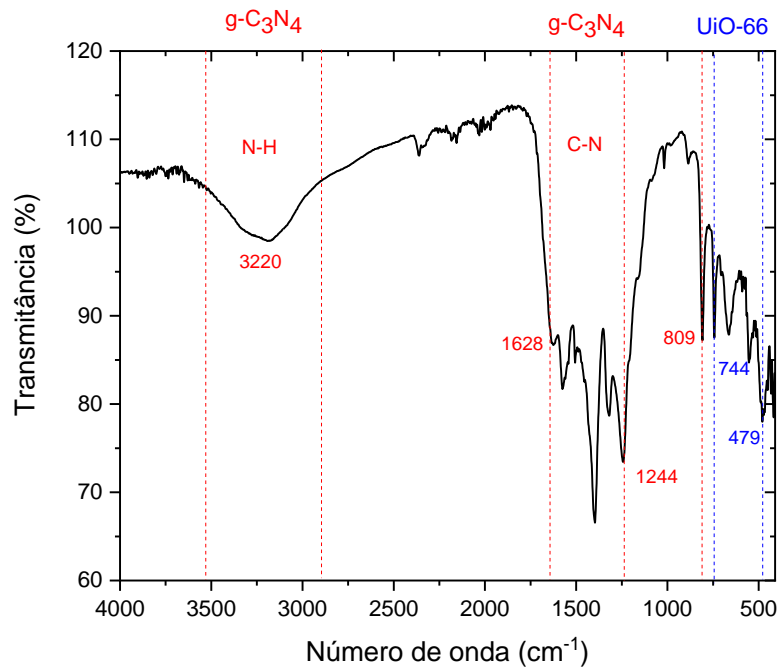


**Figura 52.** Difratoograma de raios X comparativo do UiO-66 ativado (azul), do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (vermelho) e do material H2 (cinza).

O espectro de absorção de IV para a amostra H2 é exibido na **Figura 53.**:

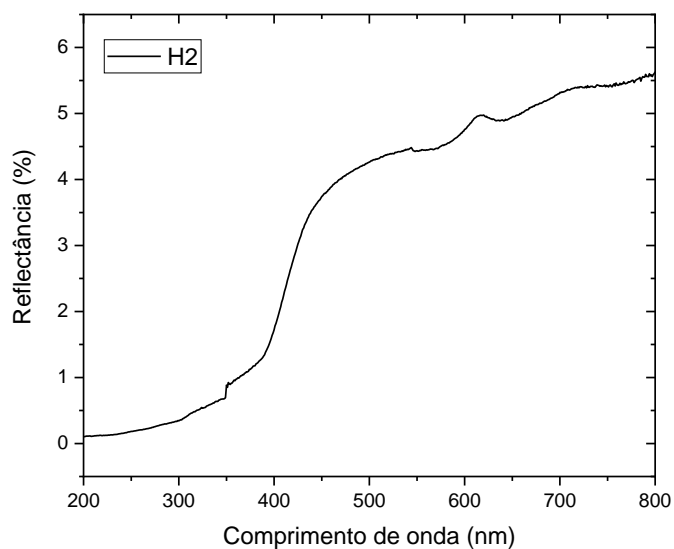
- A banda larga em 3220 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento das ligações N-H e N-H<sub>2</sub> dos grupo amino terminais do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>,
- As bandas entre 1628 e 1244 cm<sup>-1</sup>, referentes ao estiramento C-N dos heterociclos,
- A banda em 809 cm<sup>-1</sup>, correspondente ao estiramento das unidades triazinas.
- A região entre 744 e 479 cm<sup>-1</sup> apresenta bandas características do UiO-66, referentes a coordenação do zircônio (IV) com os grupos carboxilatos do ligante ácido tereftálico.

As bandas características do UiO-66 e g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> já foram detalhadas em seções anteriores desse trabalho. Esse resultado permite inferir que não houve modificação nas ligações químicas e nos grupos funcionais do material resultante da heterojunção 2, uma vez que o espectro de absorção de IV apresenta apenas as bandas características do UiO-66 e do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



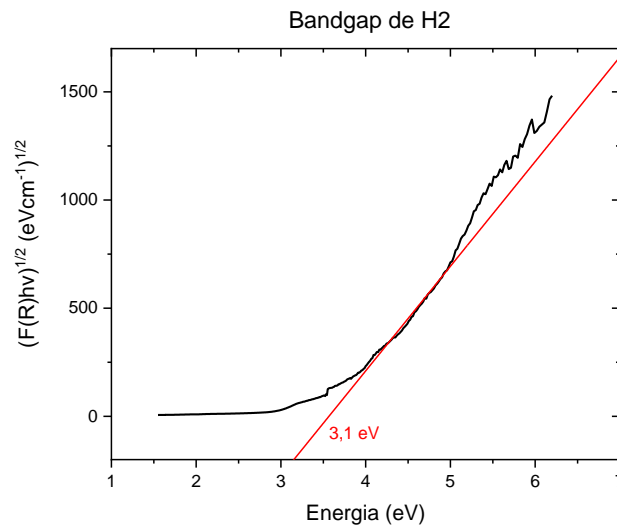
**Figura 53.** Espectro de absorção de IV para o material H2.

