



Instituto de Química
Laboratório de Inorgânica e Materiais – LIMA
Programa de Pós-Graduação em Química

**ESTUDO DO MOF MIL-125 EM HETEROJUNÇÃO COM NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO PARA USO EM FOTOCATÁLISE NO
ESPECTRO DA LUZ VISÍVEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

VANTUIR D. ALMEIDA

Orientadores:

Profa. Dra. Ingrid Távora Weber
Prof. Dr. Idio Alves de Sousa Filho

Brasília, 03 de dezembro de 2024

VANTUIR D. ALMEIDA

**ESTUDO DO MOF MIL-125 EM HETEROJUNÇÃO COM NITRETO DE
CARBONO GRAFÍTICO PARA USO EM FOTOCATÁLISE NO
ESPECTRO DA LUZ VISÍVEL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Brasília, 03 de dezembro de 2024

Dedico este trabalho a Deus, que me fortaleceu em todos os momentos e proveu os recursos necessários para que eu pudesse superar meus próprios limites e possibilidades. Agradeço também por ter me cercado de pessoas comprometidas e dedicadas, que compartilham a busca pela excelência científica.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me proporcionar essa grata experiência, que me fortalece em todas as horas. Obrigado Cleydiane, minha esposa e melhor amiga, que sempre me incentivou e orou por mim. Agradeço imensamente a Alice, minha filha primogênita que me proporcionou momentos de reflexão durante as nossas longas conversas e pela sua opinião e comentários sobre o trabalho. A minha gratidão também a minha filha Luísa, que sempre me cercou com palavras de coragem e incentivos. Sou extremamente grato aos meus orientadores Dra. Ingrid Távora Weber, que não mediu esforços para ajudar-me nessa jornada, proporcionando não somente o ambiente propício mas também os recursos que precisava para levar a cabo esse projeto, além de compartilhar muitas vezes sua experiência e conhecimento, ajudou-me e desafiaram-me a ir mais além e romper barreiras. Agradeço ao meu também orientador Dr. Idio Alves de Sousa Filho, que de maneira incrível conseguiu ser tão presente durante todo o tempo, mesmo estando fisicamente em outro estado, sempre conseguiu tempo para nossas conversas, abrindo mão muitas vezes de suas atividades para me escutar e dividir suas experiências comigo. Meu muito obrigado aos professores que compartilharam comigo ensinamentos e experiências, que contribuíram enormemente para meu crescimento. Em especial gostaria de honrar a contribuição do professor Dr. Renan Tavares, que durante diversos momentos de conversas, ajudou-me a repensar a melhor forma de conduzir os ensaios. Não poderia deixar de agradecer também, a toda a equipe do Laboratório de Inorgânica e Materiais -LIMA, pelo apoio e discussões do projeto, além de várias conversas que geraram aprendizados de várias maneiras. Agradeço aos funcionários da Central Analítica do Instituto de Química da UnB que sempre me atenderam com carinho, gentileza e profissionalismo.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo de fotocatalise em materiais semicondutores: Excitação por luz, formação de pares elétron-lacuna e reações superficiais para degradação de poluentes. (Elaborado pelo autor).....	18
Figura 2: Cromóforo do xanteno, responsável pela fluorescência.	19
Figura 3: Estrutura Molecular da Rodamina B (RhB): Corante Xantênico catiônico com grupo carboxílico (-COOH), Núcleo aromático e substituintes aminoalquílicos, amplamente Utilizado em estudos de fotocatalise.	20
Figura 4: Estrutura molecular do g-C ₃ N ₄ : Rede polimérica de Nitreto de Carbono Grafítico com organização em camadas bidimensionais, composta por anéis aromáticos de Tri-S-triazina interligados. (Alta estabilidade térmica e química, além de propriedades semicondutoras com band gap de ~2,7 eV).....	21
Figura 5: Estrutura do MOF-5: Rede tridimensional formada por clusters de Zinco (Zn ₄ O(CO ₂)) e ligante ácido tereftálico (BDC). Cavidades representadas pela esfera amarela, com conexões entre clusters e ligantes simbolizadas por poliedros azuis e átomos de oxigênio em vermelho.	22
Figura 6: Representação gráfica das principais aplicações de Metal-Organic Frameworks (MOFs): Sensores Químicos, Biologia e Medicina, Condução de Prótons, Catálise e Processos de Adsorção e Separação. (elaborada pelo autor).....	23
Figura 7: Evolução temporal das publicações relacionadas ao MIL-125 (2008–2024): Dados obtidos por levantamento em bancos de dados científicos (Scopus, ScienceDirect, LinkSpringer e PubMed) até setembro de 2024, com busca nos Títulos e Resumos.....	25
Figura 8: Estrutura cristalina do MIL-125: rede metalorgânica formada por aglomerados de Ti ₈ O ₈ (OH) ₄ (CO ₂) ₁₂ e ligantes de ácido tereftálico, evidenciando cavidades porosas representadas pelas esferas amarelas. destaque para o arranjo dos aglomerados metálicos e a conexão tridimensional da estrutura.(53)	26
Figura 9: Visão geral dos principais métodos de síntese de MOFs: comparação entre os métodos solvotermal, hidrotérmal, hidrotérmal-microondas e sonicação, destacando suas principais vantagens, como facilidade operacional, baixo custo, sustentabilidade (Verde) e controle de parâmetros sintéticos.(Adaptado).(55).....	27
Figura 10: Foto do reator Caixa construído no LIMA/IQ/UnB, composto por uma caixa em MDF, de 45 X 70 X 50 cm, revestida com papel alumínio, acoplado dois ventiladores de 15 cm de diâmetro nas laterais e instalado no teto 4 lâmpadas Tachibra modelo TKL 50W, 4000 Lúmens, corrente 220V.	34
Figura 11: Difrátograma de Raios X (DRX) do MOF MIL-125 produzido no laboratório LIMA: O padrão obtido apresenta consistência com relatos da literatura (73) e com a estrutura cristalográfica registrada no Crystallography Open Database (Código CIF: 751157). Os picos característicos com Índices de Miller (110), (002), (112) e (310) são observados nas posições 2θ de 6,8°, 9,8°, 11,7° e 15,0°, respectivamente, confirmando a formação de uma estrutura cristalina bem definida e atestando o sucesso da síntese do MIL-125.	38
Figura 12: Difrátograma de raios X (DRX) do g-C ₃ N ₄ produzido no laboratório LIMA: padrão característico com baixa cristalinidade apresentando os picos principais em 27,6° (002) e 13,1° (100), correlacionados à fase hexagonal do g-C ₃ N ₄ . A concordância dos dados	

com a estrutura cristalográfica (código CIF: 676626) confirma a obtenção bem-sucedida do material	39
Figura 13: Espectro de Difração de Raios-X (DRX) das amostras MIL-125, g-C ₃ N ₄ e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: Influência da estrutura Amorfa do g-C ₃ N ₄ , desaparecimento dos picos característicos do MIL-125 e redução da intensidade do pico (400) em 17,80° com a diminuição do teor de MIL-125.	40
Figura 14: Espectro de FTIR do MIL-125: identificação de picos característicos associados a vibrações estruturais. Pico em 1662 cm ⁻¹ relacionado a vibrações de estiramento C=O em grupos carboxilatos, pico em 1590 cm ⁻¹ associado a vibrações C=O no anel aromático do ácido tereftálico, pico em 1550 cm ⁻¹ representando vibrações de estiramento C=C no anel aromático, e pico em 1390 cm ⁻¹ indicando vibrações simétricas O-C=O dos grupos carboxilatos em coordenação com o titânio	41
Figura 15: Espectro de FTIR do g-C ₃ N ₄ : identificação dos picos característicos representativos da estrutura triazínica e heptazínica. pico em 1637 cm ⁻¹ atribuído a vibrações C=N em estruturas Triazínicas, Pico em 1565 cm ⁻¹ associado a C=N em anéis heterocíclicos, picos em 1410 cm ⁻¹ e 1320 cm ⁻¹ referentes a vibrações C-N na rede carbono-nitrogênio, pico em 1241 cm ⁻¹ indicando C-N em anéis heterocíclicos, e pico em 807 cm ⁻¹ relativo à flexão fora do plano dos átomos de nitrogênio, marcando a estrutura heptazínica típica do g-C ₃ N ₄ ..	42
Figura 16: Espectros de FTIR comparativos do g-C ₃ N ₄ , MIL-125 e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: evidências de supressão de picos característicos (1662, 1550 e 1390 cm ⁻¹) atribuídos à interação estrutural e química entre g-C ₃ N ₄ e MIL-125. Análise das modificações estruturais e funcionais relacionadas às vibrações C=O, C=C e O-C=O, demonstrando alterações no ambiente químico e na cristalinidade das heterojunções. Amostras de nitreto de carbono, MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50 com os picos principais sinalizados (1635, 1463, 1413, 1324 e 1247 cm ⁻¹)	43
Figura 17: Espectro de UV-Vis das amostras MIL-125, g-C ₃ N ₄ e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: Análise das bordas de absorção em 320 nm (MIL-125) e 400 nm (g-C ₃ N ₄), demonstrando a influência do g-C ₃ N ₄ na absorção no visível nas heterojunções.	44
Figura 18: Determinação do band gap pelo método de Tauc para MIL-125, g-C ₃ N ₄ e heterojunções F5, F10, F20 e F50: Valores de band gap em 3,4 eV (MIL-125), 2,4 eV (g-C ₃ N ₄) e ~2,5 eV para as Heterojunções, Evidenciando a Influência do g-C ₃ N ₄ nas propriedades ópticas das heteroestruturas.	44
Figura 19: Curvas termogravimétricas (TG) de g-C ₃ N ₄ , MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50: análise dos comportamentos térmicos e estabilidade. Perda inicial de massa do MIL-125 (<100 °C) devido à evaporação de solventes e degradação a ~360 °C. Alta estabilidade térmica do g-C ₃ N ₄ até 600 °C, com perda de massa associada à liberação de N ₂ e CO ₂ . Heterojunções F5 e F10 apresentando perfil semelhante ao g-C ₃ N ₄ , enquanto F20 e F50 demonstram melhorias de estabilidade térmica devido à interação entre MIL-125 e g-C ₃ N ₄ ..	46
Figura 20: Imagem de MEV do MIL-125(a) apresentando cristais nítidos de diversos tamanhos e formas variadas com diâmetro entre 0,1 a 1 micrômetro e do g-C ₃ N ₄ (b), apresentando superfície rugosa e irregular.	47
Figura 21: Imagem de MEV das heterojunções F5 (a), F10 (b), F20(c) e F50(d) indicando maior presença de partículas mais cristalinas na medida que aumenta o teor de MIL-125 na heterojunção.....	47
Figura 22: Curva de adsorção do corante rhodamina B (RhB) utilizando o fotocatalisador F50: saturação do sistema em 15 minutos com aproximadamente 10% de adsorção, indicando	

capacidade limitada de adsorção do F50. Análise das implicações para o processo de fotocatalise, sugerindo baixa eficiência na remoção do corante da solução.	49
Figura 23: Eficiência de descoloração da Rodamina B (RhB) pelo fotocatalisador F50 em diferentes concentrações (3, 5, 7 e 10 $\mu\text{mol/L}$): Identificação da concentração ótima para ensaios de fotocatalise com redução gradual da eficiência de 98,0% para 68,6% com o aumento da concentração, destacando o melhor desempenho na concentração de 3 $\mu\text{mol/L}$..	49
Figura 24: Eficiência de descoloração da Rodamina B (RhB) pelo fotocatalisador F50 em função do pH da solução: melhor desempenho observado em pH ácido (96% em pH 4 e 91% em pH 6), com redução significativa da eficiência em pH básico (43% em pH 8 e 15% em pH 10). decisão pelo uso do pH natural da solução (~5,6) para manutenção de alta eficiência e simplificação do processo experimental.....	51
Figura 25: Descoloração da Rodamina B (RhB) sob luz solar durante 120 minutos: Comparação entre g- C_3N_4 , MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50. Resultados mostram alta taxa inicial de descoloração nos primeiros 30 minutos, com eficiências finais de 75% para MIL-125, 84-85% para g- C_3N_4 , F5 e F10, e máximas eficiências de 95% e 97% para F20 e F50, respectivamente.	52
Figura 26: Descoloração da Rhodamina B (RhB) em Reator-Caixa sob irradiação de luz visível (16.000 Lúmens) durante 210 minutos: Resultados destacam a eficiência superior das heterojunções F20 e F50, Devido à redução na recombinação eletro-lacuna e à melhoria na absorção de luz visível, alinhando-se com os testes anteriores em luz solar.....	53
Figura 27: Avaliação do mecanismo de fotodegradação da Rodamina B (RhB) por meio do uso de scavengers: comparação do efeito de EDTA dissódico (captura de buracos h^+BV), álcool isopropílico (AIP) (captura de radicais hidroxila $\text{OH}\cdot$) e iodeto de potássio (captura de elétrons livres e BV) na eficiência do fotocatalisador F50.	55
Figura 28: Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para a reação de fotodescoloração da rhodamina B (RhB): comportamento logarítmico da concentração com coeficientes de determinação (R^2) indicando adequação do modelo de Langmuir-Hinshelwood.	57
Figura 29: Ajuste da cinética de pseudo-segunda ordem para a reação de fotodescoloração da Rodamina B (RhB): relação inversa da concentração com coeficientes de determinação (R^2) demonstrando compatibilidade do modelo com o processo de adsorção.	57
Figura 30: Avaliação da eficiência do fotocatalisador ao longo de três ciclos de reuso: resultados mostram manutenção de alta eficiência na descoloração da Rodamina B (83%, 82% e 81% para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente).	59
Figura 31: Embalagem com o fotocatalisador rejeito e um Becker (com RhB rejeito) (a). antes da fotocatalise e em seguida as amostras em processo de fotocatalise no reator caixa (b).	63
Figura 32: Aparência de uma das bateladas de fotocatalise do resíduo de RhB após 24.....	64
Figura 33: Curva de calibração para determinação da concentração da RhB após medição no UV-Vis.	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplos de iniciativas de ensaios com fotocatalisadores no espectro do visível..	19
Tabela 2: Características da RhB. .(26)	20
Tabela 3: Rotas de síntese do MIL-125 solvotermal e solvotermal assistido por Micro Ondas.	29
Tabela 4: band gap calculados pelo método de Tauc	45
Tabela 5: Resultados do BET para as amostras MIL-125 , g-C ₃ N ₄ e heterojunções	48
Tabela 6: Resultados da degradação da RhB submetida a fotocatalise a luz solar.....	52
Tabela 7: Descoloração da RhB após fotocatalise em reator por 210 minutos.	53

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ATF - Ácido Tereftálico

AM – Azul de Metileno

BC - Banda de Condução

BV -Banda de Valência

BET- Brunauer-Emmett-Teller

Ce - Concentração no equilíbrio

COT - Carbono Orgânico Total

DRX - Difração de Raios X

eBV– -Elétrons fotoexcitados

e⁻/h⁺ - Pares elétron-lacuna

EPA - Agência de Proteção Ambiental do inglês – *Environmental Protection Agency*

ERRO - Espécies Reativas de Oxigênio

FTIR - Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

ICR - Índice de Crescimento Relativo

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

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards - Comitê Misto de Padrões de Difração de Pó

LIMA – Laboratório de Inorgânica e Materiais do Departamento de Química da UnB

MIL-125 -Materials of Institut Lavoisier -125

OECD - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Econômico do inglês - *Organisation for Economic Co-operation and Development*

ODS - Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

POA - Processos Oxidativos Avançados

RhB – Rodamina B

ROS – Espécies Reativas de Oxigênio, do inglês - *Reactive Oxygen Species*.

UV - Ultravioleta

UV-Vis - Espectroscopia de absorção da região do ultravioleta-visível

RESUMO

Este estudo teve como principal objetivo o desenvolvimento e a avaliação de um material fotocatalítico baseado na heterojunção entre o Metal-Organic Framework MIL-125 e o Nitreto de Carbono Grafítico, ($g\text{-C}_3\text{N}_4$), visando à aplicação na degradação de poluentes orgânicos em matrizes aquáticas, utilizando luz solar como fonte primária de radiação. Foram sintetizados o MIL-125, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e heterojunções a partir da mistura de ambos, nas proporções percentuais em massa do MOF MIL-125, (5%, 10%, 20% e 50%) e denominadas F5, F10, F20 e F50 respectivamente. Os resultados da caracterização mostraram que as amostras apresentaram as características desejadas, além disso, as heterojunções apresentaram *band gap* em torno de 2,5 eV, o que torna possível absorver luz em comprimentos de ondas maiores, inclusive no visível. Os testes de fotodegradação do corante RhB, com o compósito F50 em pH otimizado (pH 6), demonstrou muito boa performance tanto sob irradiação solar quanto em reator, atingindo uma descoloração de 97% após 120 min de irradiação solar. Isso corresponde a um aumento de aproximadamente 29% em relação ao MIL-125 puro e de 15% em relação ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Nos ensaios em reator, o F50 manteve boa performance, com 96% de descoloração após irradiação por 210 minutos, o que representa um aumento de cerca de 28% em comparação ao MIL-125 e 12% em relação ao $g\text{-C}_3\text{N}_4$ nas mesmas condições. Esses resultados atestam a boa sinergia entre os dois materiais levando a performance realmente superior comparada com as amostras puras testadas. A cinética da reação fotocatalisada foi analisada e os dados experimentais sugerem modelo de pseudo-primeira ordem para o F50, pseudo-segunda ordem para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, MIL-125 e F20, enquanto que para as heterojunções F5 e F10 não foi possível determinar o melhor modelo cinético. A reutilização do compósito F50 foi testada em três ciclos consecutivos de fotocatalise, com resultados mostrando que o material manteve uma eficiência acima de 80% após 150 minutos de irradiação, mesmo após múltiplos ciclos. Esse desempenho consistente é crucial para possibilidade de aplicação prática em processos de descontaminação de água. A reutilização, combinada com alta eficiência fotocatalítica, torna o F50 uma solução promissora não apenas do ponto de vista técnico, mas também econômico e ambiental, reduzindo a necessidade de substituição frequente do material catalítico e, conseqüentemente, os custos operacionais.

Palavras-Chave: MIL-125/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$; fotocatalise; tratamento de água; luz solar.

ABSTRACT

This study primarily aimed to develop and evaluate a photocatalytic material based on the heterojunction between the Metal-Organic Framework (MOF) MIL-125 and Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄), targeting the degradation of organic pollutants in aquatic matrices using solar light as the primary radiation source. MIL-125, g-C₃N₄, and heterojunctions were synthesized by mixing these components in mass percentages of the MOF MIL-125 (5%, 10%, 20%, and 50%), referred to as F5, F10, F20, and F50, respectively. Characterization results indicated that the samples exhibited the desired properties, and the heterojunctions displayed a band gap around 2.5 eV, enabling the absorption of light at longer wavelengths, including the visible range. Photodegradation tests of the Rhodamine B dye (RhB) with the F50 composite at optimized pH conditions (pH 6) demonstrated excellent performance under both solar irradiation and reactor conditions. A decolorization of 97% was achieved after 120 minutes of solar irradiation, representing an approximately 29% improvement compared to pure MIL-125 and 15% compared to g-C₃N₄. In reactor tests, F50 maintained high performance, achieving 96% decolorization after 210 minutes of irradiation, corresponding to an increase of about 28% compared to MIL-125 and 12% compared to g-C₃N₄ under the same conditions. These results confirm the strong synergy between the two materials, leading to significantly superior performance compared to the pure samples tested. The reaction kinetics of the photocatalytic process were analyzed, with experimental data suggesting a pseudo-first-order model for F50 and a pseudo-second-order model for g-C₃N₄, MIL-125, and F20. However, no clear kinetic model could be determined for the heterojunctions F5 and F10. The reusability of the F50 composite was tested in three consecutive photocatalytic cycles, showing that the material maintained over 80% efficiency after 150 minutes of irradiation, even after multiple cycles. This consistent performance is critical for practical applications in water decontamination processes. The combination of high photocatalytic efficiency and reusability makes F50 a promising solution, not only from a technical perspective but also economically and environmentally, as it reduces the need for frequent replacement of the catalytic material, thereby lowering operational costs.

Key Word: MIL-125/g-C₃N₄; photocatalysis; water treatment; solar light.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.	14
2. OBJETIVO	15
2.1 Objetivos específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	16
3.1 Processos Oxidativos avançados (POAs).....	16
3.2 Fotocatálise.....	16
3.3 Fotocatálise no espectro visível.....	18
3.4 Rodamina B.....	19
3.5 Nitreto de Carbono Grafítico	21
3.6 Metal Organic Framework (MOFs)	22
3.7 MIL-125.....	24
4. METODOLOGIA	30
4.1 Síntese do Nitreto de Carbono grafítico (g-C ₃ N ₄).....	30
4.2 Síntese da MIL-125.....	30
4.3 Síntese da MIL-125/g-C ₃ N ₄	31
4.4 Caracterização das Amostras.	31
4.4.1 – Difração de Raio X.....	31
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho.	31
4.4.3 Análise termogravimétrica (TG).	31
4.4.5 Espectroscopia na região do UV-Vis.....	32
4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
4.4.7 BET.....	33
4.5 Preparação para os ensaios fotocatalíticos sob luz visível.	33
4.5.1 Preparação do reator-caixa.....	33
4.5.2 Preparação da Solução de RhB.	34
4.5.3 Estudo de Adsorção.	34

4.5.4	Determinação da concentração da solução de RhB para os testes de fotocatalise ..	35
4.5.5	Avaliação do pH na fotodegradação da RhB.....	35
4.6	Ensaio fotocatalítico da RhB em radiação solar	35
4.7	Ensaio fotocatalítico da RhB em reator luz Visível	36
4.8	Estudo do mecanismo associado a degradação da RhB.....	36
4.9	Reuso do catalisador MIL-125/g-C ₃ N ₄	37
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Caracterização do g- C ₃ N ₄ , MIL-125 e das heterojunções (g-C ₃ N ₄ /MIL-125).....	37
5.2	Avaliação da adsorção da RhB pelo catalisador F50.....	48
5.3	Avaliação da concentração da solução de RhB para os testes de fotocatalise.	49
5.4	Avaliação da eficiência da fotocatalise com o F50 em função da variação do pH.	50
5.5	Fotodegradação da RhB mediada por luz solar.....	51
5.6	Fotodegradação da RhB mediada por luz visível em reator.....	52
5.7	Avaliação do Mecanismo associado a degradação da RhB.....	55
5.8	Cálculo da cinética da reação fotocatalítica.	56
5.9	Avaliação quanto ao reciclo do catalisador	58
6.	CONCLUSÃO.....	59
7.	PERSPECTIVAS	61
8.	TRATAMENTO DOS RESÍDUOS.	63
10.	APÊNDICE	72

1. INTRODUÇÃO.

A disponibilidade escassa dos recursos de água doce no mundo tem despertado cada vez mais interesse da comunidade científica no que se refere as possibilidades de desenvolver processos que permitam reutilizar água. Segundo o relatório das Nações Unidas de 2022(1), aproximadamente 70% do uso de água doce é feito pelas atividades agrícolas, cerca de 18% pela indústria e 12% pelo consumo doméstico. Estudos indicam que pelo menos metade da população mundial experimenta severa escassez de água durante pelo menos parte do ano.(2) Essa condição tem importante impacto na estabilidade social, uma vez que ela está ligada a pelo menos 10% do aumento das migrações em todo o mundo.(3) Em relação à qualidade da água, observa-se que a medida em que os países tornam-se mais ricos a poluição da água não só não desaparece, mas aumenta.(4) Além disso, um aumento da renda dos países traz junto consigo um aumento na produção de resíduos. Muitos desses resíduos têm sido chamados de contaminantes emergentes podendo incluir, entre outros materiais, produtos farmacêuticos, hormônios, detergentes, produtos químicos industriais e nanomateriais, entre outros.(5) Esses produtos vêm sendo detectados em ambientes aquáticos, nos escoamentos urbanos, agrícolas, em efluentes de estações de tratamento de águas residuais e até mesmo em água para consumo humano.(6) Sabe-se que os contaminantes emergentes permanecem nos efluentes das estações de tratamento de águas residuais e são lançados em águas superficiais, uma vez que o tratamento físico e biológico convencional de águas residuais pode remover apenas parcialmente essas substâncias.(7) Nesse contexto, diversas alternativas vêm sendo exploradas para eliminar ou reduzir os variados tipos de contaminantes presentes na água. Dentre elas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POA), reconhecidos por sua eficácia na destruição de toxinas naturais, contaminantes emergentes, pesticidas e outros poluentes.(8) Uma das primeiras referências aos POAs foi feita por Glaze (9), em 1987, e cita processos que envolvem a geração de radicais hidroxila em quantidade suficiente para atuar na purificação da água. Dentre os vários processos oxidativos avançados, a fotocatalise heterogênea vem sendo apontada como importante alternativa para enfrentar o problema dos contaminantes na água.(10) O desenvolvimento de fotocatalisadores capazes de utilizar a luz solar como fonte primária de radiação representa uma solução sustentável, ao aproveitar uma fonte de energia renovável e abundante. Além disso, a busca por heterojunções de materiais distintos, que podem atuar sinergicamente para otimizar a eficiência da fotocatalise, contribui significativamente para a melhoria do desempenho desses processos.(11) Essa abordagem está alinhada com os princípios da Química Verde, promovendo tecnologias mais limpas e ambientalmente

responsáveis, além de aumentar a eficácia no tratamento de poluentes. Em consonância com esse propósito, este trabalho investigou a produção de um material fotoativo no visível, explorando sua aplicação na degradação de compostos orgânicos, contribuindo para o avanço de abordagens eficientes e sustentáveis no tratamento de poluentes.(12) Dessa forma, as sínteses de heterojunções fotocatalíticas, projetadas para operar eficientemente sob luz visível, despontam como uma abordagem inovadora para o tratamento de águas contaminadas, alinhando-se às metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da Organizações das Nações Unidas (ONU), como a promoção de água limpa e saneamento (ODS 6). Além disso, o uso de materiais com boa capacidade de reutilização em ciclos consecutivos contribui para a redução da geração de resíduos (ODS 12) e incentiva práticas produtivas mais sustentáveis, trazendo benefícios ambientais e econômicos futuros.(13)

2. OBJETIVO.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver uma heterojunção composta pelo MOF MIL-125 com o Nitreto de Carbono Grafítico ($g-C_3N_4$) e avaliar a sua eficiência como fotocatalisador na região do espectro visível.

2.1 Objetivos específicos.

- Avaliar a capacidade fotocatalítica das amostras de $g-C_3N_4$ e MIL-125 em exposição à luz solar e também em reator operando com luz visível.
- Avaliar a capacidade fotocatalítica das amostras em heterojunções com diferentes percentuais de MIL-125 no $g-C_3N_4$ (5%, 10%, 20% e 50%) sob exposição à luz solar e também em reator operando com luz visível.
- Avaliar os mecanismos que estão envolvidos no processo de fotocatalise.
- Avaliar efeito do pH e da variação da concentração de corante na eficiência da fotocatalise.
- Avaliar a possibilidade de reuso do fotocatalisador que apresentar a melhor eficiência nos ensaios de fotocatalise.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1 Processos Oxidativos avançados (POAs).

Os Processos Oxidativos Avançados, também conhecidos pela sigla POA, se baseiam na geração de radicais, sendo um dos principais, o radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). O $\bullet\text{OH}$ possui alto poder oxidante e pode promover a degradação de vários compostos poluentes transformando-se em espécies mais simples, menos tóxicas ou mesmo em CO_2 e água. (14),(15) Alguns dos POAs mais conhecidos são: processo Fenton, Fotoquímicos, Fotocatálise heterogênea, Sonoquímicos e Eletroquímicos (Oxidação Anódica, Eletro-Fenton, Fotoeletro-Fenton, Sonoeletroquímico). Além disso, é possível encontrar combinações dessas técnicas para atingir a melhor performance, por exemplo, a combinação de técnicas Eletroquímicas e Fotoquímicas produziram um efeito além da simples soma das duas técnicas. (16)

3.2 Fotocatálise.

Como processo oxidativo avançado, a fotocatálise é definida pela IUPAC (17) como uma reação catalítica que envolve a absorção de luz por um catalisador ou substrato, sendo que o catalisador é uma substância que pode produzir, pela adsorção de um quantum de luz as transformações químicas dos participantes da reação. A fotocatálise pode também ser definida como uma reação química induzida pela absorção de fótons por um material semicondutor, chamado de fotocatalisador. Quando o material semicondutor é exposto à uma radiação com energia igual ou maior à diferença de energia entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC), elétrons presentes na BV podem ser promovidos para a BC, gerando pares elétron-lacuna (e^-/h^+). (18) Uma parte desses portadores de carga, podem migrar para a superfície desse semicondutor, participando de reações de oxidação e redução com moléculas adsorvidas. Dessa forma, moléculas de O_2 dissolvidas na solução sofrem redução através dos elétrons foto gerados, formando radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) e as moléculas de H_2O ou OH^- adsorvidas na superfície do semicondutor geram $\bullet\text{OH}$. (18) Já a outra parte dos elétrons podem-se recombinar com as lacunas, dissipando energia na forma de calor ou de fótons. As reações abaixo, descrevem um processo fotocatalítico no qual um semicondutor, sob exposição à luz, gera espécies reativas capazes de degradar poluentes orgânicos na água.

- (1) $e^-(BC) + O_2 \rightarrow \bullet O_2^-$
- (2) $h^+(BV) + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$
- (3) $h^+(BV) + OH^- \rightarrow \bullet OH$
- (4) $\bullet O_2^- + 2 H^+ + 2 e^-(BC) \rightarrow H_2O_2$
- (5) $e^-(BC) + H_2O_2 \rightarrow \bullet OH + OH^-$
- (6) $\bullet OH + \text{poluentes org\u00e2nicos} \rightarrow \text{intermedi\u00e1rios} \rightarrow CO_2 + H_2O$
- (7) $e^-(BC) + h^+(BV) \rightarrow \text{energia}$

- 1) Quando um el\u00e9tron da banda de condu\u00e7\u00e3o (BC) reage com uma mol\u00e9cula de oxig\u00e9nio (O_2) adsorvida na superf\u00edcie do semicondutor, ocorre a forma\u00e7\u00e3o do radical super\u00f3xido ($\bullet O_2^-$). Esse radical \u00e9 altamente reativo e pode participar de outras rea\u00e7\u00f5es subsequentes.
- 2) Uma lacuna da banda de val\u00eancia (BV) reage com uma mol\u00e9cula de \u00e1gua (H_2O) adsorvida na superf\u00edcie do semicondutor. Essa rea\u00e7\u00e3o resulta na forma\u00e7\u00e3o de um radical hidroxila ($\bullet OH$) e um \u00edon de hidrog\u00e9nio (H^+). O radical hidroxila \u00e9 altamente reativo e pode oxidar muitos poluentes org\u00e2nicos.
- 3) Semelhante \u00e0 rea\u00e7\u00e3o anterior, uma lacuna na BV pode reagir diretamente com um \u00edon hidroxila (OH^-) adsorvido na superf\u00edcie do semicondutor, forma-se ent\u00e3o um radical hidroxila ($\bullet OH$). Esta rea\u00e7\u00e3o \u00e9 uma fonte adicional de radicais hidroxila.
- 4) O radical super\u00f3xido ($\bullet O_2^-$) pode reagir com \u00edons de hidrog\u00e9nio (H^+) e el\u00e9trons da banda de condu\u00e7\u00e3o (BC), que resulta na forma\u00e7\u00e3o de per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio (H_2O_2). O per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio \u00e9 um intermedi\u00e1rio reativo que pode decompor-se em mais radicais hidroxila.
- 5) Um el\u00e9tron da banda de condu\u00e7\u00e3o (BC) pode reagir com uma mol\u00e9cula de per\u00f3xido de hidrog\u00e9nio (H_2O_2), que resulta na forma\u00e7\u00e3o de um radical hidroxila ($\bullet OH$) e um \u00edon hidroxila (OH^-). Esta rea\u00e7\u00e3o contribui para a gera\u00e7\u00e3o cont\u00ednua de radicais hidroxila, que s\u00e3o essenciais para a degrada\u00e7\u00e3o de poluentes org\u00e2nicos.
- 6) Os radicais hidroxila ($\bullet OH$) s\u00e3o altamente reativos e atacam os poluentes org\u00e2nicos presentes na solu\u00e7\u00e3o. Essa rea\u00e7\u00e3o inicial gera intermedi\u00e1rios reativos que, atrav\u00e9s de uma s\u00e9rie de rea\u00e7\u00f5es subsequentes, que podem ser finalmente degradados a di\u00f3xido de carbono (CO_2) e \u00e1gua (H_2O), que resulta na mineraliza\u00e7\u00e3o completa dos poluentes.

- 7) Em alguns casos, os elétrons da banda de condução (BC) podem-se recombinar com as lacunas da banda de valência (BV), que dissipa energia na forma de calor ou emitindo fótons (luz). Esta recombinação reduz a eficiência das reações de oxidação e redução, mas é um processo natural em semicondutores.

A figura 1 esquematiza o processo de fotocatalise, destacando-se a interação da luz, que pode ser solar, ultravioleta ou visível, com o catalisador semiconductor. Ao absorver radiação, o catalisador promove elétrons da Banda de Valência (BV) para a Banda de Condução (BC), criando pares de elétron-lacuna. Esses pares migram para a superfície do catalisador, onde participam de reações químicas com moléculas adsorvidas, gerando espécies reativas, como radicais livres. Essas espécies facilitam a degradação de poluentes, no qual resulta em produtos finais como dióxido de carbono e água.

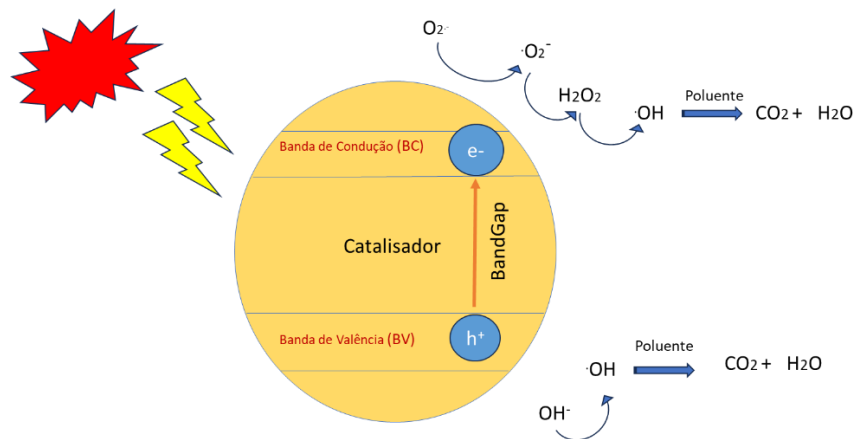


Figura 1: Esquema do processo de fotocatalise em materiais semicondutores: Excitação por luz, formação de pares elétron-lacuna e reações para degradação de poluentes. (Elaborado pelo autor).

3.3 Fotocatálise no espectro visível.

A fotocatalise no espectro visível tem sido amplamente estudada devido ao grande potencial de utilizar a luz solar como fonte de energia para esses processos. Nesse contexto, avanços significativos vêm sendo alcançados para compreender melhor os mecanismos envolvidos e superar os desafios associados. Um dos principais desafios é identificar materiais eficientes e adequados para aplicação em escala industrial. Para esse propósito, diversos tipos de catalisadores, fontes de irradiação e contaminantes têm sido investigados, buscando-se

otimizar o desempenho e a viabilidade dos processos fotocatalíticos.(19) A tabela 1 apresenta alguns estudos com seus respectivos fotocatalisadores e os poluente e a fonte de irradiação utilizada.

Tabela 1: Exemplos de iniciativas de ensaios com fotocatalisadores no espectro do visível.

Fotocatalisador	Contaminante	Irradiação	Referências
g-C ₃ N ₄ /Ag/MoS ₂	RhB	Lâmpada Xe 300 W	(20)
SrSnO ₃ /g-C ₃ N ₄	RhB/AM	Luz Solar	(21)
MIL-88B(Fe)@BiOI	AM	Lâmpada Xe 300 W	(22)
Ag/AgCl@MIL-88A	Diuron	LED 93,4 W	(23)
Co ₃ O ₄ /BiVO	Tetraciclina	Lâmpada Xe 300 W	(24)

A Rodamina B (RhB) é amplamente utilizada em ensaios de fotocatalise como modelo de poluente orgânico devido à sua alta estabilidade química, forte absorção de luz visível e facilidade de detecção. Sua estrutura molecular facilita a adsorção em superfícies catalíticas e a coloração intensa permite medições espectrofotométricas precisas.

3.4 Rodamina B

A Rodamina é um composto derivado do grupo xanteno e a sua fórmula química é representada como CH₂[C₆H₄]₂, na qual indica a presença de dois anéis benzênicos ligados por um grupo metileno e oxigênio. A estrutura do xanteno é fundamental para a formação de diversos compostos fluorescentes, como a Rodamina, que é amplamente utilizada em diversas aplicações científicas e industriais devido às suas propriedades fluorescentes. Na Figura 2, está representado o cromóforo do xanteno, que é a parte da molécula responsável pela absorção de luz e pela emissão de fluorescência.

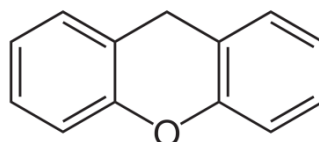


Figura 2: Cromóforo do xanteno, responsável pela fluorescência.

O nome de acordo com a IUPAC da Rodamina B é cloreto de 9 – 2–carboxifenil – 6– dietilamino– 3–xantenilideno– dietilamonio, e suas principais características são apresentadas na Tabela 2. Na figura 3 é apresentada sua estrutura molecular. Ela é altamente solúvel em água e a sua toxicidade está associada às irritações em olhos, vias respiratórias e peles de animais e seres humanos. Estudos mostraram que esse corante possui carcinogenicidade e neurotoxicidade.(25) É largamente utilizada como corante em diversos tipos de indústrias e aplicações tais como na indústria de tingimento de ágatas, traçador fluorescente em água, indústria de alimentos para animais, têxteis, na produção de cartuchos de impressoras a jato e a laser.(26) A Rodamina B, (RhB) é considerada resistente a degradação e tem boa estabilidade em diversas faixas de pH.

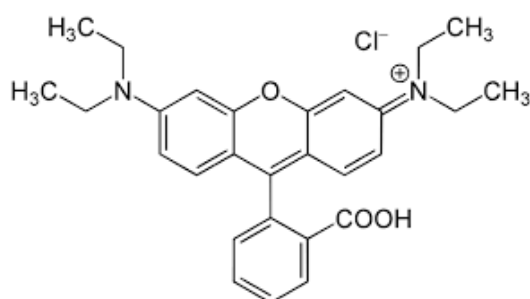


Figura 3: Estrutura molecular da Rodamina B (RhB): Corante xantênico catiônico com grupo carboxílico (-COOH), núcleo aromático e substituintes aminoalquílicos, amplamente utilizado em estudos de fotocatalise.

Tabela 2: Características da RhB.(26)

Características da RhB	
Grupos cromóforos	-C=C-/ -C=N- / Anel quinóide
Absorbância máxima no comprimento de onda	543 - 557 nm
Massa molecular	479,02 g
Fórmula química	C ₂₈ H ₃₁ N ₂ O ₃ Cl
Classe de ionização	Básico
Classe química	%Xanteno
Solubilidade em água	0,78%
Solubilidade em etanol	1,47%

3.5 Nitreto de Carbono Grafítico

O Nitreto de Carbono grafítico, comumente conhecido como $g\text{-C}_3\text{N}_4$, é constituído por carbono (C) e nitrogênio (N) e sua unidade estrutural básica corresponde ao núcleos de anéis planos de tris-*s*-triazina/heptazina,(27) conforme figura 4. A unidade triazina consiste em um anel heterocíclico com seis membros, formado por três átomos de carbono e três de nitrogênio, com os nitrogênios alternando-se com os carbonos. A unidade heptazina consiste em três anéis de triazina fusionados, formando uma estrutura triangular central. Na estrutura, a heptazina aparece como um núcleo onde três anéis de triazina estão conectados e forma uma estrutura mais complexa. Essas duas unidades são os blocos estruturais do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ e conferem propriedades únicas ao material, como alta estabilidade térmica e química, além de serem importantes para suas propriedades fotocatalíticas. (28)

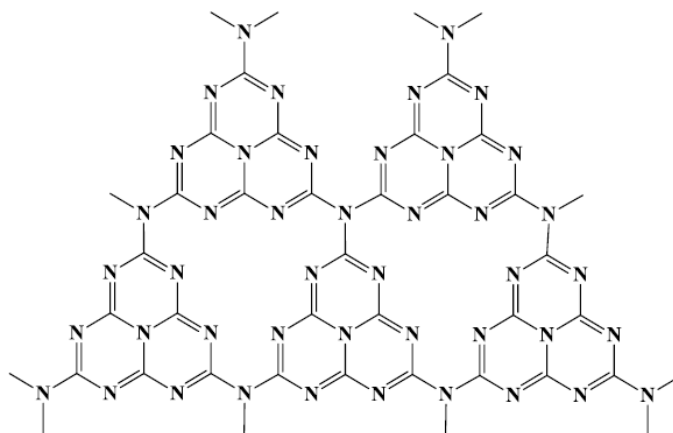


Figura 4. Estrutura molecular do $g\text{-C}_3\text{N}_4$: rede polimérica de nitreto de carbono grafítico com organização em camadas bidimensionais, composta por anéis aromáticos de tri-*s*-triazina interligados. (Alta estabilidade térmica e química, além de propriedades semicondutoras com *band gap* de $\sim 2,7$ eV).