Do mesmo modo realizado para H1, o cálculo de *bandgap* para a H2 foi realizado a partir do espectro de absorção UV-VIS, exibido na **Figura 54** e da aplicação das equações de Tauc e Kubelka-Munk, que fornece o gráfico da **Figura 55**.



**Figura 54.** Espectro de absorção UV-VIS do material H2.





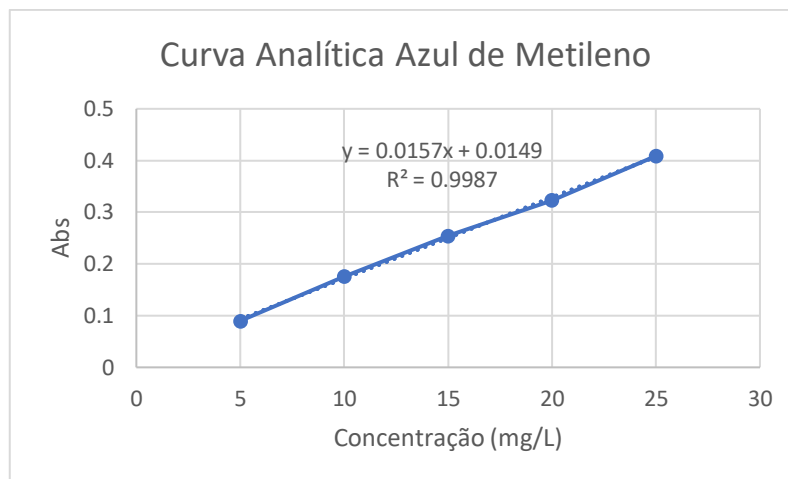
**Figura 55.** Bandgap (eV) calculado do material H2.

O valor de *bandgap* obtido para o material H2 foi de 3,1 eV, superior ao do material H1 (2,76 eV) e intermediário em relação ao UiO-66 e ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (3,87 e 2,72 eV, respectivamente). Esse resultado indica que, possivelmente, a alteração do método de aquecimento influenciou nas características eletrônicas do material obtido, podendo ter causado alterações na interface entre os dois semicondutores. Apesar disso, a redução do *bandgap* da heterojunção H2 em relação ao UiO-66 puro possibilita que esse material seja ativo na luz visível e possa ser utilizado como fotocatalisador na degradação de poluentes.

## 5. Teste de fotodegradação do azul de metileno

Para avaliar as propriedades fotocatalíticas das heterojunções sintetizadas, foi realizado um experimento para aferir a degradação de um corante orgânico, azul de metileno, na presença dos fotocatalisadores sob luz visível. O azul de metileno é um composto aromático heterociclo de carga superficial positiva, tóxico e carcinogênico, amplamente empregado na indústria como corante sintético (Oladoye *et al.*, 2022). Por ser lançado em águas subterrâneas e superficiais como efluente de descarte, o azul de metileno foi escolhido para ser testado nesse trabalho.

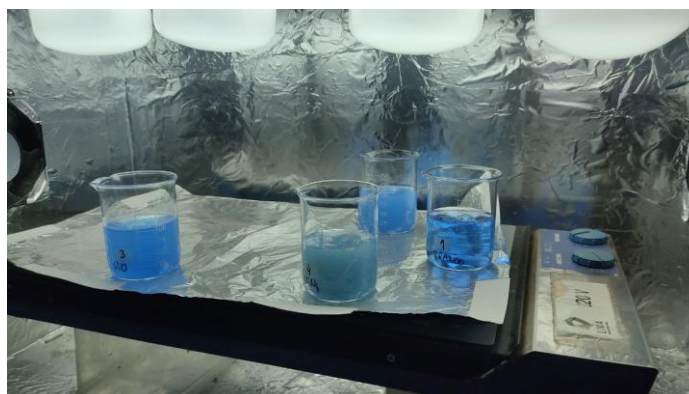
Para medir as concentrações da solução de azul de metileno antes, durante e depois do ensaio de fotodegradação, preparou-se uma curva analítica nas concentrações de 5, 10, 15, 20 e 25 mg/L, exibida na **Figura 56**. O valor de  $R^2 = 0,9987$  indica o bom ajuste da regressão linear com os dados e que a equação da reta pode ser utilizada para obtenção das concentrações no experimento.



**Figura 56.** Curva analítica para o azul de metileno.

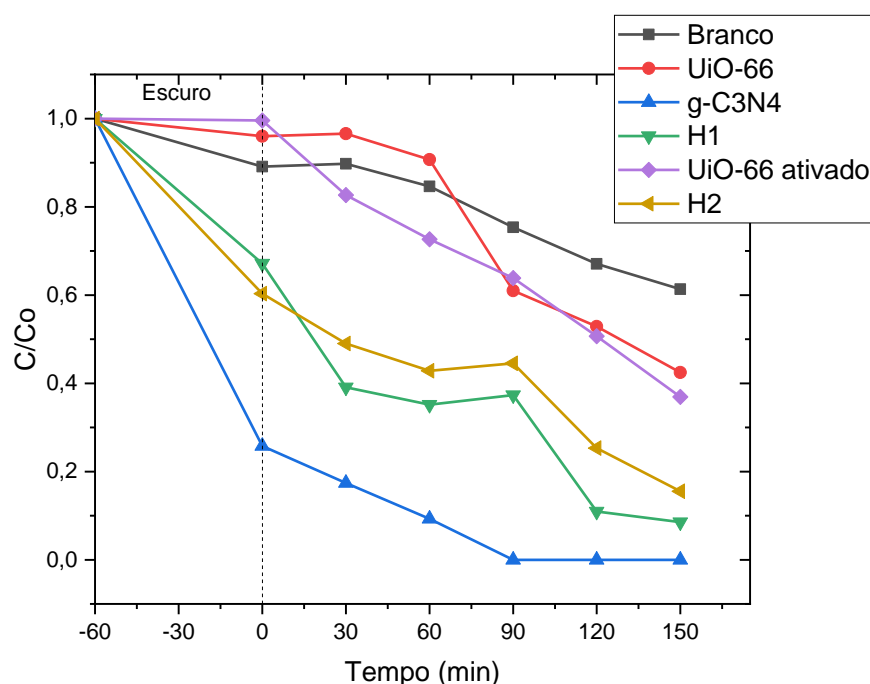
O teste foi realizado com 100 mL de solução de azul de metileno na concentração de 12 mg/L e 25 mg de fotocatalisador. Para fins de comparação, além das heterojunções H1 e H2, foi avaliado, também, o desempenho dos materiais puros precursores das heterojunções, o UiO-66 antes e após a ativação e o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, bem como a fotólise do azul de metileno nas mesmas condições experimentais. As soluções de azul de metileno com os fotocatalisadores foram levadas para o ultrassom, para promover a homogeneização da suspensão, e levadas para a câmara fotocatalítica para iniciar o experimento. A utilização de uma câmara fotocatalítica com luz visível visa garantir a homogeneidade das condições experimentais, almejando possibilitar a reprodutibilidade do experimento.

Uma vez na câmara fotocatalítica, os béqueres contendo a suspensão ficaram sob agitação no escuro por 1h para atingir o equilíbrio adsorção-dessorção entre os fotocatalisadores e o azul de metileno. Em seguida, as luzes foram acesas (**Figura 57**) e uma alíquota foi retirada a cada 30 minutos, totalizando 150 minutos de ensaio. As alíquotas foram centrifugadas e o sobrenadante levado para análise no UV-VIS.



**Figura 57.** Ensaio de fotodegradação do azul de metileno com os fotocatalisadores.

Pela sua natureza química, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , material de baixa densidade, apresentou dificuldade no momento de separação na centrifugação, sendo necessário aplicar outra metodologia para extrair o sobrenadante sem que houvesse interferência do fotocatalisador. Para tanto, foi necessário deixar a alíquota decantando em um tubo de centrifuga de um dia para o outro e, assim, coletar o sobrenadante livre de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ . A partir das concentrações das alíquotas, construiu-se um gráfico de Concentração vs. Tempo (**Figura 58**) objetivando avaliar a descoloração da solução de azul de metileno. O eixo da concentração expressa a razão entre concentração obtida da alíquota (C) e concentração inicial da solução de azul de metileno ( $C_0$ ).



**Figura 58.** Curvas de descoloração da solução de azul de metileno com os seguintes fotocatalisadores: UiO-66 (vermelho); UiO-66 ativado (lilás);  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  (azul); heterojunção 1 (verde); heterojunção 2 (amarelo); e o branco, sem nenhum fotocatalisador (preto).

No escuro, o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  apresentou grande redução de concentração de azul de metileno, cerca de 75%, indicando que o corante foi adsorvido. Esse resultado é coerente com o reportado por Sousa Filho (2021) e expressa que a fotocatalise utilizando esse material se dá pelo mecanismo direto, ou seja, quando a espécie é degradada na superfície do material, sem mediadores de degradação. Com a luz acesa, em 90 minutos o  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  atinge zero, indicando a total remoção do azul de metileno da solução e apresentando o melhor resultado quando comparado aos outros materiais testados.