O polímero $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é semelhante ao grafite, característica principal pela qual esse material é chamado de nitreto de carbono grafítico, o que pode explicar sua boa estabilidade química em ácido, base, e solventes orgânicos assim como térmica. (até 600 °C no ar).(29)

É reconhecido como sendo um semicondutor polimérico com um *band gap* de $\sim 2,7$ eV, ou seja, em comprimento de onda em torno de 460 nm. Esse baixo valor de *band gap* o torna atrativo para fotocatalise mediada por luz visível.(28) Por outro lado, a atividade fotocatalítica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é desfavorecida devido a sua baixa eficiência e alta taxa recombinação pares elétron-lacuna fotoinduzidos. Quanto a sua síntese, o $g\text{-C}_3\text{N}_4$ é facilmente obtido através da decomposição térmica de vários precursores ricos em nitrogênio, como a melamina,(30)

ureia,(31) cianamida,(32) e tiourea.(33) O $g\text{-C}_3\text{N}_4$, embora reconhecido por sua capacidade de absorver luz visível devido ao seu *band gap* estreito, apresenta uma limitação significativa relacionada à alta taxa de recombinação de pares elétron-lacuna fotoinduzidos, o que compromete sua eficiência fotocatalítica. Nesse contexto, os Metal-Organic Frameworks (MOFs) têm emergido como materiais complementares promissores, capazes de reduzir essa taxa de recombinação. Graças à sua elevada porosidade, estrutura cristalina altamente ajustável e propriedades de adsorção, os MOFs podem atuar sinergicamente com o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, o que pode resultar em separação de cargas e, conseqüentemente, em melhoria do desempenho fotocatalítico em aplicações avançadas.

3.6 Metal Organic Framework (MOFs)

As estruturas metalorgânicas ou MOFs são uma classe de materiais que possuem estruturas cristalinas e porosas, constituídas de íons ou clusters de íons metálicos e ligantes orgânicos. Os ligantes mais comuns são os policarboxilatos. Os policarboxilatos aromáticos atuam como pontes entre os centros metálicos, podendo formar estruturas uni, bi ou tri dimensionais.(34) A Divisão de Química Inorgânica da IUPAC, a partir de 2012, recomendou o uso da definição oficial de MOF como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”.(35) A figura 5 apresenta o MOF-5 a título de exemplo. Trata-se de uma estrutura tridimensional porosa, onde a esfera amarela representa o espaço vazio, que é responsável pela alta capacidade de adsorção do material. As linhas pretas conectando os diferentes polígonos, indicam o ligante ácido tereftálico BDC, que atuam como pontes entre os clusters metálicos. Os poliedros azuis simbolizam os clusters de zinco $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)$ que são os nós da estrutura. Os pontos vermelhos representam os átomos de oxigênio que são partilhados pelos ligantes e cluster metálico.(36)

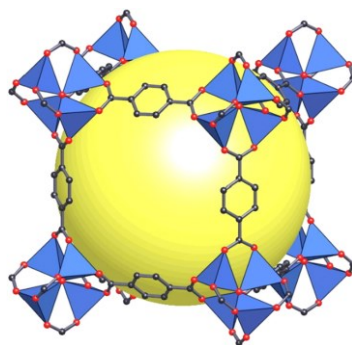


Figura 5: Estrutura do MOF-5: rede tridimensional formada por clusters de zinco ($\text{Zn}_4\text{O}(\text{CO}_2)$) e ligante ácido tereftálico (BDC). Cavidades representadas pela esfera amarela, com conexões entre clusters e ligantes simbolizadas por poliedros azuis e átomos de oxigênio em vermelho.

É muito comum que os MOFs sejam nomeados com uma sigla que representa o nome da instituição no qual foram obtidos, seguido por um número inteiro atribuído em ordem cronológica da descoberta. Como exemplos, podemos citar os MOFs conhecidos como MIL-n (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier),(37) HKUST-n (HKUST = Hong-Kong University of Science and Technology),(38) ou UiO-n (UiO = Universitet i Oslo).(39) No que se refere as características mais importantes dos MOFs, pode-se citar a sua área superficial específica extremamente elevada (em alguns caso, atingindo mais de $6.000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$),(38) sua topologia versátil e estrutura porosa, que são ajustáveis. Quanto às aplicações, os MOFs tem atraído a atenção em relação a diversas possibilidades de aplicações conforme figura 6. Entre essas possibilidades, destacam-se adsorção e separação de gases, sensores químicos, entrega de medicamentos e processos catalíticos.(40)

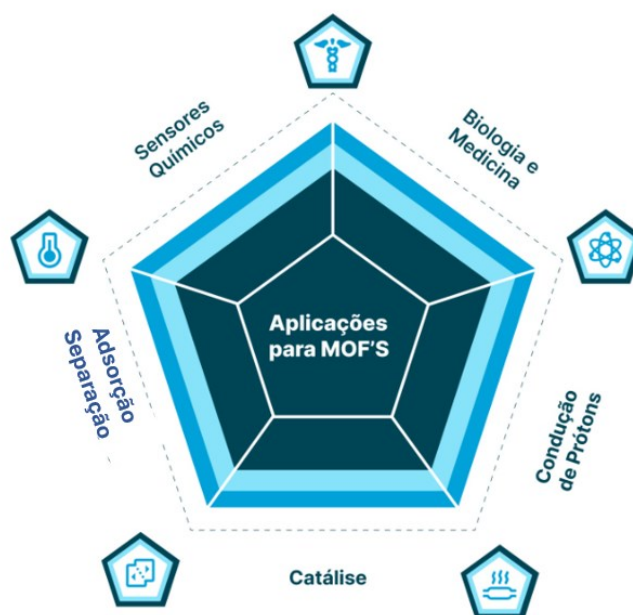


Figura 6: Representação gráfica das principais aplicações de Metal-Organic Frameworks (MOFs): sensores químicos, biologia e medicina, condução de prótons, catálise e processos de adsorção e separação. (elaborada pelo autor).

O uso de MOFs para a adsorção e separação de gases oferece diversas vantagens em comparação com outros materiais porosos, como carvão ativado ou zeólitas. Uma das principais vantagens é a porosidade ajustável, que pode ser finamente ajustada durante a síntese para atender às necessidades específicas de adsorção de diferentes gases. Isso permite, em tese, a seleção de gases alvo com base no tamanho adequado de poros, resultando em uma maior

seletividade na adsorção. Não só o tamanho do poro pode ser ajustado em um MOF, mas também a sua química pode ser modificada através da escolha dos íons metálicos e ligantes orgânicos, que altera, por exemplo, reatividade ou a acidez/basicidade, o que os tornam altamente versáteis para a adsorção e separação de gases.(41) Alguns exemplo do uso da adsorção de gases é a captura de dióxido de carbono (CO₂) em processos de captura e armazenamento de carbono, a separação de hidrogênio de misturas gasosas, e até mesmo a purificação de gases industriais.(42) Além disso, os MOFs podem ser usados como sensores químicos. Sítios ácidos/básicos de Lewis que conseguem realizar reconhecimento específico com boa seletividade através de interações hospedeiro-hóspede ou exclusão de tamanho; e por fim, a porosidade flexível ou estruturas que permitem a adsorção e liberação reversível de substratos para aumentar a regeneração e reciclagem. Isso permite aumentar a sensibilidade do sensor, o que possibilita a detecção de substâncias químicas em concentrações muito baixas.(43) Outra possibilidade de uso de MOFs é como condutor de prótons. Um condutor de prótons é um material que facilita a movimentação de íons H⁺ através de sua estrutura e esse processo é crucial em várias aplicações eletroquímicas, como em células de combustível.(44) O processo de entrega de medicamentos é igualmente promissor, embora a toxicidade e estabilidade dos MOFs em meio biológicas ainda precisem ser avaliadas(45) no processo de entrega de fármacos. Os MOFs têm sido considerados como potenciais nano encapsuladores, devido a sua capacidade de alta carga de fármacos, como, por exemplo, os antitumorais e antirretrovirais. Adicionalmente, MOFs podem ser usados na entrega de gases bioativos, como o óxido nítrico (NO), destacando a sua capacidade de controlar a liberação desse gás de maneira precisa e ajustável.(45) Os MOFs também tem sido alvo de vários estudos como potenciais fotocatalisadores.(46),(47) Como exemplo de MOFs utilizadas em fotocatalise podemos citar a MIL-100(48), MIL-68(48), MIL-53(Fe)(49), MOF-5(50) e MIL-125(51) entre outras.

3.7 MIL-125.

A primeira amostra de MIL-125 foi sintetizada por Dan Hardi em 2009 a partir de aglomerados de Ti₈O₈(OH)₄ e ácido tereftálico.(52) Muitos estudos acerca do MIL-125 têm sido realizados ao longo dos anos. A figura 7 mostra a evolução do número de documentos publicados a relacionados ao MIL-125 até setembro de 2024. O levantamento foi realizado pelo autor, buscando a palavra “MIL-125” pesquisados nos títulos e *abstracts* nos sites www.scopus.com, www.sciencedirect.com, www.linkspringer.com e www.ncbi.nlm.nih.gov.

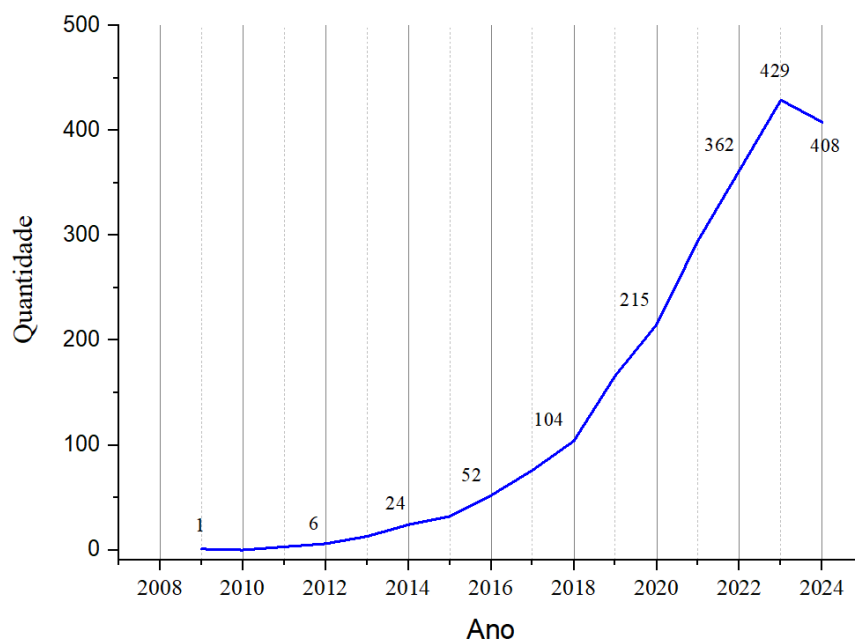


Figura 7: Evolução temporal das publicações relacionadas ao MIL-125 (2008–2024): Dados obtidos por levantamento em bancos de dados científicos (Scopus, ScienceDirect, LinkSpringer e PubMed) até setembro de 2024.

O MIL-125 é altamente estável e possui uma atividade fotocatalítica eficiente, tornando-se um bom candidato para diversas aplicações nessa área. Sua estrutura cristalina segue um arranjo cúbico de fase centrada (CFC), formado por unidades de $Ti_8O_8(OH)_4$ ligadas a 1,4-benzenodicarboxilato. A célula unitária é composta por octâmeros cíclicos de titânio, na qual cada unidade TiO_6 , de forma octaédrica, compartilha arestas com átomos de oxigênio. Esses octâmeros conectam-se a outros 12, formando uma rede tridimensional quase cúbica, com porosidade característica. A estrutura é sustentada por ligações químicas fortes entre os aglomerados de óxido de titânio e os ligantes benzeno dicarboxílico, que formam uma matriz estável. Os octâmeros são conectados por anéis de oito membros, com carboxilatos ligados em três planos, superior, médio e inferior, dividindo o cluster em duas partes distintas.⁽⁵³⁾ Na figura 8, as esferas amarelas representam os poros da estrutura cristalina, enquanto os ligantes orgânicos aparecem como cadeias conectando os diferentes poliedros de titânio (azuis). Os átomos de oxigênio (vermelhos) são os pontos de conexão entre os ligantes e os clusters metálicos.

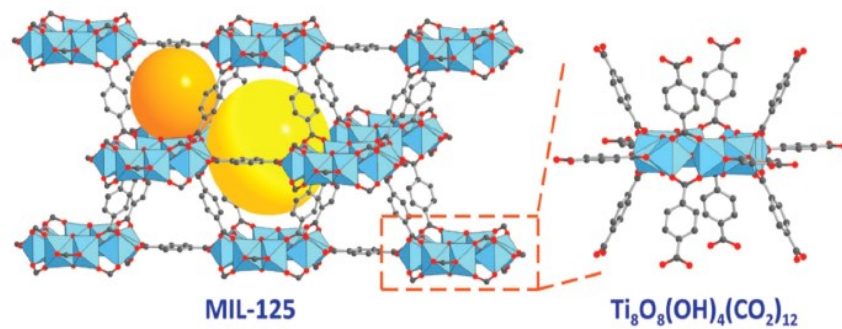


Figura 8: Estrutura cristalina do MIL-125: rede metalorgânica formada por aglomerados de $Ti_8O_8(OH)_4(CO_2)_{12}$ e ligantes de ácido tereftálico, evidenciando cavidades porosas representadas pelas esferas amarelas. destaque para o arranjo dos aglomerados metálicos e a conexão tridimensional da estrutura.(53)

O MIL-125 possui a área de superfície específica elevada ($1300-2100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), bem como o volume dos microporos de aproximadamente $0,6 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. (53) O alto valor de *band gap* ($\sim 3,7 \text{ eV}$) não contribui para que ele seja ativo na região do visível, mas apenas na região do ultravioleta (53). Dessa forma, tem se observado que várias metodologias vêm sendo estudadas para possibilitar o uso do MIL-125 na região do visível e assim poder expandir a sua aplicação. Como por exemplo, Fu e colaboradores(54) sintetizaram o NH_2 -MIL-125(Ti) dopado com Platina com o objetivo de melhorar seu desempenho para a redução de CO_2 , A dopagem com platina promoveu uma melhor absorção de luz visível e facilitou a transferência de elétrons, resultando em uma produção de formiato ($HCOOH$) de $38,4 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ após 10 horas de irradiação. Este desempenho superior foi atribuído à maior eficiência na separação de cargas foto-geradas e ao aumento na captura de luz visível, tornando o processo mais eficaz obtendo excelentes resultados. No que se refere aos métodos de obtenção do MIL-125, os mais utilizados são: solvotermal, hidrotermal, precipitação, sonicação e hidrotermal assistido por micro-ondas. A figura 9 apresenta um resumo esquemático das principais vantagens de cada um destes métodos.

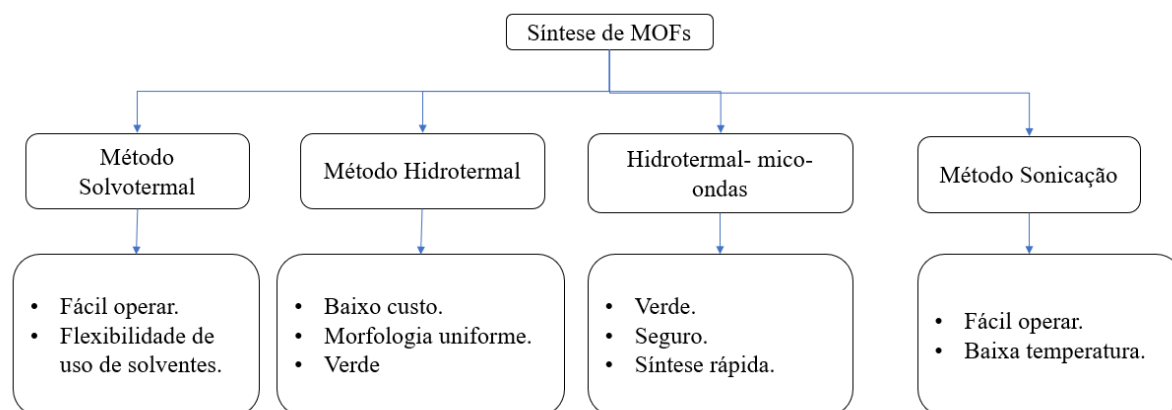


Figura 9: Visão geral dos principais métodos de síntese de MOFs: comparação entre os métodos solvotermal, hidrotermal, hidrotermal-microondas e sonicação, destacando suas principais vantagens, como facilidade operacional, baixo custo, sustentabilidade (Verde) e controle de parâmetros sintéticos.(Adaptado).(55)

O método solvotermal é amplamente reconhecido como uma técnica eficiente para a síntese de MOFs, devido ao seu alto rendimento e simplicidade operacional. Esse método via de regra, envolve a dissolução de um sal metálico e um ligante orgânico em um solvente apropriado, seguida de aquecimento em um reator fechado, como um autoclave revestido de Teflon, onde ocorre a reação sob pressão autogênica. A temperatura de reação geralmente varia entre 100 °C e 200 °C, e o tempo necessário pode ser de algumas horas a vários dias, dependendo dos materiais e das condições de síntese.(56) A escolha do solvente é um aspecto fundamental nesse processo, pois ele não apenas dissolve os reagentes, mas também influencia diretamente na morfologia e na qualidade dos cristais formados. Solventes orgânicos, como N,N-Dimetilformamida (DMF), Dimetilsulfóxido (DMSO) e Etanol, são frequentemente utilizados na síntese de MOFs. O DMF, em particular, é preferido devido ao seu alto ponto de ebulição e excelente capacidade de solubilização, facilitando a obtenção de estruturas bem definidas e altamente cristalinas. O DMF também pode atuar como um modulador, controlando a taxa de crescimento dos cristais e consequentemente, a morfologia final dos MOFs.(57) A capacidade de controlar a taxa de nucleação e crescimento dos cristais é uma das principais vantagens desse método, permitindo a síntese de MOFs com elevada cristalinidade, característica essencial para aplicações que requerem estruturas altamente ordenadas. Essa metodologia permite ajustes finos na estrutura dos MOFs, otimizando suas propriedades para aplicações específicas, como armazenamento de gases, separação de misturas gasosas e

catálise.(58) O método solvotermal também oferece flexibilidade na síntese de uma ampla variedade de MOFs, variando os precursores e condições de reação. Essa flexibilidade permite o desenvolvimento de materiais com propriedades personalizadas para diferentes aplicações, desde o armazenamento de metano e captura de CO₂ até a catálise de reações químicas.(57) Em particular, MOFs sintetizados pelo método solvotermal têm se mostrado promissores na separação de gases, como demonstrado na incorporação do MIL-125 em membranas para separação de CO₂ e CH₄, resultando em um aumento significativo na seletividade e permeabilidade dos gases.(57) Apesar das suas vantagens, o método solvotermal apresenta algumas limitações. O tempo de reação prolongado e a necessidade de controle rigoroso da temperatura e pressão podem representar desafios em termos de eficiência energética e custos operacionais.(57) A escolha do solvente é restrita a determinados tipos de MOFs, o que pode limitar a aplicação universal dessa metodologia. O método de reação hidrotermal é uma boa maneira de produzir MOFs pois apresenta todas as vantagens do método solvotermal retirando a toxicidade do solvente. Ambos os métodos, hidro e solvotermal, permitem ajustar as condições de reação visando controlar os tamanhos dos poros e a estrutura cristalina. Muitos grupos de pesquisas o utilizam para sintetizar MOFs de alto desempenho para aplicações fotocatalíticas.(45) No entanto, o método hidrotermal enfrenta desafios como baixo rendimento e longo tempo de reação (exceto quando é assistido por micro-ondas), e o mecanismo de formação ainda não é completamente entendido.(55),(59) O método hidrotermal assistido por micro-ondas se destaca como uma estratégia eficaz de transferência rápida de energia durante a reação. A forma de aquecimento (e conseqüentemente a taxa de aquecimento) permite reduzir o tempo de reação de muitas horas para alguns minutos. Estudos recentes, como os de Xu e colaboradores(60) ilustraram sua aplicação na síntese de fotocatalisadores de compostos como Fe-Uio-66 e TiO₂/NH₂-Uio-66. Esse trabalho demonstrou a capacidade de incorporar íons Fe³⁺ de forma eficiente e promover o crescimento de pequenas partículas na superfície do TiO₂, aumentando assim a atividade fotocatalítica. Adicionalmente, Jiang e colaboradores(61) também obtiveram uma série de fotocatalisadores compósitos 2D Ln-MOFs assistido por micro-ondas. Neste estudo, o pesquisadores modificaram a quantidade do precursor durante o processo de síntese para controlar a espessura dos Ln-MOFs compósitos, o que aumenta muito sua atividade catalítica. O método de sonicação tem demonstrado ser eficiente para sintetizar MOFs. Algumas vantagens do método são segurança operacional, ser ambientalmente correto e utilizar baixa temperatura de reação.(45) Durante a síntese por sonicação ocorre a transferência de energia por meio da cavitação acústica, que envolve a formação, crescimento

e subsequente implosão de bolhas no solvente. Esse fenômeno gera condições de alta energia e pressão, capazes de induzir novos efeitos químicos e facilitar a formação de estruturas inovadoras. Diversos estudos relatam o uso do método de sonicação para a síntese de MOFs e suas variantes. Por exemplo, Hlophe e colaboradores(62) utilizaram a estratégia de sonicação para fabricar fotocatalisadores compostos MIL-125(Ti)/fósforo negro (BP). Embora existam vários métodos possíveis para a síntese do MIL-125, os mais citados são por via solvotermal. A tabela 3 apresenta alguns casos de uso do método solvotermal e solvotermal assistido por micro-ondas, com a indicação da temperatura e tempo de reação.