Tanto o UiO-66 quanto o UiO-66 ativado tiveram comportamentos semelhantes no final do experimento, mas com melhor desempenho para o UiO-66 ativado entre o início da fotocatalise

e 90 minutos, podendo ser atrelado a maior área superficial desse material. Os materiais finalizam os 150 minutos de fotodegradação com cerca de 58% e 63% de remoção de azul de metileno para o UiO-66 e UiO-66 ativado, respectivamente, representando o pior desempenho entre os fotocatalisadores testados. Ahmadijokani *et al.* (2022) reporta que os principais mecanismos que regem a adsorção do azul de metileno pelo UiO-66 são a interação eletrostática e o acoplamento  $\pi$ - $\pi$  dos anéis do ligante ácido tereftálico e do corante. De acordo com o estudo, o potencial zeta do UiO-66 é próximo de zero nos pHs 5-8, condição experimental desse trabalho, indicando que a interação eletrostática não é favorecida e justificando o baixo desempenho de adsorção do azul de metileno. Fica claro, portanto, a importância do estudo da variável pH do meio aquoso para obtenção de maiores valores de adsorção quando utilizado o sistema UiO-66 como adsorvente e azul de metileno como adsorvato.

As heterojunções H1 e H2 apresentaram resultados semelhantes após 60 minutos no escuro, com cerca de 33% de remoção de azul de metileno para H1 e 40% para H2. O melhor desempenho de H2 é coerente uma vez que a maior área superficial do UiO-66 ativado possibilita maior adsorção. Apesar disso, o UiO-66 e o UiO-66 ativado puro não apresentaram valores significantes de adsorção no escuro, indicando que o resultado obtido para as heterojunções não traduz o efeito isolado do UiO-66, e sim do efeito predominante do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ao final dos 150 minutos, H1 atinge melhor resultado com 92% de remoção de azul de metileno, enquanto H2 apresenta 85%. No que diz respeito a fotocatalise, esse resultado é coerente uma vez que o *bandgap* de H1 é menor que o de H2, onde espera-se que a promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução seja mais facilitada e, por isso, a degradação ocorra em maior magnitude. Apesar disso, o resultado mostra que a ativação do UiO-66 e consequente obtenção de material com maior área superficial não apresentou o impacto esperado no experimento. De maneira geral, é possível concluir que o efeito do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dita o comportamento de remoção do azul de metileno nas heterojunções, atribuindo-se a adsorção superficial do corante o principal resultado desse teste. Dessa maneira, o teste de fotodegradação do azul de metileno via seca em g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> foi realizado com intuito de verificar o potencial de degradação após a adsorção do corante.

## 6. Teste de fotodegradação via seca do azul de metileno

Para analisar a fotodegradação via seca do azul de metileno, utilizou-se 100 mL de uma solução de azul de metileno (14 mg/L) e 25 mg de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. A suspensão foi levada ao ultrassom para homogeneização por 10 minutos e, em seguida, levada para agitação no escuro por 2h. O maior tempo de agitação no escuro em relação ao experimento da seção anterior teve como

objetivo garantir a obtenção do equilíbrio adsorção-dessorção do azul de metileno na superfície do fotocatalisador. Ao final do procedimento, separou-se todo fotocatalisador sólido do sobrenadante por decantação e centrifugação, de modo a recuperar a maior quantidade de  $g-C_3N_4$  possível. O fotocatalisador sólido foi acondicionado em uma placa de Petri e seco na estufa, enquanto o sobrenadante foi analisado no UV-VIS para avaliar a remoção de corante da solução pela adsorção.

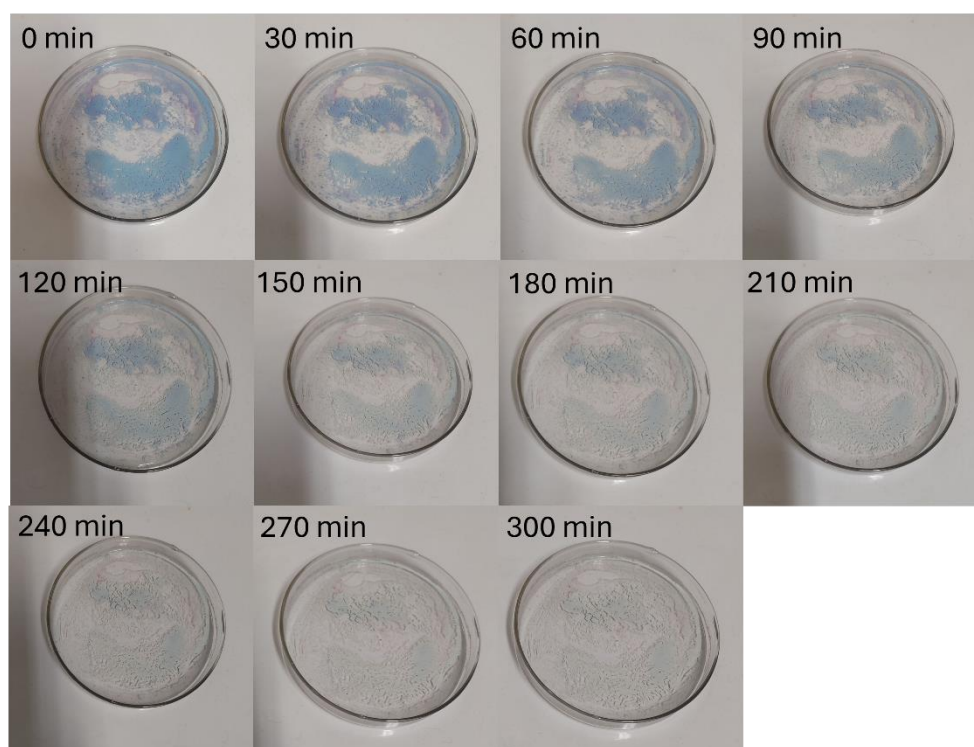
A concentração de azul de metileno na solução diminuiu de 14 para 6,5 mg/L após 2h no escuro, representando cerca de 55% de remoção. Esse resultado é inferior ao obtido na seção anterior, de 75% remoção, contrariando a expectativa de que um maior tempo de agitação no escuro acarretaria a maior adsorção de corante. A partir disso, pode-se concluir que esse procedimento apresenta diferença considerável no valor da adsorção de azul de metileno, sendo necessário a realização de triplicatas para determinar um resultado mais acurado, bem como otimizar as condições experimentais do ensaio. Apesar disso, foi possível realizar o teste de fotodegradação via seca com o quantitativo adsorvido na superfície do  $g-C_3N_4$ . A fotocatalise por via seca é um procedimento bastante atrativo uma vez que possibilita a remediação de efluentes contaminados em um volume muito menor, com o tratamento localizado em uma pequena quantidade de material sólido em vez de um grande volume de líquido. Para a fotodegradação, colocou-se a placa de Petri contendo o fotocatalisador seco, com o azul de metileno adsorvido, na câmara fotocatalítica com as luzes acesas por 5h (**Figura 59**).



**Figura 59.** Fotodegradação na câmara fotocatalítica do azul de metileno adsorvido no  $g-C_3N_4$ .

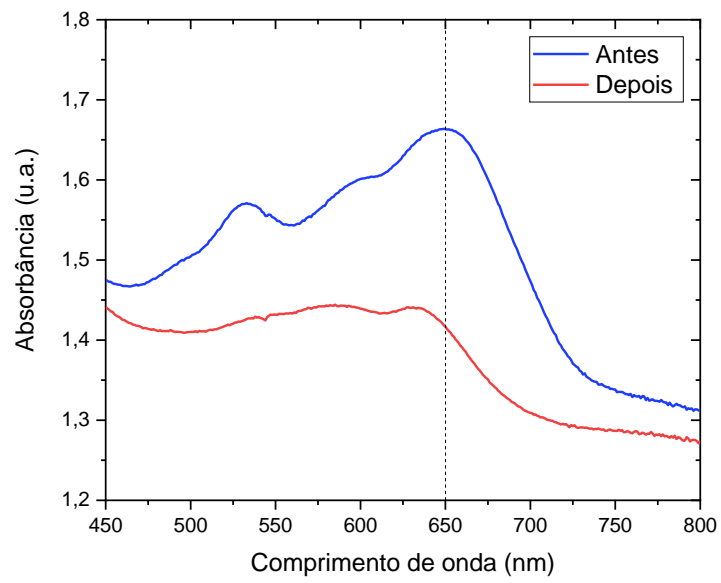
Uma fotografia foi tirada a cada 30 minutos para avaliação qualitativa da fotodegradação, por meio da descoloração do material sólido, que pode ser observada na **Figura 60**. É possível

notar a diminuição da intensidade da coloração azul conforme avança o tempo de experimento. Esse pode ser um indicativo de que a fotocatalise está ocorrendo, isto é, que o azul de metileno está sendo degradado. Como já elucidado na seção anterior, o mecanismo direto rege a fotodegradação do azul de metileno na superfície do  $g-C_3N_4$ , onde a excitação eletrônica, possibilitada pela exposição a luz, forma uma espécie capaz de realizar a oxidação do corante pela transferência direta de cargas (Sousa Filho, 2021). Além disso, as fotografias permitem notar que inicialmente a descoloração ocorre superficialmente, de modo que a região de maior acúmulo de material sólido levou mais tempo para descolorir. Essa observação está de acordo com o esperado, já que a luz atinge a superfície do material e promove a fotocatalise primeiramente nessa região, para posteriormente promover a degradação no interior.