Tabela 3: Rotas de síntese do MIL-125 solvotermal e solvotermal assistido por micro-ondas.

Referência	Rota	Temperatura. (°C)	Tempo (h/min)
(63)	solvotermal	150	20
(64)	solvotermal	110	72
(65)	solvotermal	150	24
(66)	solvotermal	150	16
(67)	solvotermal	150	72
(68)	solvotermal	150	20
(69)	solvotermal	150	24
(70)	micro-ondas	150	1
(51)	micro-ondas	20, 40, 60	100, 120, 15 (min)

Em resumo, a síntese do MIL-125 pode ser realizada por diversos métodos, sendo os mais utilizados o solvotermal, hidrotermal, assistido por micro-ondas e sonicação. Cada método oferece vantagens específicas em termos de rendimento, tempo de reação e controle da estrutura. O método solvotermal destaca-se por sua simplicidade operacional, alto rendimento e controle preciso sobre o tamanho e a morfologia dos cristais, tornando-se uma escolha ideal para a produção do MIL-125. Além disso, a utilização de micro-ondas pode ser considerada para acelerar o processo e reduzir o tempo de reação mantendo-se a qualidade do material final.

4. METODOLOGIA.

4.1 Síntese do Nitreto de Carbono grafítico (g-C₃N₄).

Para a preparação do g-C₃N₄ foi utilizado a uréia (carbamida) como material de partida, e o método de policondensação térmica, conforme descrito em literatura com pequenas alterações.(71) Desta forma, foram pesados 10 gramas de uréia (PA, 99%, Êxodo Científica,) em cadinho de porcelana, o qual foi fechado e colocado no forno do tipo Mufla, com taxa de aquecimento de 2,5 °Cmin⁻¹ até atingir a temperatura de 520 °C. O cadinho foi mantido a esta temperatura por 120 minutos. Após esse tempo, o material foi retirado do forno e deixado para esfriar até atingir a temperatura ambiente, após esfriamento foi macerado e pesado. Foram gerados 230 mg de material, o que corresponde ao um rendimento de 2,3 % em massa. É conhecido que a síntese térmica do g-C₃N₄ apresenta um rendimento muito baixo.

4.2 Síntese do MIL-125.

O método de síntese do MIL-125 utilizado foi o solvotermal, conforme literatura. (63),(65),(69) Para preparação do MIL-125 foram utilizados os seguintes reagentes: isopropóxido de titânio (98% PA, Sigma Aldrich), dimetil formaldeído (DMF) (PA 98%, Exodo Científica), ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (H₂BDC) (PA 98%, ACS Científica), álcool etílico (PA, Exodo Científica), álcool metílico (PA, Exodo Científica).

1,66 gramas de H₂BDC foram adicionados a 10 mL de metanol e 10 mL de DMF. Em seguida, adicionou se 0,9 mL de isopropóxido de titânio. Essa mistura foi levada ao ultrassom por 15 minutos. A solução foi transferida para o reator de 20 mL de capacidade e levado à estufa a 150 °C por um período de 24 horas. Após esse tempo, o material foi retirado da estufa e deixado para esfriar a temperatura ambiente. Após o esfriamento, o material foi retirado do reator e levado à centrifuga por 10 minutos a 6000 rpm para a separação da fase sólida. Ao sólido foram acrescentados 4 ml de etanol para lavagem e feita uma nova centrifugação por 10 minutos a 6000 rpm. O processo de lavagem com etanol foi repetido por quatro vezes. Finalmente o material sólido foi decantado e levado à estufa para secagem a 150 °C por duas horas. A massa final obtida foi de 0,39 gramas, o que corresponde a um rendimento de 67%.

4.3 Síntese da MIL-125/g-C₃N₄.

As amostras produzidas para os testes fotocatalíticos foram nomeadas como F5, F10, F20 e F50, que correspondem ao percentual em massa de MIL-125 nas misturas, sendo respectivamente 5%, 10%, 20% e 50%. Para a preparação, as amostras de MIL-125 e g-C₃N₄ foram pesadas nas proporções indicadas, acrescentado 12 mL de água em um reator de quartzo de 30 mL, que posteriormente foram levadas à ultrassom por 60 minutos em temperatura ambiente e, em seguida, ao micro-ondas por 45 minutos a 150 °C, com agitação. Após serem retiradas do micro-ondas, a água foi evaporada em chapa de aquecimento (110 °C) e em seguida, a amostra foi levada à estufa a 150 °C por 2 horas, o material então foi recolhido e devidamente identificado.

4.4 Caracterização das Amostras.

4.4.1 – Difração de Raio X.

Análises por DRX das amostras foram realizadas em um difratômetro, o qual contém um tubo de raios X de cobre e monocromador de grafite, da marca Rigaku, modelo Miniflex 300. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente utilizando $2\theta = 5$ a 90° , com passo angular de $0,05^\circ$ por segundo.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho.

Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram adquiridos ao utilizar um espectrômetro VARIAN-640 IR, no qual opera no modo ATR (attenuated total reflectance). O espectro obtido abrange uma ampla faixa de comprimentos de onda, entre 400 e 4000 cm^{-1} . A resolução espectral foi configurada para 4 cm^{-1} .

4.4.3 Análise termogravimétrica (TG).

As análises foram realizadas no analisador termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo DTG-60H. As medições foram conduzidas sob uma atmosfera de nitrogênio (N₂), com fluxo de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 25 °C a 800 °C.

4.4.5 Espectroscopia na região do UV-Vis.

Os espectros foram adquiridos com o uso de um espectrômetro Varian Cary 5000 UV-Vis-NIR. Os valores do *band gap* foram calculados a partir dos espectros de reflectância, considerando comprimentos de onda na faixa de 250-800 nm, utilizando a equação de Tauc (72).

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{1/n} = A(h \cdot \nu - E_g) \quad (8)$$

Em que:

- α é o coeficiente de absorção do material;
- h é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34}$ Js);
- ν é a frequência da radiação incidente usada na análise;
- E_g é a energia do *band gap* óptico; e n é um número inteiro dependente do tipo de transição eletrônica.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Informações sobre tamanho e forma das partículas, foram obtidas através de análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o uso do microscópio JSM 7001F. As amostras foram analisadas sobre um suporte de alumínio contendo uma fita adesiva condutora dupla face de carbono. Foi utilizado recobrimento por um filme de ouro com aproximadamente 20 nm de espessura. Imagens foram adquiridas com um aumento de 5.000 vezes. Durante as aquisições, foi utilizada uma voltagem de aceleração de 15,0 kV. O modo de imagem utilizado foi por Elétrons Secundários (SEI), que fornece informações topográficas, destacando diferenças na textura da superfície. A escala apresentada na imagem indica que a barra de referência corresponde a 1 μm , permitindo estimar as dimensões das estruturas observadas. A distância de trabalho (Working Distance, WD) foi de 15,0 mm, ajustada para otimizar o foco e a resolução da imagem.

4.4.7 BET.

As análises de BET foram realizadas com o objetivo de obter a área superficial, no equipamento Nova-2200 da Quantachrome instruments, utilizando o software NovaWin em conjunto com o instrumento NOVA Station B, empregando o N₂ como gás de adsorção.

4.5 Preparação para os ensaios fotocatalíticos sob luz visível.

4.5.1 Preparação do reator-caixa.

Para os testes fotocatalíticos sob luz visível, foi preparado um reator conforme mostrado na figura 10. Trata-se de um reator desenvolvido no próprio laboratório, composto por uma caixa em MDF, de 45 cm de largura, 70 cm de comprimento e 50 cm de altura, revestida internamente com papel alumínio, acoplado em cada lado, um ventilador de 15 cm de diâmetro. No teto da caixa foram acoplados 4 lâmpadas de Led (Led fabricado por BMTC – Anexo- 1), com emissão no visível marca Tachibra modelo TKL com as seguintes características: Potência 50 W, 4000 Lúmens , Corrente 220 V, 168 mA, temperatura de funcionamento entre -10 a 40 °C. Na parte inferior, foi acoplado um aparelho de agitação com 12 posições equidistantes. O reator-caixa foi utilizado tanto como câmara escura para a ensaios de adsorção, (fechado e com todas as lâmpadas desligadas) quanto para proceder as reações de fotocatalise (quatro lâmpadas ligadas simultaneamente). O sistema de agitação magnética foi mantido em funcionamento durante todos os experimentos. Também foi mantido ventilação forçada através dos ventiladores laterais.



Figura 10: Foto do reator Caixa construído no LIMA, composto por uma caixa em MDF, de 45 X 70 X 50 cm, revestida com papel alumínio, acoplado dois ventiladores de 15 cm de diâmetro nas laterais e instalado no teto 4 lâmpadas Tachibra modelo TKL 50W, 4000 Lúmens, corrente 220V.

4.5.2 Preparação da Solução de RhB.

Foi preparada a solução de RhB para utilização nos ensaios de fotocatalise e também para a preparação da curva de calibração utilizada para verificação da concentração. Inicialmente foram preparados 1000 mL de uma solução mãe na concentração de $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ de RhB. A partir dela, foram preparadas as soluções na concentração desejadas para os ensaios de fotocatalise ($5 \mu\text{mol.L}^{-1}$). A solução mãe também foi utilizada para preparação de soluções em concentrações de 1, 2, 4, 7, 10 e $20 \mu\text{mol.L}^{-1}$ para elaboração da curva analítica (apêndice A) após medição no UV-Vis com comprimento de onda selecionado entre 300 a 500 nm.

4.5.3 Estudo de Adsorção.

A capacidade de adsorção foi avaliada em ensaios em batelada, utilizando soluções aquosas de RhB, na concentração de $5 \mu\text{molL}^{-1}$. Foram adicionados a 80 ml da solução, 10 mg da amostra de adsorvente F50. O sistema foi mantido sob agitação, com auxílio de um agitador magnético, no escuro por 60 minutos. Ao final de cada período desejado (entre 0 a 60 min), alíquotas de 4 mL foram retiradas, centrifugadas a 6000 rpm por 10 minutos, e o sobrenadante foi analisado por espectrofotometria UV/Vis. A concentração final da RhB foi obtida por interpolação com a curva de calibração. Para avaliação do processo de adsorção foi utilizada a amostra F50, devido ao fato da dessa heterojunção ter apresentado os melhores resultados nos ensaios de fotocatalise, conforme será discutido posteriormente.

A eficiência de adsorção foi calculada usando a Equação 8:

$$R = 100(C_0 - C_f) / C_0 \quad (9)$$

Onde:

- R= Rendimento da degradação.
- C_0 = Concentração inicial
- C_f = Concentração Final

4.5.4 Determinação da concentração da solução de RhB para os testes de fotocatalise

Para avaliar a concentração mais adequada a ser utilizada nos ensaios de fotocatalise, foram realizados testes com diferentes concentrações de RhB (80 ml de solução, nas concentrações de 3, 5, 7 e 10 μmolL^{-1}). Em todos os testes a concentração de catalisador F50 foi fixada em 10 mg. A solução foi levada ao banho ultrassônico por 10 minutos e em seguida foi mantida no escuro e sob agitação por 60 minutos para atingir o equilíbrio de adsorção-desorção. Posteriormente, a solução foi exposta a luz visível no reator-caixa. Após 210 minutos a solução foi centrifugada por 10 minutos a 6000 rpm e o sobrenadante foi analisado por UV-Vis.

4.5.5 Avaliação do pH na fotodegradação da RhB.

Foi avaliado impacto do pH no processo de degradação fotocatalítica da RhB, no qual foi utilizado o F50 como catalisador. Foram preparadas cinco amostras com 80 ml de solução na concentração de 5 μmolL^{-1} , que tiveram seu pH ajustados para 2, 4, 6, 8 e 10 respectivamente. Para ajustar o pH foi utilizado gotas de solução 10% de NaOH ou solução 10% de HCl. Após o ajuste do pH acrescentou-se 10 mg do catalisador F50 em cada amostra, que em seguida, foram levadas ao ultrassom por 10 minutos e posteriormente para a o reator-caixa na ausência de luz e sob agitação por 60 minutos. Em seguida, as amostras foram exposta a luz visível por 210 minutos. Ao final dos 210 minutos, foram retiradas alíquotas de 4 ml das amostras. As alíquotas foram centrifugadas a 6000 rpm por 10 minutos e analisadas por UV-Vis.

4.6 Ensaios fotocatalíticos da RhB em radiação solar

Para realização dos testes fotocatalíticos sob luz solar, 80 ml da solução de RhB 5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ com 10 mg de catalisador foram levados ao ultrassom por 10 minutos e em seguida para a câmara escura, sob agitação, por 60 minutos a temperatura ambiente para o processo de adsorção. Após esse período, a amostra foi exposta à exposição solar. Foram recolhidas alíquotas de 4 mL após 0, 30, 60, 90 e 120 minutos. As alíquotas foram centrifugadas por 10 minutos a 6000 rpm, e levadas para análise no UV-Vis. A concentração final da RhB foi obtida por interpolação com a curva analítica. Os ensaios foram conduzidos em Brasília, Latitude: 15°46'48" sul, Longitude: 47°55'45" oeste . Os experimentos foram realizados sempre entre

11:30 h e 14:00 h, nos meses de julho e agosto de 2023, época em que há boa incidência de radiação solar e baixa pluviosidade. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

4.7 Ensaios fotocatalíticos da RhB em reator luz Visível

Com vista a buscar um ambiente de maior controle das variáveis como temperatura ambiente e intensidade luminosa e conseqüentemente obter menor variação entre os ensaios, eles foram conduzidos também em reator (reator-caixa). O procedimento do ensaio seguiu da seguinte forma: a solução com 80 ml de RhB concentração $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ contendo 10 mg de fotocatalisador foi levada ao ultrassom por 10 minutos e em seguida para a câmara escura, sob agitação por 60 minutos a temperatura ambiente para o processo de adsorção. Após esse período, as amostras foram expostas a luz visível de 16000 lúmens, sob agitação constante. Foram recolhidas alíquotas de 4 ml nos tempos 0, 30, 60, 90, 120, 150 e 210 minutos. As alíquotas foram centrifugadas por 10 minutos a 6000 rpm. O sobrenadante das amostras foi levado para análise no UV-Vis. A concentração final da RhB foi obtida por interpolação com a curva analítica. Os ensaios foram conduzidos em triplicata.

4.8 Estudo do mecanismo associado a degradação da RhB.

Para avaliar o mecanismo de fotodegradação da RhB, foram realizados ensaios utilizando armadilhas de espécies reativas das espécies geradas. Os testes foram realizados com 10 mg do catalisador F50 e como armadilha, as espécies EDTA dissódico (37 mg), Álcool Isopropílico (2 mL) e Iodeto de Potássio (17 mg), como captadores de h^+_{BV} , $OH\cdot$ e e^-_{BV} respectivamente.(73),(74),(66). O procedimento do ensaio seguiu da seguinte forma: na solução com 80 ml de RhB concentração $5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ contendo 10 mg de fotocatalisador F50 foi adicionado scavenger e em seguida, elas foram levadas ao ultrassom por 10 minutos e depois para a câmara escura, sob agitação por 60 minutos a temperatura ambiente para o processo de adsorção. Após esse período, as amostras foram expostas a luz visível de 16000 lúmens, sob agitação constante por 210 minutos e no final desse tempo foram recolhidas alíquotas de 4 ml de cada amostra. As alíquotas foram centrifugadas por 10 minutos a 6000 rpm. O sobrenadante das amostras foi levado para análise no UV-Vis. A concentração final da RhB foi obtida por interpolação com a curva analítica. Os ensaios foram conduzidos em triplicata. A avaliação foi

conduzida apenas no reator-caixa devido ao fato de que os desvios padrão entre ensaios foi menor no reator-caixa, onde as condições de controle eram mais favoráveis.

4.9 Reuso do catalisador MIL-125/g-C₃N₄

Buscou-se explorar a capacidade de reutilizar o catalisador nas condições em que ele pudesse manter sua efetividade. Para isso foram conduzidos ensaios da seguinte maneira: adicionou-se 16 mg do catalisador F50 a 80 ml de solução RhB 5 μmolL^{-1} em um Becker de 100 mL, que foi levada ao ultrassom por 10 minutos e 60 minutos em câmara escura. Em seguida, as amostras foram submetidas a luz visível no reator por 150 minutos. Ao término da exposição, foram colhidas alíquotas de 4 mL, que foram centrifugadas a 6000 rpm por 10 minutos e o sobrenadante foi analisado por UV-Vis. O restante do material que permaneceu no Becker foi evaporado ao aquecimento de 150 °C e o sólido foi retirado, lavado por três vezes com água destilada e seco a 150 °C por 2 horas. Após resfriamento, o catalisador recuperado foi pesado e adicionado em quantidade proporcional a nova solução de RhB, repetindo o processo anterior.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do g-C₃N₄, MIL-125 e das heterojunções (g-C₃N₄/MIL-125)

O ensaio de DRX do MIL-125, figura 11, é consistente com relatos da literatura.(73) e apresenta boa aderência com a estrutura cristalográfica. (*Crystallography Open Database*. Código CIF: 751157. Disponível em: <https://www.crystallography.net>. Acesso em: 06 de julho de 2024), com os índices de Miller (110), (002), (112) e (310) nas posições 6,8, 9,8, 11,7 e 15,0° respectivamente, isso demonstra que a síntese do MIL-125 foi bem sucedida. (63)

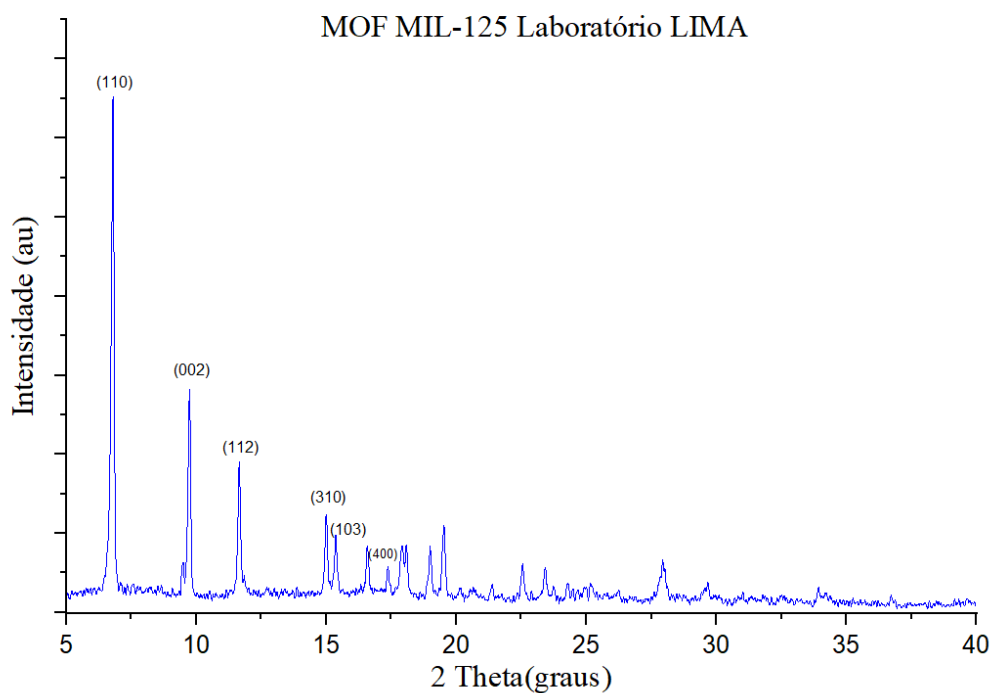


Figura 11: Difratoograma de Raios X do MOF MIL-125 produzido no laboratório LIMA: Estrutura cristalográfica (Código CIF: 751157). Os picos característicos com Índices de Miller (110), (002), (112) e (310) são observados nas posições 2θ de $6,8^\circ$, $9,8^\circ$, $11,7^\circ$ e $15,0^\circ$, respectivamente, confirmando a formação de uma estrutura cristalina bem definida e atestando o sucesso da síntese do MIL-125.

O padrão de DRX obtido para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, mostrado na figura 12, apresenta baixa cristalinidade, com dois picos característicos, ($27,6^\circ$ correspondente ao plano (002) e $13,1^\circ$ atribuído ao plano (100)) são os esperados para o $g\text{-C}_3\text{N}_4$. A presença desses picos, com a intensidade proporcional ao disposto na ficha cristalografica, confirma que a estrutura corresponde à fase hexagonal, característica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Esses dados também apresentam boa aderência com a cristalográfica da estrutura (*Crystallography Open Database*. Código 676626 cif, Disponível em: <https://www.crystallography.net>. Acesso em: 06 de julho de 2024), evidência de que o material foi obtido com sucesso.

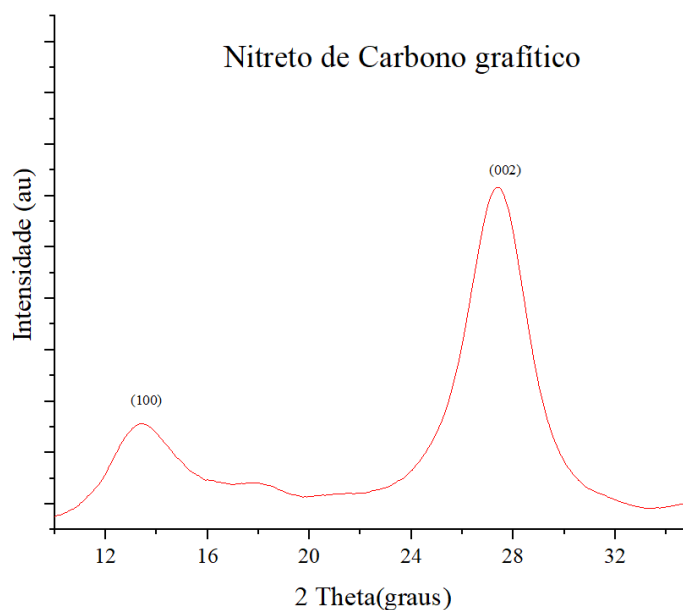


Figura 12: Difratoograma de raios X (DRX) do g-C₃N₄ produzido no laboratório LIMA: padrão característico com baixa cristalinidade apresentando os picos principais em 27,6° (002) e 13,1° (100), correlacionados à fase hexagonal do g-C₃N₄. A concordância dos dados com a estrutura cristalográfica (código CIF: 676626) confirma a obtenção bem-sucedida do material

No caso das heterojunções, conforme mostrado na figura 13, os padrões de difração são guiados pelo g-C₃N₄, que exibe um perfil tipicamente amorfo. Interessante notar que em todas as heterojunções os picos característicos do MIL-125 desaparecem, com exceção do pico em 17,8° no plano (400) que vai reduzindo a intensidade na medida em que o teor de MIL-125 no material reduz. O desaparecimento dos picos podem estar ligados a vários fatores como pela baixa quantidade de MIL-125 na amostra e nesses casos não seriam detectados pelo DRX, conforme sugerido por Salimi e colaboradores(75) que, produzindo heterojunções de MIL-125/g-C₃N₄ para degradação fotocatalítica de poluente farmacêutico reportaram condições semelhantes de desaparecimento desses picos. Está é a hipótese mais provável para as composições com baixo teor de MIL-125. O desaparecimento dos picos também pode estar associado a mudanças estruturais nos materiais, como distorções na simetria ou a reação com outros componentes presentes na amostra, como retratado por Petit e colaboradores (76) quando produziu heterojunções de óxidos de grafeno ao MOF-5, evidenciou desaparecimento de alguns picos e que foram associados a distorções na estrutura cúbica do material. É provável que a formação da heterojunção diminua a cristalinidade das amostras e também altere sua estrutura visto que o pico (400) é privilegiado (sugerindo que pode haver orientação preferencial).

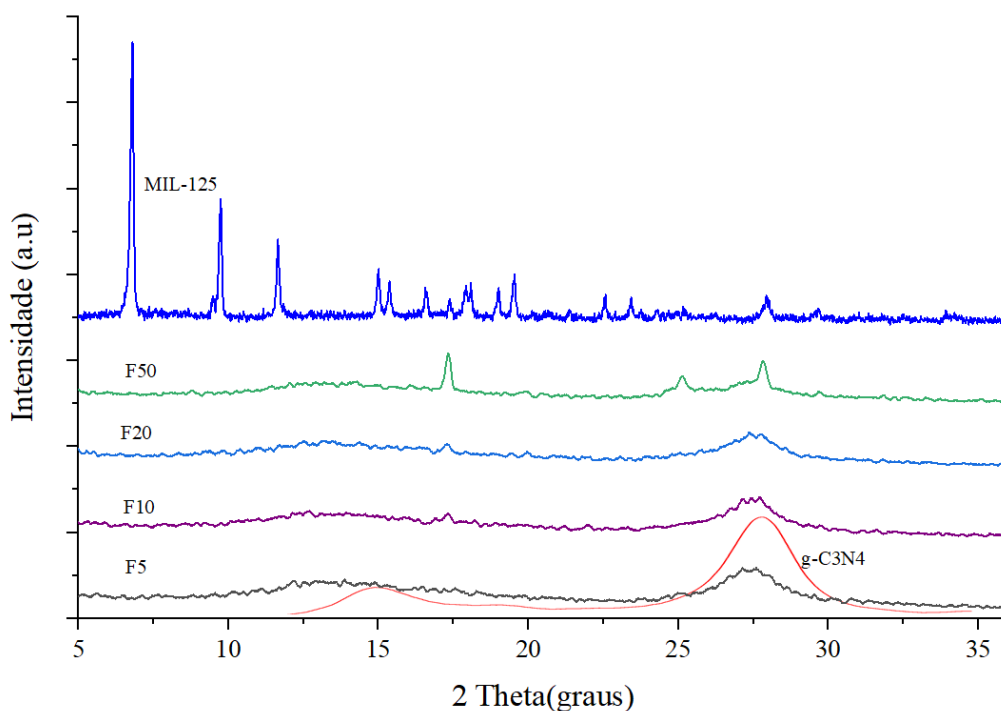


Figura 13: Espectro de Difração de Raios-X (DRX) das amostras MIL-125, g-C₃N₄ e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: influência da estrutura do g-C₃N₄, desaparecimento dos picos característicos do MIL-125 e redução da intensidade do pico (400) em 17,8° com a diminuição do teor de MIL-125.

Quanto aos ensaios de FTIR, a figura 14 apresenta o espectro para o MIL-125, mostrando os seguintes picos principais: O pico em 1662 cm⁻¹ no espectro do MIL-125 pode ser atribuído às vibrações de estiramento de ligações C=O (carbonila) em grupos carboxilatos.(77) O pico 1590 cm⁻¹, relacionado às vibrações de C=O no anel aromático do ácido tereftálico utilizado na estrutura do MIL-125. Essas vibrações surgem da interação entre o ligante orgânico e os íons metálicos no esqueleto do MIL-125.(65) Pico 1550 cm⁻¹, associado às vibrações de estiramento das ligações C=C no anel aromático, típico do ligante ácido tereftálico presente na estrutura do MIL-125. Sua atribuição é geralmente relacionada ao ligante aromático, refletindo as características vibracionais da estrutura benzênica que compõe o material. Pico 1390 cm⁻¹, atribuído às vibrações de estiramento simétrico das ligações O-C=O dos grupos carboxilatos. A presença deste pico indica a interação e coordenação dos grupos carboxilato com o titânio, uma característica esperada para o MIL-125, onde os grupos carboxílicos têm um papel central na coordenação com o metal.(78)

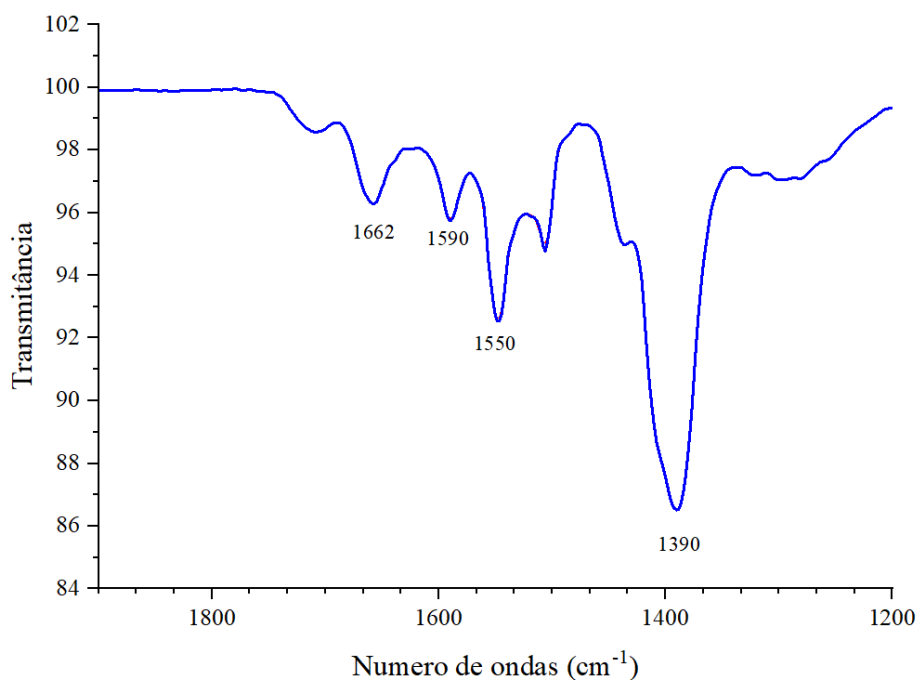


Figura 14: Espectro de FTIR do MIL-125: identificação de picos característicos associados às vibrações estruturais. Pico em 1662 cm^{-1} relacionado a vibrações de estiramento C=O em grupos carboxilatos, pico em 1590 cm^{-1} associado à vibrações C=O no anel aromático do ácido tereftálico, pico em 1550 cm^{-1} representando vibrações de estiramento C=C no anel aromático, e pico em 1390 cm^{-1} indicando vibrações simétricas O-C=O dos grupos carboxilatos em coordenação com o titânio.

A figura 15 apresenta o espectro de FTIR do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ na qual observa-se os picos principais: Pico 1637 cm^{-1} , geralmente atribuído às vibrações de estiramento do grupo C=N na estrutura triazínica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Ele confirma a presença de nitrogênio em ligações conjugadas, típicas da estrutura do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Pico 1565 cm^{-1} , associado às vibrações de estiramento C=N em anéis heterocíclicos, que fazem parte da rede conjugada de nitrogênio-carbono do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Pico 1410 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} , associados às vibrações de estiramento das ligações C-N, que também são características da rede de carbono nitrogênio presente no $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Pico 1241 cm^{-1} , também atribuído às vibrações de estiramento C-N em estruturas de anéis heterocíclicos, corroborando com a estrutura da rede polimérica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Pico 1410 cm^{-1} e 1320 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento das ligações C-N distribuídas na rede de carbono-nitrogênio do $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Pico 1241 cm^{-1} representa vibrações C-N específicas dos anéis heterocíclicos na estrutura polimérica do $g\text{-C}_3\text{N}_4$, que possuem um ambiente molecular distinto.(79) Pico 807 cm^{-1} , que representa a vibração de flexão fora do plano dos átomos de nitrogênio, que é uma característica

marcante da estrutura heptazínica do g-C₃N₄, sendo geralmente adotado como uma "assinatura" para esse tipo de material.(79)

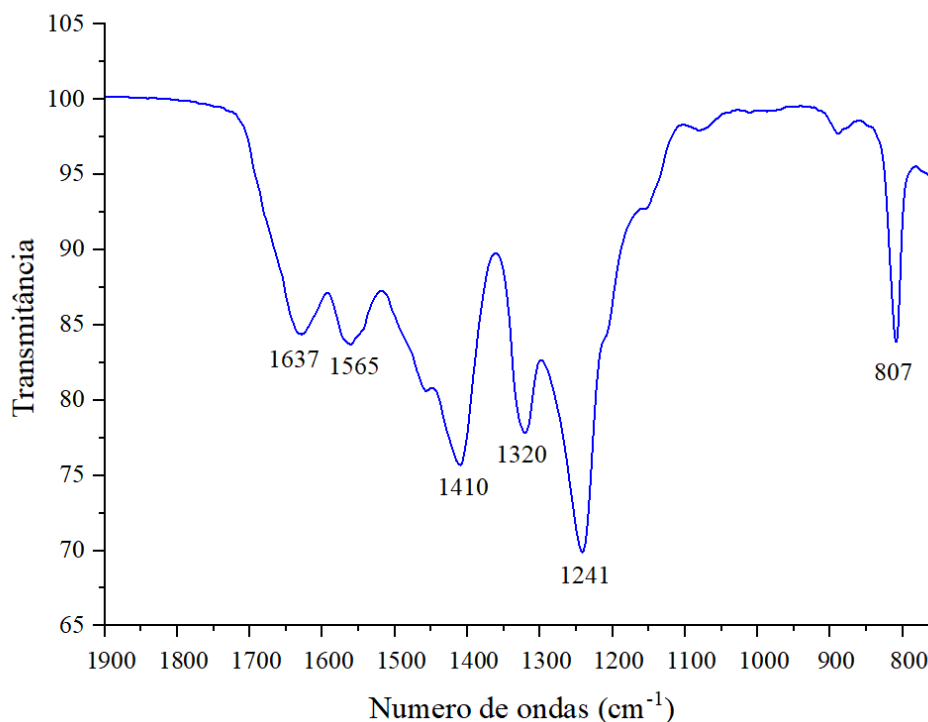


Figura 15: Espectro de FTIR do g-C₃N₄: identificação dos picos característicos representativos da estrutura triazínica e heptazínica. pico em 1637 cm⁻¹ atribuído a vibrações C=N em estruturas Triazínicas, Pico em 1565 cm⁻¹ associado às vibrações do C=N em anéis heterocíclicos, picos em 1410 cm⁻¹ e 1320 cm⁻¹ referentes a vibrações C-N na rede carbono-nitrogênio, pico em 1241 cm⁻¹ indicando C-N em anéis heterocíclicos, e pico em 807 cm⁻¹ relativo à flexão fora do plano dos átomos de nitrogênio, marcando a estrutura heptazínica típica do g-C₃N₄.

A figura 16 mostra os espectros das amostras de g-C₃N₄, MIL-125 e as amostras F5, F10, F20 e F50. Algumas observações importantes: O pico em 1662 cm⁻¹ no espectro do MIL-125 pode ser atribuído à vibrações de estiramento de ligações C=O (carbonila) em grupos carboxilatos é suprimido nas heterojunções. Uma explicação para essa supressão ou desaparecimento de picos pode ocorrer devido à interação estrutural e química entre o g-C₃N₄ e o MIL-125. Essas interações modificam o ambiente dos grupos funcionais, suprimindo certas vibrações específicas, como o estiramento C=O, que se manifesta no desaparecimento do pico. Os picos 1550 cm⁻¹, associado às vibrações de estiramento das ligações C=C e o pico de 1390 cm⁻¹, atribuído às vibrações de estiramento simétrico das ligações O-C=O dos grupos

carboxilatos e que aparecem no MIL-125 foram suprimidos nas heterojunções, o que sugere também que pode ter havido modificação estrutural nas heterojunções.

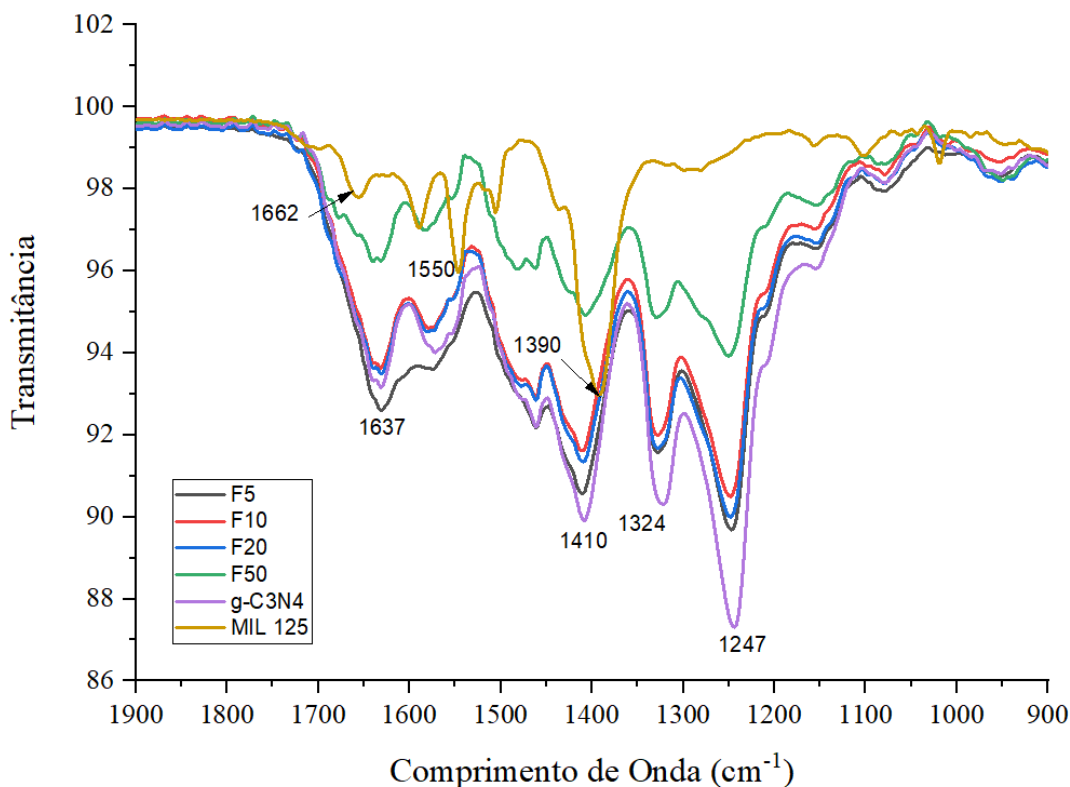


Figura 16: Espectros de FTIR comparativos do g-C₃N₄, MIL-125 e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: evidências de supressão de picos característicos (1662, 1550 e 1390 cm⁻¹) atribuídos à interação estrutural e química entre g-C₃N₄ e MIL-125. Análise das modificações estruturais e funcionais relacionadas às vibrações C=O, C=C e O-C=O, demonstrando alterações no ambiente químico e na cristalinidade das heterojunções. Amostras de nitreto de carbono, MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50 com os picos principais sinalizados (1635, 1463, 1413, 1324 e 1247 cm⁻¹)

A figura 17 mostra os espectros de UV-Vis para as amostras de MIL-125, g-C₃N₄ e das amostras compostas F5 a F50. Observa-se que para o MIL-125 uma borda na região de 320 nm com grande intensidade, o que é compatível com uma absorção na região ultravioleta do espectro. Já no espectro do g-C₃N₄ a borda aparece em torno de 400 nm, o que é compatível com a absorção na região do espectro do visível. As heterojunções F5, F10, F20 e F50 apresentam um espectro com característica predominante do g-C₃N₄, mostrando capacidade para absorver na região do visível.