**Figura 60.** Fotodegradação do azul de metileno na superfície do  $g-C_3N_4$ .

A **Figura 61** apresenta o espectro de absorção de UV-VIS para o  $g-C_3N_4$  com o azul de metileno adsorvido (antes) e após a fotocatalise (depois). Em consonância com a análise anterior, é possível notar a diminuição da absorbância, principalmente no comprimento de onda máximo, em 650 nm, indicando a descoloração do  $g-C_3N_4$ . Ainda que apenas um análise de carbono orgânico total possa constatar tal feito, esse resultado corrobora para a hipótese de que o azul de metileno está sendo fotodegradado e que esse procedimento é uma boa alternativa para a remediação de corantes orgânicos em efluentes aquosos.



**Figura 61.** Espectro de absorção de UV-VIS para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> com o azul de metileno adsorvido (antes, azul) e após a fotocatalise (depois, vermelho).

## VI. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese do UiO-66 utilizando o solvente  $\gamma$ -valerolactona foi bem-sucedida, utilizando a metodologia K, com excelente rendimento (80%). O produto obtido apresentou: as bandas características do UiO-66 no espectro de absorção de IV; difratograma expressando a cristalinidade do material e compatibilidade com o padrão descrito na literatura; e alta resistência térmica (até 500°C). A sequência de metodologias sintéticas indicou que os parâmetros tempo de agitação da mistura reacional e temperatura de aquecimento são imprescindíveis para o sucesso da síntese. Os resultados em triplicata exibiram ótimo resultado, indicando que a síntese apresenta repetibilidade e que o procedimento é assegurado. Ainda, a metodologia D, que utiliza acetona como solvente, mostrou potencial para a obtenção do produto e, devido a diferença de custo entre os solventes (acetona e  $\gamma$ -valerolactona), foi otimizada e teve êxito com a metodologia da síntese U. Deve-se ressaltar a importância da metodologia de síntese do UiO-66 alternativa à tradicional, uma vez que cumpre com o quinto princípio da química verde e corrobora com o propósito do desenvolvimento sustentável. O procedimento de ativação do UiO-66 com acetona a 125°C/24h teve o resultado esperado, com aumento da área superficial de 359 m<sup>2</sup>/g para 744 m<sup>2</sup>/g após o processo, indicando que essa é uma etapa importante para obter um material com melhor capacidade de adsorção.

Por sua vez, a síntese do g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> através da calcinação da ureia forneceu produto com caracterização condizente com o previsto pela literatura, com difratograma indicando a síntese de um material amorfo e bandas de IV compatíveis com o material esperado.

O compósito UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> teve metodologia de síntese (H1) que aplica o sexto princípio de química verde, preconizando a economia de energia. A caracterização do produto obtido exprime a compatibilidade do material com os reagentes precursores através dos picos correspondentes no difratograma de raios X, em 7,4°, 8,5° e 12,1° para o UiO-66 e 27,4° para o nitreto de carbono; além da repetição das bandas características de ambos no espectro de IV da H1. O cálculo de *bandgap* forneceu os valores de: 3,87 eV para o UiO-66; 2,72 eV para o g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; e 2,76 eV para H1. Tais valores são consistentes com o reportado pela literatura, com resultado superior em relação a um estudo. A diminuição do valor de *bandgap* de H1 em relação ao UiO-66 puro cumpre com o objetivo proposto nesse trabalho, uma vez que esse compósito tem absorção máxima em 449 nm, podendo ser utilizado como fotocatalisador ativo na luz visível. Apesar do produto sólido apresentar a mesma caracterização de H1, a metodologia H2 foi inferior no que diz respeito ao *bandgap* obtido (3,1 eV), indicando que a síntese H1 teve melhor resultado.



As heterojunções H1 e H2 foram testadas na descoloração da solução de azul de metileno, bem como os seus materiais precursores puros, com o melhor resultado atribuído ao g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro, que atingiu total remoção do azul de metileno da solução (12mg/L) em 90 minutos por adsorção. A partir desse resultado, o estudo fotodegradação do azul de metileno pelo g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> via seca foi realizado, onde há indícios de que o azul de metileno está sendo fotodegradado devido a descoloração do material testado. Esse procedimento é uma boa alternativa para a remediação de corantes orgânicos em efluentes aquosos, uma vez que a redução do volume para tratamento proporciona facilidade no processo.

## **VII. PERSPECTIVAS**

Diante dos resultados alcançados nesse trabalho, é proposto realizar:

- A triplicata dos testes de fotodegradação do azul de metileno;
- A análise de Carbono Orgânico Total para o nitreto de carbono após o teste de fotocatalise via seca;
- Teste de fotodegradação com outros corantes orgânicos;
- Aprimoramento do método sintético do UiO-66 para síntese no microondas.