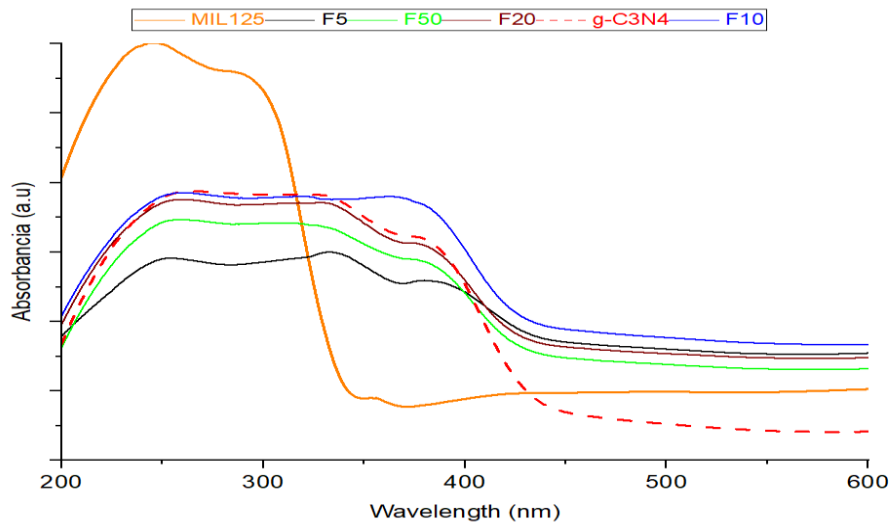


Figura 17: Espectro de UV-Vis das amostras MIL-125, g-C₃N₄ e das heterojunções F5, F10, F20 e F50: Análise das bordas de absorção em 320 nm (MIL-125) e 400 nm (g-C₃N₄), demonstrando a influência do g-C₃N₄ na absorção no visível nas heterojunções.

O *band gap* para cada amostra foi calculado de acordo com o método de Tauc (72) (Figura 18) e estão dispostos na Tabela 3. O *band gap* do g-C₃N₄ e MIL-125 apresentaram valores de 2,4 e 3,4 eV respectivamente e estão de acordo com dados da literatura.(80) O valor do *band gap* das amostras compostas F5, F10, F20 e F50 apresentando valores muito similares ao do g-C₃N₄ (aproximadamente) 2,5 eV.

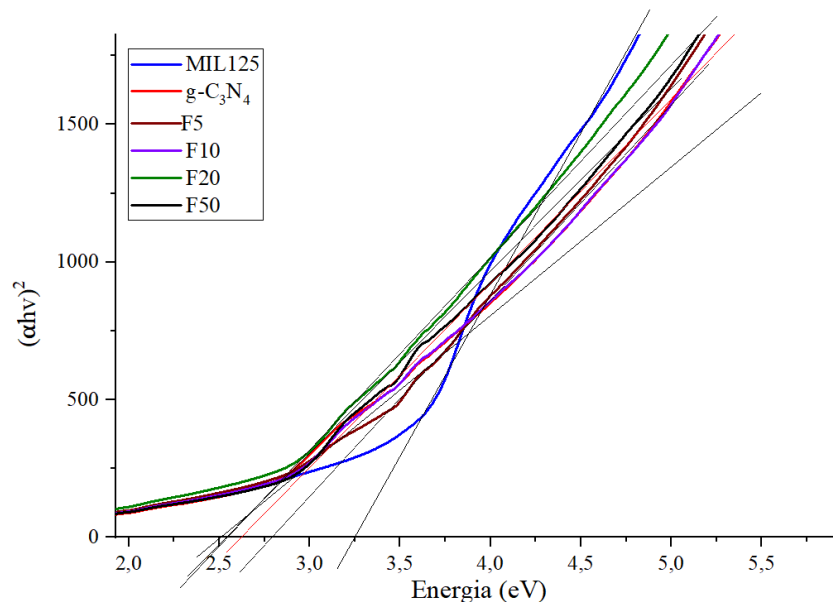


Figura 18: Determinação do *band gap* pelo método de Tauc para MIL-125, g-C₃N₄ e heterojunções F5, F10, F20 e F50: Valores de *band gap* em 3,4 eV (MIL-125), 2,4 eV (g-C₃N₄) e ~2,5 eV para as Heterojunções, Evidenciando a Influência do g-C₃N₄ nas propriedades ópticas das heteroestruturas.

Tabela 4: *band gap* calculados pelo método de Tauc.

band gap (eV)	
MIL 125	3,4
g-C ₃ N ₄	2,4
F5	2,5
F10	2,5
F20	2,5
F50	2,6

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras g-C₃N₄, MIL-125 e das heterojunções F5, F10, F20 e F50 (figura 19), apresentam diferentes comportamentos térmicos, refletindo a influência da composição de cada material. O MIL-125 (curva preta) exibe uma perda de massa inicial abaixo de 100 °C, atribuída à evaporação de solventes residuais como metanol, etanol e DMF. A partir de aproximadamente 360 °C, inicia-se uma degradação significativa, coerentes com os resultados reportados por Kim e colaboradores(81). O g-C₃N₄ apresenta uma alta estabilidade térmica até cerca de 600 °C, quando a degradação começa a ocorrer de forma mais acentuada, com uma perda de massa única entre 600 °C e 700 °C, característica de sua estrutura grafitica, resultando na liberação de gases como N₂ e CO₂. Essa estabilidade é decorrente das fortes ligações covalentes entre os átomos de carbono e nitrogênio, conforme relatado por Li e colaboradores.(82) As heterojunções F5 e F10, com menores teores de MIL-125, mantêm um comportamento térmico semelhante ao g-C₃N₄, com início de degradação por volta de 600 °C, indicando a dominância do g-C₃N₄ na estabilidade térmica. Já F20 e F50, com maior proporção de MIL-125, apresentam uma perda de massa em temperaturas mais baixas, próxima aos 360 °C, como o MIL-125 puro, mas com um deslocamento para temperaturas ligeiramente superiores, sugerindo uma interação entre MIL-125 e g-C₃N₄ que melhora a estabilidade térmica em comparação com o material puro. Embora sinais característicos da MOF não tenham sido detectados nas análises de DRX e FTIR, os resultados obtidos pelo TG demonstram a influência de sua presença e quantidade na estrutura e no comportamento térmico das heterojunções. Essa influência é particularmente evidente nas amostras F20 e F50, onde a maior proporção de MIL-125 altera significativamente o perfil de degradação térmica e desloca a temperatura de perda de massa para valores ligeiramente superiores em relação ao MIL-125 puro.

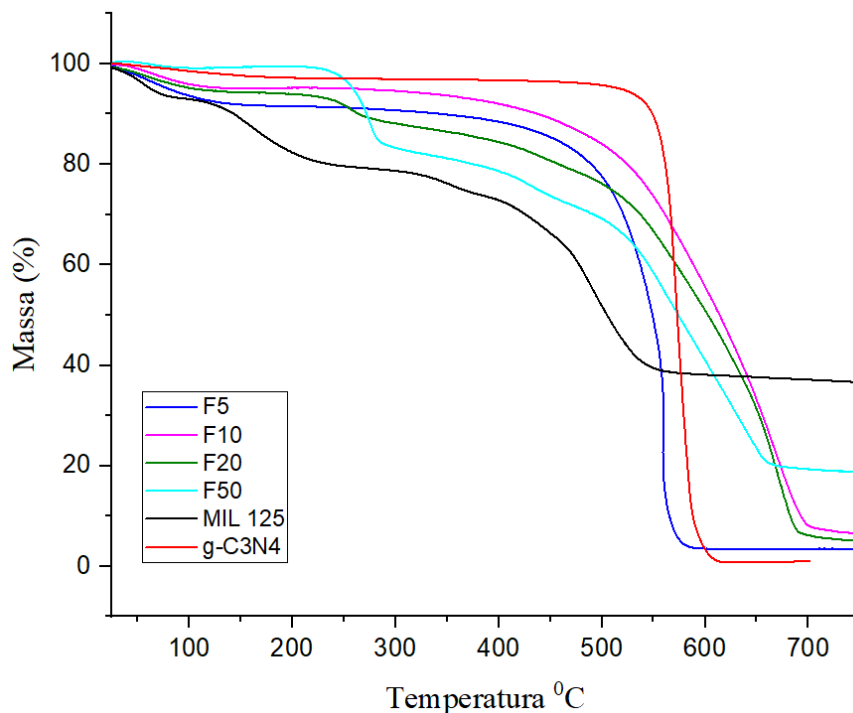


Figura 19: Curvas termogravimétricas (TG) de g-C₃N₄, MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50: análise dos comportamentos térmicos e estabilidade. Perda inicial de massa do MIL-125 (<100 °C) devido à evaporação de solventes e degradação a ~360 °C. Alta estabilidade térmica do g-C₃N₄ até 600 °C, com perda de massa associada à liberação de N₂ e CO₂. Heterojunções F5 e F10 apresentando perfil semelhante ao g-C₃N₄, enquanto F20 e F50 demonstram melhorias de estabilidade térmica devido à interação entre MIL-125 e g-C₃N₄.

A imagem MEV apresentada na figura 20 mostra a morfologia do MIL-125 e do g-C₃N₄. Em relação ao MIL-125, exibindo partículas de tamanhos variados que se distribuem entre aproximadamente 0,1 µm e 1,0 µm. Observa-se uma estrutura composta por aglomerados de partículas, algumas com formas bem definidas e outras mais irregulares, que sugere uma boa cristalinidade do material. Essas características morfológicas estão em concordância com o que foi descrito por Yang e colaboradores(83), que reportaram uma estrutura similar ao produzir MIL-125 puro com alta cristalinidade. No estudo, os autores também observaram partículas com tamanhos médios de 1-2 µm, apresentando formatos regulares e morfologia cristalina semelhante. As semelhanças entre a imagem analisada e os resultados obtidos pelos pesquisadores indicam que a síntese realizada para a amostra em questão foi eficiente. Quanto ao g-C₃N₄, a análise da sua imagem mostra que ele possui uma estrutura bastante porosa e uma morfologia porosa e irregular e superfície rugosa, similar ao que foi reportado por Li e colaboradores.(84)

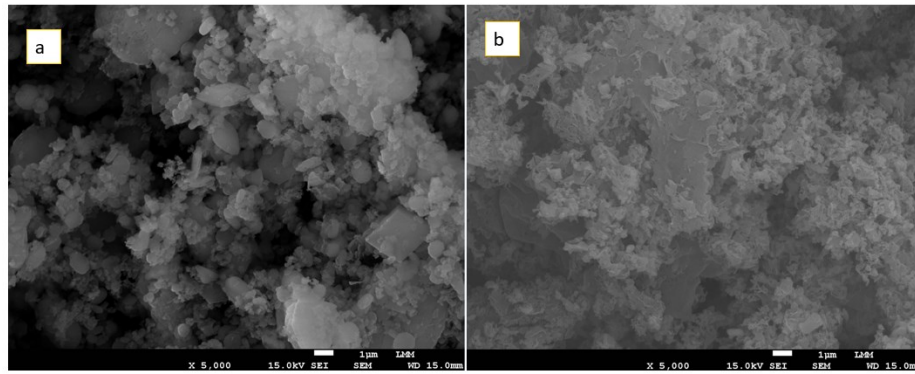


Figura 20: Imagem de MEV do MIL-125(a) apresentando cristais nítidos de diversos tamanhos e formas variadas com diâmetro entre 0,1 a 1 micrômetro e do $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (b), apresentando superfície rugosa e irregular.

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apresentadas na Figura 21 ilustram as características morfológicas das heterojunções F5, F10, F20 e F50, nas quais se observa uma distribuição de partículas variando conforme o teor de MIL-125. Nas amostras F5 (Figura 21a) e F10 (Figura 21b), nota-se a presença de partículas de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ com sua estrutura porosa e superfície rugosa, características esperadas para este material.

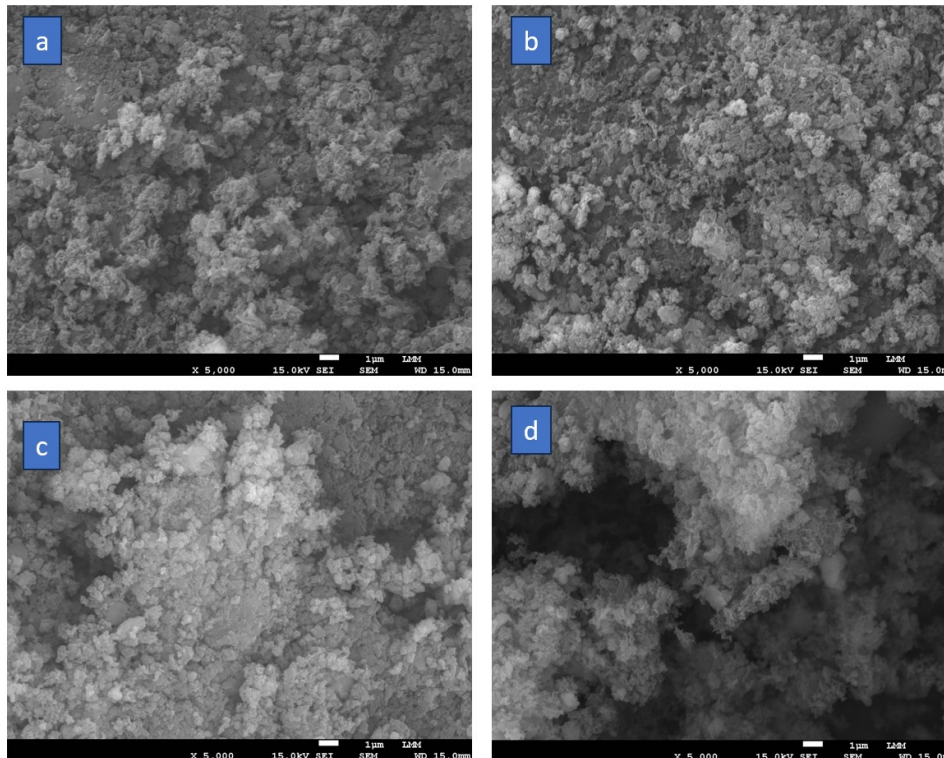


Figura 21: Imagem de MEV das heterojunções F5 (a), F10 (b), F20(c) e F50(d) indicando maior presença de partículas mais cristalinas na medida que aumenta o teor de MIL-125 na heterojunção.

A área superficial específica das amostras, medida pelo método do BET, é apresentada na A tabela 5 abaixo.

Tabela 5: Resultados do BET para as amostras MIL-125 , g-C₃N₄ e heterojunções

Amostras	MIL-125	g-C ₃ N ₄	F5	F10	F20	F50
Área superficial (m ² /g)	520	158	158	73	112	140

O material MIL-125 apresenta a maior área superficial (520 m²/g), o que sugere uma maior capacidade de adsorção, que é benéfico para processos fotocatalíticos, já que um maior número de sítios ativos está disponível para interagir com os poluentes.(45) Por outro lado, o g-C₃N₄ possui uma área superficial significativamente menor (158 m²/g), o que pode limitar sua eficiência fotocatalítica quando utilizado isoladamente. Nas heterojunções, a área superficial tende a seguir a do g-C₃N₄, isso mostra que a presença do MIL-125 não impactou na área superficial das heterojunções, provavelmente devido a alterações estruturais ocorridas durante a formação da heterojunção. Isso é especialmente visível no caso do F50, que, apesar de conter uma maior proporção de MIL-125, apresenta uma área superficial intermediária (140 m²/g), o que pode ser resultado de alterações estruturais entre os componentes que reduzem a acessibilidade dos poros. Outra explicação para isso seria o preenchidos dos poros pelo g-C₃N₄. O F10 apresenta a menor área superficial entre as heterojunções, e isso pode estar relacionado a alterações durante o processo de síntese, como o colapso de poros ou a formação de aglomerados, o que resulta em uma estrutura menos porosa e menos acessível para adsorção.

5.2 Avaliação da adsorção da RhB pelo catalisador F50

Para avaliar a adsorção da RhB, foi utilizado como catalisador o F50 devido ao fato dele ter demonstrado melhor performance nos testes, conforme será discutido posteriormente. A análise da curva de adsorção do fotocatalisador F50 da figura 22, revela que após aproximadamente 15 min, o processo de adsorção não evolui, tendo adsorvido em torno de 10% do corante. Esse comportamento indica que o F50 tem uma capacidade de adsorção limitada para o corante RhB. Isso sugere que o fotocatalisador não está efetivamente removendo o corante da solução. O corante parece permanecer na solução, com pouca adsorção ocorrendo ao longo do tempo. Essa baixa capacidade de adsorção tem implicações importantes para o processo de fotocatalise, em especial se o mecanismo fotocatalítico for direto.

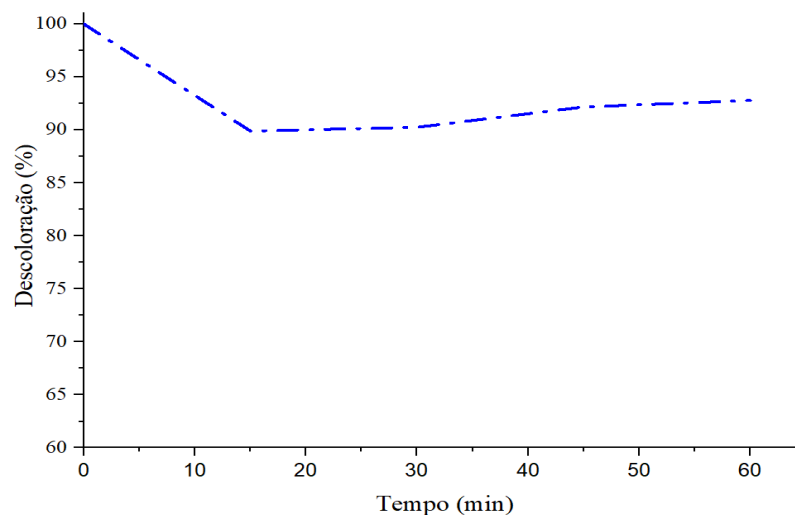


Figura 22: Curva de adsorção do corante RhB utilizando o fotocatalisador F50: saturação do sistema em 15 minutos com aproximadamente 10% de adsorção, indicando capacidade limitada de adsorção do F50.

5.3 Avaliação da concentração da solução de RhB para os testes de fotocatalise.

Com vista a determinar a melhor concentração de RhB a ser utilizada nos ensaios subsequentes de fotocatalise foram realizados ensaios com a RhB nas concentrações 3, 5, 7 e 10 μmolL^{-1} . A figura 23 ilustra a eficiência de descoloração da RhB na presença do catalisador F50 após 210 minutos. Observa-se uma tendência de redução da eficiência de descoloração à medida que a concentração de RhB aumenta.