## VIII. REFERÊNCIAS

AHMADIJOKANI, Farhad et al. UiO-66 metal–organic frameworks in water treatment: A critical review. **Progress in Materials Science**, v. 125, p. 100904, 2022.

AMETA, Suresh C.; AMETA, Rakshit (Ed.). **Green Chemistry: Fundamentals and Applications**. CRC press, 2013.

ANASTAS, Paul; EGHBALI, Nicolas. Green chemistry: principles and practice. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 301-312, 2010.

ATKINS, Peter; PAULA, Julio de; Atkins: Físico-Química. Tradução: Edilson Clemente da Silva, e et al. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

BLAY, Vincent; BOBADILLA, Luis Francisco; CABRERA GARCÍA, Alejandro. **Zeolites and metal-organic frameworks**. Amsterdam University Press, 2018.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução CONAMA N° 430, de 13/05/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA.

BUENO, Romero T. et al. Semicondutores heteroestruturados: uma abordagem sobre os principais desafios para a obtenção e aplicação em processos fotoquímicos ambientais e energéticos. **Química Nova**, v. 42, p. 661-675, 2019.

BURTCH, Nicholas C.; JASUJA, Himanshu; WALTON, Krista S. Water stability and adsorption in metal–organic frameworks. **Chemical reviews**, v. 114, n. 20, p. 10575-10612, 2014.

BUSTILLO-LECOMPTE, Ciro. **Advanced Oxidation Processes: Applications, Trends, and Prospects**. IntechOpen, 2020.

CAMPELLO, Fernando Dantas. A Problemática da poluição por esgotos domésticos no sistema estuarino-lagunar Tramandaí-Armazém (RS, Brasil): física e química da água e a resposta dos macro invertebrados bentônicos. 2006. 194 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

CAVKA, Jasmina Hafizovic et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.

CHEN, Jian. Advanced oxidation technologies: Photocatalytic treatment of wastewater. Wageningen University and Research, 1997.

DĄBROWSKI, A. Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.

DE SOUSA FILHO, Idio Alves; FREIRE, Daniel Oliveria; WEBER, Ingrid Távora. Organic load removal and microbial disinfection of raw domestic sewage using SrSnO<sub>3</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with sunlight. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 45009-45018, 2021.

FÉREY, Gérard. Hybrid porous solids: past, present, future. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 1, p. 191-214, 2008.

GURKAN, Yelda Yalcin et al. Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO<sub>2</sub> under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 113-124, 2012.

HASAN, Zubair; JHUNG, Sung Hwa. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): Plausible mechanisms for selective adsorptions. **Journal of hazardous materials**, v. 283, p. 329-339, 2015.

INSTITUTO TRATA BRASIL. Benefícios econômicos e sociais da expansão do saneamento no Brasil. São Paulo: Trata Brasil. 2022. Disponível em: <<https://tratabrasil.org.br/wp-content/uploads/2022/11/Beneficios-economicos-do-saneamento-no-Brasil.pdf>> Acesso em: 14/11/2023.

ISMAIL, Muhammad et al. Pollution, toxicity and carcinogenicity of organic dyes and their catalytic bio-remediation. **Current pharmaceutical design**, v. 25, n. 34, p. 3645-3663, 2019.

LAN, Dawei et al. Heterojunction of UiO-66 and porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for boosted photocatalytic removal of organic dye. **Applied Surface Science**, v. 655, p. 159623, 2024.

LEE, Yu-Jen et al. Water stable metal-organic framework as adsorbent from aqueous solution: A mini-review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 93, p. 176-183, 2018.

LEITE, Talita Odriane Custódio. Síntese e caracterização de materiais híbridos metal-orgânicos de Zr (IV) com ácido benzeno-1,4-dicarboxílico com os substituintes nitro, amino, hidrogênio e bromo. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

LI, *et al.* Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: status and challenges. **New Carbon Materials**, v. 36, n. 3, p. 468-496, 2021.

LIU, Hongda et al. Modified UiO-66 as photocatalysts for boosting the carbon-neutral energy cycle and solving environmental remediation issues. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 458, p. 214428, 2022.

LIU, Xinlei. Metal-organic framework UiO-66 membranes. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 14, n. 2, p. 216-232, 2020.

LOZANO, Luis A. et al. Efficient solvothermal synthesis of highly porous UiO-66 nanocrystals in dimethylformamide-free media. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 3, p. 1862-1873, 2018.

MIRANDA, J.L.; MOURA, L.C; OLIVEIRA, S.S.A. Síntese e caracterização estrutural de redes metal-orgânica (mofs). *In*: AZEVEDO, Érica de Melo (ed.). **Química de Coordenação**. Curitiba: Bagai, 2021, p. 93-104.

MORELLI VENTURI, Diletta et al. Extensive screening of green solvents for safe and sustainable UiO-66 synthesis. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 8, n. 46, p. 17154-17164, 2020.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLADOYE, Peter Olusakin et al. Methylene blue dye: Toxicity and potential elimination technology from wastewater. **Results in Engineering**, v. 16, p. 100678, 2022.

OLIVEIRA, Gesner; SCAZUFCA, Pedro; PIRES, R. Ranking do saneamento: Instituto Trata Brasil: 2018. São Paulo: GO Associados, 2018.

OLIVEIRA, Lucas Tavares Silva de. Estudo de ampliação da estação de tratamento de esgoto da Penha. 2019. 145 f. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal Fluminense.

ONG, Wee-Jun et al. Graphitic carbon nitride (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?. **Chemical reviews**, v. 116, n. 12, p. 7159-7329, 2016.

PAMBUDI, M. Anugrah Rizky et al. Study of UiO-66 and UiO-66 modulated with acetic acid as the adsorbent for eriochrome black T dye. **Indonesian Journal of Chemical Research**, v. 8, n. 3, p. 183-193, 2021.

PAPAILIAS, Ioannis et al. Effect of processing temperature on structure and photocatalytic properties of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. **Applied Surface Science**, v. 358, p. 278-286, 2015.

PRAT, Denis et al. CHEM21 selection guide of classical-and less classical-solvents. **Green Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 288-296, 2016.

RAHMAWATI, Ika Diah; EDIATI, Ratna; PRASETYOKO, Didik. Synthesis of UiO-66 using solvothermal method at high temperature. **IPTEK Journal of Proceedings Series**, v. 1, n. 1, 2014.

RIBEIRO, Ana R. et al. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment international**, v. 75, p. 33-51, 2015.

SANTOS, Ailton Dias dos. Estudo das possibilidades de reciclagem dos resíduos de tratamento de esgoto da Região Metropolitana de São Paulo. 2003. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

SHI, Li et al. Electrostatic self-assembly of nanosized carbon nitride nanosheet onto a zirconium metal-organic framework for enhanced photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. **Advanced functional materials**, v. 25, n. 33, p. 5360-5367, 2015.

SOUSA FILHO, Idio Alves de. Busca por fotocatalisadores ativos no visível: estudo dos sistemas SrSnO<sub>3</sub>: N e SrSnO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de Brasília.

TADDEI, Marco. UiO-66: a Case Study Metal-Organic Framework. Catalysis Class. Paul Scherrer Institut. 2016.

TAUC, Jan (Ed). Optical Properties of Amorphous Semiconductors. **Amorphous and Liquid Semiconductors**. Springer Science & Business Media, 1974, 159-220.

THOMAS, Arne et al. Graphitic carbon nitride materials: variation of structure and morphology and their use as metal-free catalysts. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 41, p. 4893-4908, 2008.

WANG, Rong et al. Quasi-polymeric metal-organic framework UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation. **Adv. Mater. Interfaces**, v. 2, n. 10, p. 1500037, 2015.

WINARTA, Joseph et al. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal-organic framework. **Crystal Growth & Design**, v. 20, n. 2, p. 1347-1362, 2019.

WONG, Claire Yuet Yan et al. Stability of gamma-valerolactone under neutral, acidic, and basic conditions. **Structural Chemistry**, v. 28, p. 423-429, 2017.

YI, Xiao-Hong et al. The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr (VI) reduction performance under white light. **Chemical Engineering Journal**, v. 375, p. 121944, 2019.

YOUNAS, Mohammad et al. Recent progress and remaining challenges in post-combustion CO<sub>2</sub> capture using metal-organic frameworks (MOFs). **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 80, p. 100849, 2020.

ZHANG, Xiaodong et al. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/UiO-66 nanohybrids with enhanced photocatalytic activities for the oxidation of dye under visible light irradiation. **Materials Research Bulletin**, v. 99, p. 349-358, 2018a.

ZHANG, Ying et al. Visible light photocatalytic degradation of MB using UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction nanocatalyst. **Chemosphere**, v. 212, p. 523-532, 2018b.

## DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Declaro que a presente dissertação é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifique e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria. Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 12 de dezembro de 2024.

Documento assinado digitalmente  
**gov.br** HIASMIN CHRISTINE KURRLE PINHEIRO SODRE  
Data: 12/12/2024 16:56:36-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura do/a discente: \_\_\_\_\_

Programa: Programa de Pós-Graduação em Química

Nome completo: Hiasmin Christine Kurrle Pinheiro Sodré

Título do Trabalho: Estudo da heterojunção UiO-66/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como fotocatalisador ativo pela luz visível para tratamento de azul de metileno em efluentes

Nível: (X) Mestrado ( ) Doutorado

Orientadora: Dra. Ingrid Távora Weber.