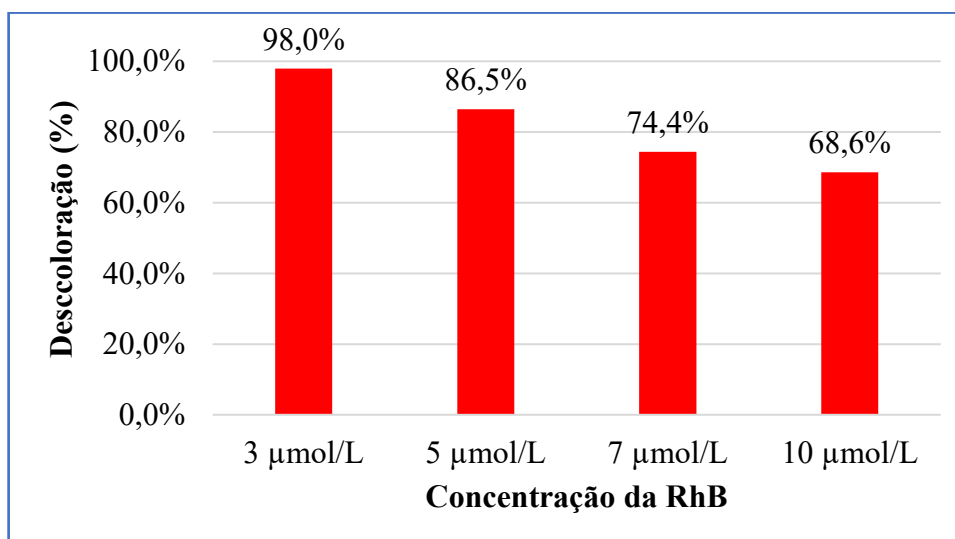


Figura 23: Eficiência de descoloração da RhB pelo fotocatalisador F50 em diferentes concentrações (3, 5, 7 e 10 μmolL^{-1}): Identificação da concentração ótima para ensaios de fotocatalise com redução gradual da eficiência de 98,0% para 68,6% com o aumento da concentração, destacando o melhor desempenho na concentração de 3 μmolL^{-1} .

Com base nos resultados apresentados na figura 23, a concentração de $5 \mu\text{mol/L}^{-1}$ foi escolhida para os testes subsequentes de fotocatalise. A escolha da concentração de $5 \mu\text{molL}^{-1}$ para os testes de fotocatalise foi baseada na análise do desempenho de descoloração do corante RhB em diferentes concentrações. Como observado, a eficiência de descoloração é maior para concentrações mais baixas, atingindo 98% para $3 \mu\text{molL}^{-1}$. No entanto, trabalhar com concentrações muito baixas pode limitar a detecção de diferenças significativas entre os fotocatalisadores, devido à alta eficiência já alcançada, o que dificultaria a avaliação do desempenho relativo. Por outro lado, para concentrações mais altas, como $7 \mu\text{molL}^{-1}$ e $10 \mu\text{molL}^{-1}$, a eficiência de descoloração diminui significativamente (74,4% e 68,6%, respectivamente). A concentração de $5 \mu\text{molL}^{-1}$ representa um ponto de equilíbrio adequado, com uma eficiência ainda elevada de 86,5%, permitindo tanto a avaliação eficaz do desempenho do fotocatalisador.

5.4 Avaliação da eficiência da fotocatalise com o F50 em função da variação do pH.

A figura 24 apresenta a eficiência de descoloração da RhB em função do pH da solução, utilizando o mesmo catalisador F50. Todas as demais condições dos ensaios foram mantidas inalteradas. Observa-se que em pH 2, a eficiência obtida foi de 88%, aumentando para 96% em pH 4, e atingindo 91% em pH 6. No entanto, à medida que o pH da solução se torna básico, a eficiência de descoloração diminui drasticamente, caindo para 43% em pH 8 e apenas 15% em pH 10. O fato da eficiência da descoloração da RhB em pH ácido (pH 2 a 6) pode ser motivado pela alta concentração de íons H^+ que facilita a geração de espécies reativas de oxigênio (ROS) como radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que são essenciais para a degradação da RhB.(85) Além disso, o excesso de íons OH^- no meio básico compete pelos sítios de adsorção no catalisador, limitando ainda mais a eficácia do processo de descoloração. Considera-se a faixa ótima de eficiência, optou-se por utilizar o pH natural das soluções de RhB, que é aproximadamente 5,6, uma vez que o pH 5,6 está muito próximo do ponto onde a eficiência de descoloração ainda é elevada (91% em pH 6), isso garante uma boa performance do catalisador F50 sem a necessidade de uma etapa adicional no processo para ajuste de pH, simplificando o procedimento experimental e reduzindo custos operacionais em aplicações práticas.

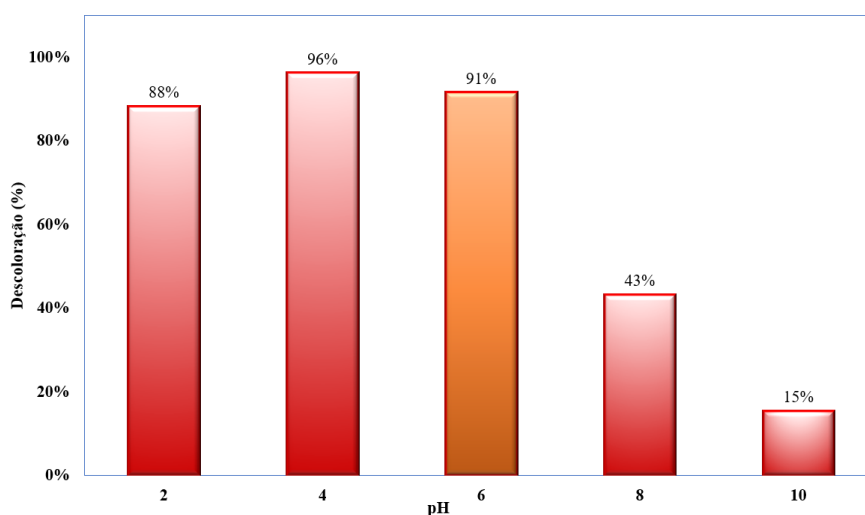


Figura 24: Eficiência de descoloração da Rodamina B (RhB) pelo fotocatalisador F50 em função do pH da solução: melhor desempenho observado em pH ácido (96% em pH 4 e 91% em pH 6), com redução significativa da eficiência em pH básico (43% em pH 8 e 15% em pH 10). decisão pelo uso do pH natural da solução (~5,6) para manutenção de alta eficiência e simplificação do processo experimental.

5.5 Fotodegradação da RhB mediada por luz solar.

Os ensaios, conduzidos em triplicatas, são apresentados na figura 26, a média e desvio padrão e os resultados são apresentados abaixo na tabela 5. Para todos os catalisadores, observa-se uma taxa de descoloração acentuada nos primeiros 30 minutos e depois a descoloração prossegue em taxas mais lentas. Os testes realizados com o MIL-125 puro apresentaram descoloração final de 75%. A menor performance do MIL-125 comparada aos outros catalisadores pode ser explicada pelo elevado *band gap* que absorve luz em uma faixa de energia mais alta, geralmente no UV, apresenta menos eficiência na absorção de luz visível e limita seu desempenho à fração UV do espectro solar. As amostras g-C₃N₄, F5 e F10 apresentaram resultados de descoloração semelhantes (84%, 84 e 85%). Esse resultado de menor descoloração pode ser atribuído a alta taxa de recombinação do eletro-buraco, característica do g-C₃N₄. Os demais catalisadores F20 e F50 apresentaram os melhores resultados, com taxas de descoloração de 95% e 97%, respectivamente. Os resultados sugerem que na medida em que se aumentou o teor de MIL-125 na heterojunção a descoloração aumentou, provavelmente porque a heterojunção permitiu a redução da taxa de recombinação ao mesmo tempo que deslocou a borda de absorção para o visível. A tabela 6 mostra os resultados da descoloração no final dos testes e o desvio padrão entre as triplicatas.

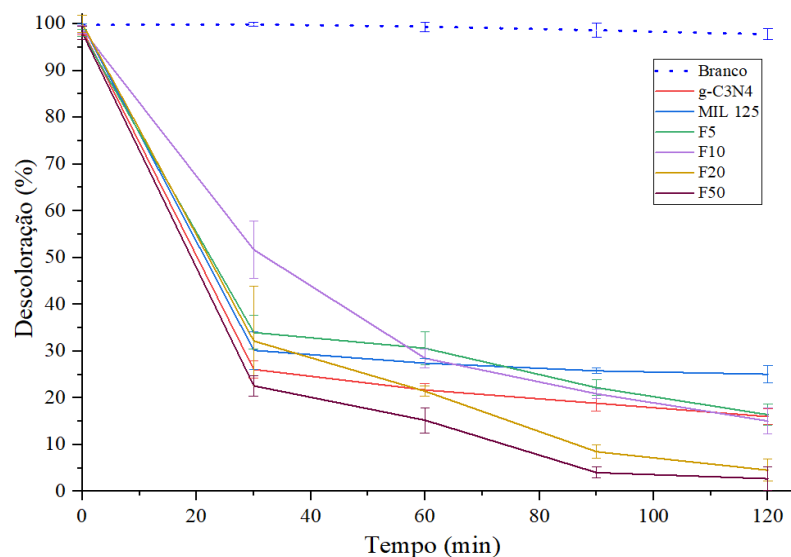


Figura 25: Descoloração da RhB sob luz solar durante 120 minutos: Comparação entre g-C₃N₄, MIL-125 e heterojunções F5, F10, F20 e F50. Resultados mostram alta taxa inicial de descoloração nos primeiros 30 minutos, com eficiências finais de 75% para MIL-125, 84-85% para g-C₃N₄, F5 e F10, e máximas eficiências de 95% e 97% para F20 e F50, respectivamente.

Tabela 6: Resultados da degradação da RhB submetida a fotocatalise a luz solar.

Fotocatalisador	Descoloração média (%)	desvio padrão
g-C ₃ N ₄	84	1,6
MIL 125	75	1,9
F5	84	2,2
F10	85	2,7
F20	95	2,4
F50	97	2,5

5.6 Fotodegradação da RhB mediada por luz visível em reator

Na figura 26 são apresentados os resultados com a média das triplicatas dos ensaios conduzidos em reator-caixa, sob irradiação de luz visível intensidade 16000 lúmens. Assim como nos ensaios realizados sob luz solar, os resultados no reator, no final do experimento, também apontam para uma melhor performance da heterojunção F50 e F20 em relação as demais. Sendo que a F50 para esse caso apresentou descoloração de 96% e F20 de 76%

enquanto as amostras g-C₃N₄, MIL-125, F5, F10 e F20 foi de 65%, 58%, 67%, 69% e 76% respectivamente, conforme tabela 7.

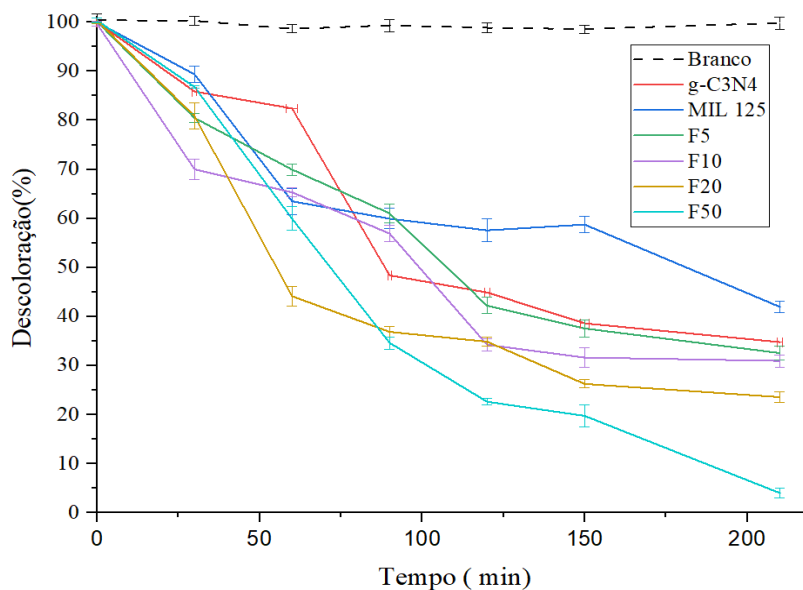


Figura 26: Descoloração da RhB em Reator-Caixa sob irradiação de luz visível (16.000 Lúmens) durante 210 minutos: resultados destacam a eficiência superior das heterojunções F20 e F50, devido à redução na recombinação eletro-lacuna e à melhoria na absorção de luz visível, alinhando-se com os testes anteriores em luz solar.

Tabela 7: Descoloração da RhB após fotocatalise em reator por 210 minutos.

Fotocatalisador	Descoloração média(%)	desvio padrão
g-C ₃ N ₄	65	0,8
MIL 125	58	1,1
F5	67	1,4
F10	69	1,2
F20	76	1,1
F50	96	1,0

A eficiência de descoloração média dos fotocatalisadores variou consideravelmente entre as condições de luz solar e reator-caixa, com diferenças importantes tanto nos percentuais de descoloração quanto nos desvios padrão. Os fotocatalisadores g-C₃N₄ e MIL-125 apresentaram as maiores diferenças de descoloração entre as duas condições de iluminação, com descolorações de 84% e 75% sob luz solar, respectivamente, caindo para 65% e 58% no reator-caixa. Essas variações podem ser atribuídas a uma maior sensibilidade desses materiais

às fontes de radiação com diferentes comprimentos de onda predominantes, provavelmente devido à presença de radiação UV na luz solar. A radiação UV natural pode intensificar a atividade fotocatalítica de materiais como o g-C₃N₄ e o MIL-125, que apresentam uma eficiência reduzida no reator-caixa, onde a luz não possui UV. Assim, a ausência de UV no reator pode impactar diretamente a eficiência desses catalisadores, resultando em menores percentuais de descoloração. Para os compósitos, o F20 e o F50 demonstraram estabilidade maior, com o F50 exibindo uma descoloração de 97% sob luz solar e 96% no reator-caixa. A proximidade entre esses valores, sugere que esses compósitos, especialmente o F50, possuem uma estrutura mais robusta e menos dependente da faixa UV, conseguindo manter uma boa eficiência em espectros de radiação distintos. A presença de heterojunções no F50, por exemplo, pode estar proporcionando uma sinergia eficaz entre os materiais constituintes, permitindo absorção de luz visível e uma transferência de carga que mantém sua alta eficiência em ambas as condições. Quanto aos desvios padrão, quando se compara os desvios dos ensaios realizados na luz solar com os realizados no reator caixa, se observa variações maiores nos ensaios na luz solar, destaque para o F10, que apresentou o maior valor sob luz solar (2,7). De forma geral a variação do desvio padrão pode estar associada as flutuações nas condições meteorológicas entre os dias de ensaio. Como os testes solares foram realizados em diferentes dias e sem garantia de condições idênticas de radiação e clima, fatores como a intensidade solar e pequenas variações de umidade ou nuvens podem ter contribuído para essas oscilações, aumentando o desvio padrão em alguns casos. Por outro lado, o reator-caixa, com uma fonte de luz constante e controle de temperatura devido à ventilação, proporciona resultados mais uniformes, refletindo em desvios padrão mais baixos. A estabilidade do ambiente do reator-caixa reduz variações externas, promovendo uma condição de teste mais homogênea. Em resumo, as diferenças observadas nos percentuais de descoloração e desvios padrão podem ser explicadas pela combinação da influência do UV presente na luz solar, a variabilidade das condições meteorológicas durante os testes ao ar livre, e a constância do ambiente do reator-caixa. Essas variáveis impactam a reatividade dos fotocatalisadores, particularmente aqueles mais sensíveis ao UV, como o g-C₃N₄ e o MIL-125, já os compósitos com heterojunções, especialmente o F50, destacam-se por sua versatilidade e eficiência e apresenta uma resposta consistente tanto sob luz solar, rica em UV, quanto em condições de luz visível, o que reforça seu potencial como uma solução fotocatalítica promissora para diferentes condições de iluminação.

5.7 Avaliação do Mecanismo associado a degradação da RhB.

O ensaio com o uso de *scavenger*, ou de captura de espécies reativas, é utilizado para investigar o mecanismo de fotodegradação de compostos em processos fotocatalíticos. Esse método envolve a utilização de substâncias específicas, conhecidas como armadilhas, que reagem seletivamente com diferentes espécies reativas geradas durante a reação. Para esse trabalho foram utilizadas três substâncias como armadilhas: EDTA dissódico (buracos (h^+BV)), álcool isopropílico (radicais hidroxila ($OH\cdot$)) e iodeto de potássio (elétrons livres (e^-BV)). Através desses testes, é possível identificar quais espécies reativas estão mais ativas no processo de degradação da RhB, permitindo uma melhor compreensão do mecanismo de ação do fotocatalisadores utilizados. Na figura 27, observa-se a descoloração da solução de RhB na presença desses scavenger.

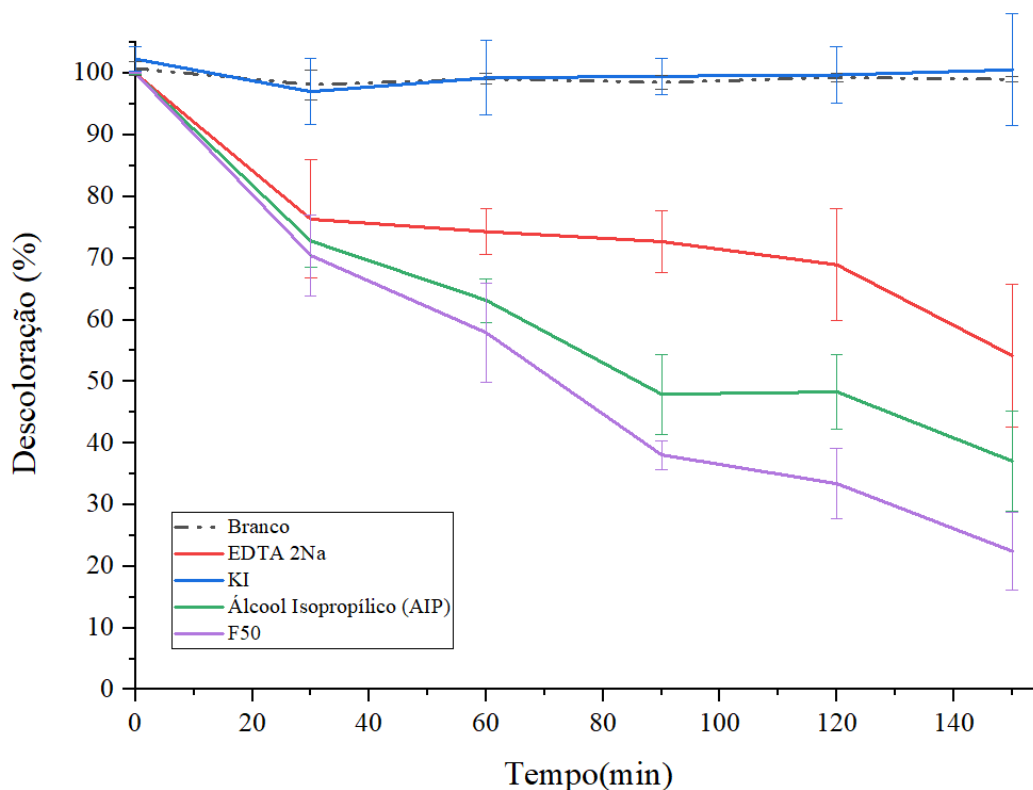


Figura 27: Avaliação do mecanismo de fotodegradação da Rodamina B (RhB) por meio do uso de scavengers: comparação do efeito de EDTA dissódico (captura de buracos h^+BV), álcool isopropílico (AIP) (captura de radicais hidroxila $OH\cdot$) e iodeto de potássio (captura de elétrons livres e^-BV) na eficiência do fotocatalisador F50.

Observa-se uma diminuição na eficiência de descoloração na presença de todos os scavenger, sugerindo que o mecanismo é complexo e que várias reações ocorrem em paralelo.

O efeito mais importante ocorreu na presença de iodeto de potássio (31), que atua como captador de elétrons. Ele inibe praticamente toda a descoloração da RhB. Isso indica que os elétrons são cruciais no processo de fotocatalise da RhB, sugerindo que a transferência de elétrons para a superfície do catalisador e as reações de redução ocasionadas a partir desses elétrons são elementos-chave para a reação. O EDTA 2Na dissódico, que é um captador de buracos, também reduz a eficiência da descoloração. A adição de álcool isopropílico (AIP), que atua como armadilha de radicais hidroxila, também resulta em uma redução importante na eficiência de degradação. A presença da heterojunção é essencial para promover a separação eficaz dos portadores de carga, reduzindo a recombinação de elétrons e buracos. Essa separação aumenta a disponibilidade deles, que foram identificados como cruciais para o processo de fotocatalise, reforçando o papel das heterojunções no aprimoramento da eficiência da fotocatalise.

5.8 Estudo da cinética da reação fotocatalítica.

A cinética de pseudo-primeira ordem é amplamente utilizada em reações em que a concentração de um reagente se mantém praticamente constante, sendo comum em processos catalisados heterogeneamente, como a fotocatalise. Nesse caso, a taxa de reação depende apenas da concentração do reagente limitante. Esse modelo é bem descrito pelo do Modelo de Langmuir-Hinshelwood,(86) onde a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador é crucial. Já a cinética de pseudo-segunda ordem, frequentemente usada em processos de adsorção, relaciona a taxa de reação ao quadrado da concentração do reagente. Originalmente desenvolvida por Ho e McKay(87), essa abordagem é aplicada para descrever a adsorção de solutos em sólidos, mas também se adapta a outras situações onde dois reagentes participam de maneira significativa. Em termos práticos, a distinção entre os dois tipos de cinética pode ser feita analisando como as concentrações do reagente variam ao longo do tempo. No caso da cinética de pseudo-primeira ordem, a relação entre a concentração do reagente e o tempo segue um comportamento logarítmico, o que se reflete em um gráfico linear quando se plotam os dados como o logaritmo natural da concentração em função do tempo. Por outro lado, na cinética de pseudo-segunda ordem, a taxa de reação é proporcional ao quadrado da concentração do reagente, resultando em uma curva característica, cujo ajuste linear é observado ao se plotar o inverso da concentração em função do tempo. Com o objetivo de inferir sobre a cinética da reação de foto descoloração da RhB, os dados de variação da concentração

em função do tempo foram ajustados tanto para cinética de primeira ordem, quanto para cinética de segunda ordem. A figura 28 apresenta o gráfico para uma cinética de pseudo-primeira ordem e a figura 29 apresenta o ajuste para uma cinética de pseudo-segunda ordem.

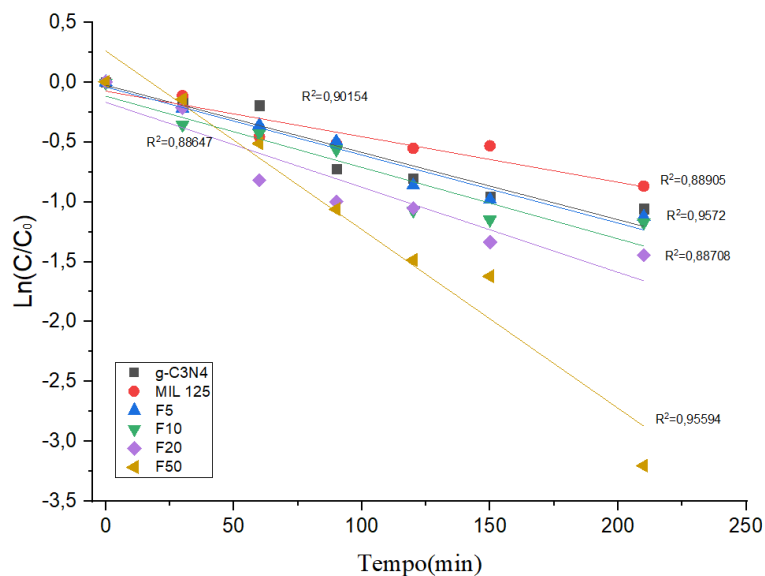


Figura 28: Ajuste da cinética de pseudo-primeira ordem para a reação de fotodescoloração da rodaminina B (RhB): comportamento logarítmico da concentração com coeficientes de determinação (R^2) indicando adequação do modelo de Langmuir-Hinshelwood.

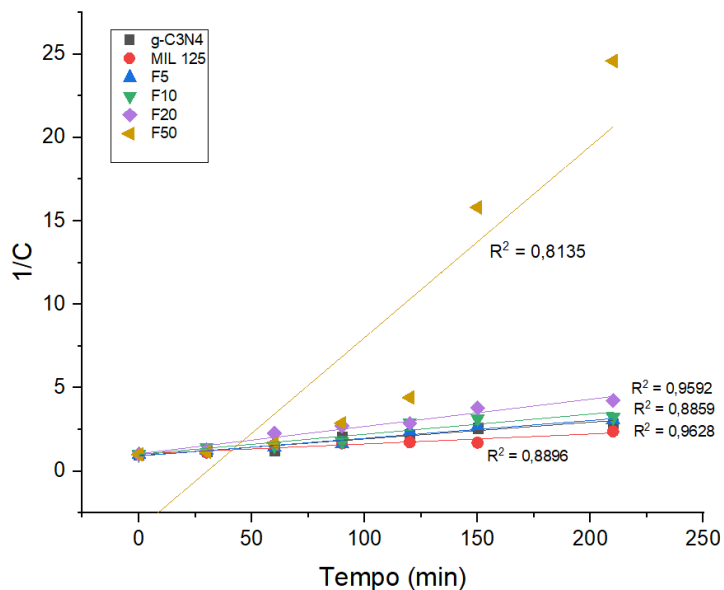


Figura 29: Ajuste da cinética de pseudo-segunda ordem para a reação de fotodescoloração da Rodamina B (RhB): relação inversa da concentração com coeficientes de determinação (R^2) demonstrando compatibilidade do modelo com o processo de adsorção.

A tabela 8 apresenta os valores das constantes de velocidade e o R^2 . Com base nos dados encontrados, é possível dizer que para o F50 com R^2 0,9559 o melhor ajuste é de cinética de pseudo-primeira ordem. Esses dados são coerentes com a baixa adsorção do reagente na superfície do F50. A cinética de pseudo-primeira ordem observada para o F50, com R^2 de 0,96 está diretamente relacionada à sua limitada capacidade de adsorção. Nesse caso, a reação fotocatalítica é governada pela degradação dos reagentes previamente adsorvidos na superfície do catalisador, sem depender da adsorção contínua de novas moléculas. Esse comportamento é consistente com estudos, como o de Wei e colaboradores, (88) que destacam que materiais com baixa capacidade de adsorção geralmente seguem cinética de primeira ordem, já que a etapa de adsorção não limita a taxa de reação. Para o g-C₃N₄, MIL-125 e F20 as reações são melhor descritas como de pseudo-segunda ordem, com R^2 0,93, 0,91 e 0,96 respectivamente. Para o F5 e F10 não foi possível determinar com certeza qual é o melhor modelo de ajuste da cinética da reação.

Tabela 8: Dados dos cálculos da cinética das reações.

Catalisador	Pseudo Prim. Ordem (Ln(C/Co)		Pseudo Segunda Ordem (1/C)	
	k(min ⁻¹)x10 ³	R ²	k(L·μmol ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²
g-C ₃ N ₄	0,5	0,90	10,0	0,94
MIL-125	3,8	0,89	6,0	0,91
F5	5,6	0,96	10,6	0,96
F10	5,9	0,88	12,0	0,89
F20	7,1	0,89	16,3	0,96
F50	14,9	0,96	11,4	0,81

5.9 Avaliação quanto ao reciclo do catalisador

Uma característica extremamente desejável para um catalisador é o seu reuso. A figura 31 mostra os resultados exploratório de reuso com um ciclo de 3 usos. Devido às perdas de massa do catalisador durante o processo de cada ciclo, elas eram compensadas ajustando a proporção de RhB e catalisador para a etapa seguinte. Considerando a possibilidade dessas perdas foi utilizado a massa de 16 mg de catalisador no primeiro ciclo e não 10 mg como foi normalmente usados nos ensaios anteriores de fotocatalise. Ainda que tenha sido utilizado uma quantidade maior de catalisador (16 mg ao invés de 10 mg), as perdas durante o processo de separação possibilitaram que fossem realizados apenas três ciclos de ensaios. O ensaio foi

realizado em apenas uma etapa, ou seja, uma única medida de UV-vis foi feita ao final de 150 min de irradiação em reator com luz visível .

[Conforme a figura 30, o catalisador mostrou boa eficiência ao longo do ciclo, mesmo que uma pequena redução de eficiência tenha sido observada a medida que ele era reutilizado. Isso demonstra uma consistência na eficiência do catalisador ao longo dos ciclos.

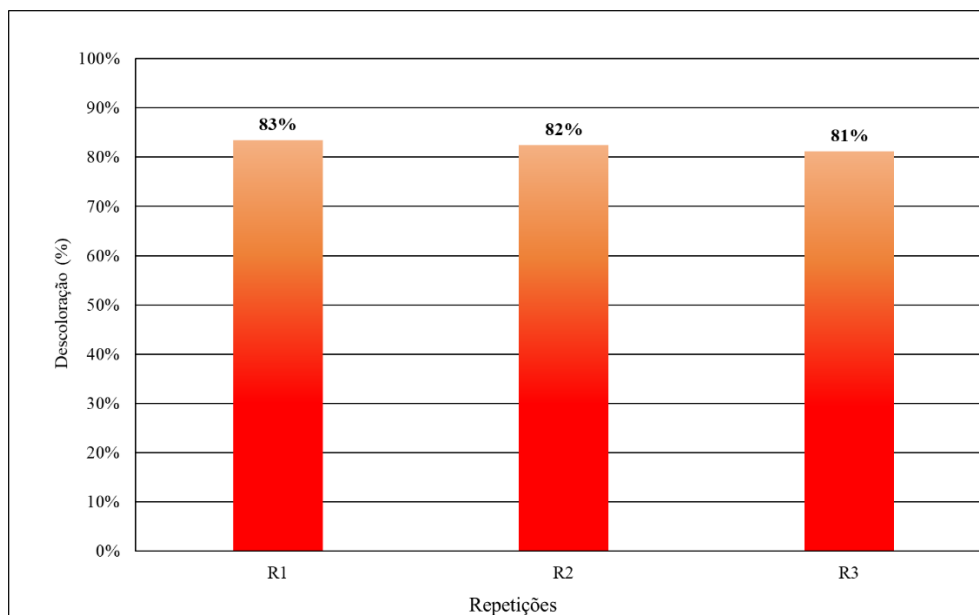


Figura 30: Avaliação da eficiência do fotocatalisador ao longo de três ciclos de reuso: resultados mostram manutenção de alta eficiência na descoloração da Rodamina B (83%, 82% e 81% para os ciclos 1, 2 e 3, respectivamente).

6. CONCLUSÃO.

O presente estudo atingiu com sucesso o objetivo de desenvolver e avaliar um material fotocatalítico baseado na heterojunção entre o MOF MIL-125 e o Nitreto de Carbono Grafítico ($g-C_3N_4$), com foco na aplicação para a degradação de poluentes orgânicos em matrizes aquáticas, com o uso da luz solar como principal fonte de radiação. Ao longo do trabalho, foram sintetizadas amostras puras de MIL-125 e $g-C_3N_4$, além de compósitos com diferentes percentuais de MIL-125 (5%, 10%, 20% e 50%) sobre o $g-C_3N_4$, denominados F5, F10, F20 e F50, respectivamente. Dentre eles, o compósito F50 apresentou o melhor desempenho, com uma eficiência de descoloração de 97% do corante RhB sob luz solar após 120 minutos de irradiação, um aumento expressivo em relação ao MIL-125 puro (75%) e ao $g-C_3N_4$ (84%).

Esses resultados destacam a sinergia entre os dois materiais, onde o $g\text{-C}_3\text{N}_4$, com seu menor *band gap*, ampliou a absorção para a região do visível, enquanto o MIL-125 contribuiu com a estrutura altamente porosa, aumentou a quantidade de sítios ativos disponíveis para a fotocatalise. Além da eficiência sob luz solar, o compósito F50 apresentou descoloração de 96% em reator de luz visível após 210 minutos, o que reforça sua versatilidade em diferentes condições de irradiação. O desempenho superior sob luz solar pode ser explicado pela presença de radiação UV, que contribui adicionalmente para a excitação dos elétrons do MIL-125, enquanto no reator de luz visível, a ausência dessa radiação limita parcialmente a eficiência. A influência do pH no processo de fotocatalise foi também um fator determinante no desempenho do compósito. O estudo mostrou que o F50 atinge máxima eficiência em condições ácidas, com uma descoloração de 96% em pH 4. À medida que o pH aumentava, a eficiência caía, atingindo apenas 15% em pH 10. Para aplicações práticas, a utilização do pH natural da solução (aproximadamente 5,6) foi identificada como uma escolha estratégica, pois garante uma boa eficiência fotocatalítica (91%) sem a necessidade de ajustes adicionais no pH, o que reduz a complexidade e os custos operacionais do processo. Do ponto de vista cinético, a reação fotocatalítica do compósito F50 foi melhor descrita pelo modelo de pseudo-primeira ordem, com uma constante cinética de $14,9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e R^2 de 0,9559, o que indica que a etapa de degradação foi controlada pela reação na superfície do catalisador, em vez da adsorção contínua de novos reagentes. Esse comportamento é típico de materiais com baixa capacidade de adsorção, como evidenciado pelas curvas de adsorção de RhB, como foi o caso do F50 que não apresenta uma alta afinidade adsorptiva pelo corante. No entanto, essa limitação foi compensada pela alta eficiência fotocatalítica do material. Outro aspecto relevante foi a avaliação da reutilização do compósito F50. O material foi testado em três ciclos consecutivos de fotocatalise, mantendo uma eficiência de descoloração acima de 80% após 150 minutos de irradiação em todos os ciclos. Embora tenha havido uma ligeira diminuição na eficiência após cada ciclo, o F50 apresenta boa estabilidade e consistência no desempenho, o que é fundamental para sua aplicabilidade prática em processos contínuos de tratamento de água. Este resultado é particularmente relevante quando se considera estudo de viabilidade econômica de sua aplicação em larga escala, já que a reutilização eficiente do material pode reduzir custos operacionais, minimiza a necessidade de reposição frequente do catalisador. Os testes realizados com “scavengers” revelaram que os elétrons livres gerados na superfície do F50 foram os principais responsáveis pelo processo de degradação do corante, com o radical hidroxila ($\text{OH}\cdot$) desempenhando um papel secundário. A captura de elétrons pela adição de

iodeto de potássio inibiu quase completamente a descoloração da RhB, sugerindo que as reações de redução são predominantes no mecanismo de ação do compósito. Este achado é consistente com a literatura sobre fotocatalise com materiais baseados em heterojunções, que também descreve a importância da separação eficiente de pares elétron-buraco para a melhoria da atividade catalítica. Em conclusão, o compósito MIL-125/g-C₃N₄, na proporção F50, apresentou bom desempenho como fotocatalisador sob luz solar, que combina alta eficiência na descoloração de contaminantes orgânicos, boa capacidade de reutilização e cinética de reação favorável. Esses resultados sugerem também que o F50 tem grande potencial para ser utilizado em processos de descontaminação de águas em larga escala, oferecendo uma solução econômica e ambientalmente sustentável para o tratamento de efluentes. No entanto, mais investigações são necessárias para otimizar sua aplicabilidade em condições reais e para expandir seu uso em outras áreas da fotocatalise.

7. PERSPECTIVAS

- **Estudos de toxicidade no material degradado:** Essa avaliação nas soluções após a fotocatalise é importante para garantir que não sejam gerados compostos secundários mais perigosos do que os poluentes originais. Isso está relacionado a geração de produtos químicos menos perigosos, que busca garantir que as soluções geradas não causem efeitos adversos ao meio ambiente ou à saúde humana.
- **Ensaio de TOC (Carbono Orgânico Total):** Medir o carbono orgânico total remanescente após a fotocatalise permitirá avaliar o grau de mineralização obtido, ou seja, quanto dos poluentes foram convertidos em dióxido de carbono e garante uma degradação completa. O que estaria alinhado com o princípio de design para degradação, uma vez que o objetivo é garantir que os poluentes sejam totalmente degradados, minimizando o acúmulo de produtos indesejados no ambiente.
- **Identificação de Produtos Intermediários:** Através de ensaios de Cromatografia Líquida Acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS), será possível identificar e quantificar os produtos intermediários formados durante a degradação. Isso é importante

para garantir que o processo fotocatalítico não gere subprodutos perigosos e assegurar que os poluentes sejam adequadamente transformados em compostos inofensivos.

- **Avaliar os parâmetros de síntese:** Otimizar variáveis como temperatura, tempo de reação e proporção dos precursores pode melhorar a eficiência e a reprodutibilidade dos compósitos.
- **Aplicações em diferentes contextos de tratamento de água:** Expandir os ensaios de aplicação para efluentes, além de poluentes emergentes, como produtos farmacêuticos, pesticidas e microplásticos, permitirá avaliar a versatilidade do fotocatalisador em condições reais. Este é um passo importante do ponto de vista da prevenção de poluição e da eficiência energética, uma vez que o uso de luz solar em ambientes naturais pode reduzir a necessidade de fontes de energia adicionais para purificação de água.
- **Ensaio e avaliações para substituir DMF e/ou Metanol por reagentes mais verdes:** A busca por solventes mais seguros e sustentáveis, como a substituição do DMF e do metanol por água ou etanol. Isso reduziria o impacto ambiental e os riscos associados ao uso de solventes tóxicos e voláteis.
- **Avaliação da síntese do MIL-125 assistida por micro-ondas:** A utilização de micro-ondas na síntese do MIL-125 pode resultar em uma redução significativa no tempo de reação e no consumo de energia. Esse método também pode melhorar a uniformidade dos materiais, aumentando a eficiência do processo de síntese.
- **Avaliação do processo de Reuso:** Recomenda-se que estudos futuros explorem a melhoria no processo de separação e recuperação dos catalisadores, visto que houve perda de massa significativa durante o reuso. Essa perda compromete a eficiência e a viabilidade econômica a longo prazo. Soluções como técnicas aprimoradas de filtração ou imobilização do catalisador em matrizes sólidas devem ser investigadas para minimizar essas perdas e garantir maior durabilidade e eficiência em ciclos contínuos de fotocatalise.

8. TRATAMENTO DOS RESÍDUOS.

Embora o objetivo principal desse estudo tenha sido a proposta de uma solução alternativa para o tratamento de resíduos orgânicos em água, é igualmente relevante considerar o impacto ambiental dos resíduos gerados ao longo dos ensaios laboratoriais. Durante a preparação dos materiais fotocatalíticos e a realização dos testes, diversos resíduos foram produzidos, o que demandou um gerenciamento adequado para minimizar o impacto ambiental em conformidade com os princípios da Química Verde.(12) A prevenção de resíduos (Princípio 1) e a eficiência atômica (Princípio 2) são fundamentais para assegurar que o processo experimental seja sustentável. Durante o trabalho foram gerados ao todo, 5 gramas de resíduo sólido (mistura dos diversos catalisadores), 4 Litros de solução de RhB, e 2 Litros de Solução mistura Etanol, Metanol e DMF. O total de resíduos gerados foi de 6 litros 5 gramas de resíduos sólidos. A alternativa encontrada para tratar a solução de RhB foi passar toda a solução pelo processo de fotocatalise, utilizando o catalisador sólido disponível. (5 gramas). A figura 32 mostra a embalagem com o catalisador e um Becker com a RhB antes da fotocatalise e em seguida dentro do reator caixa durante o processo fotocatalítico. Foi utilizado 1 grama de catalisador para cada 200 ml de RhB residual, que após pesado e medido o volume foram submetidos ao ultrassom por 10 minutos e uma hora em câmara escura e em seguida, submetidos a luz visível no reator-caixa por 24 horas. A figura 31 mostra o aspecto de descoloração do resíduo após as 24 horas. Após esse procedimento o material foi enviado para descarte apropriado.

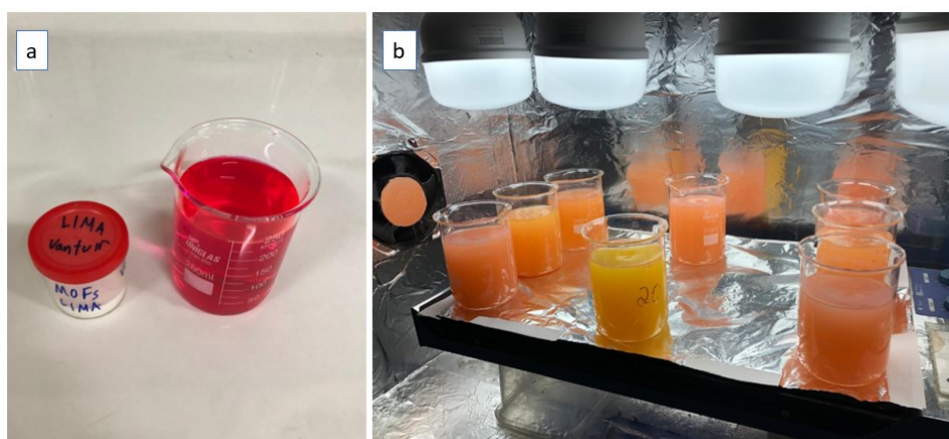


Figura 31: Embalagem com o fotocatalisador rejeito e um Becker (com RhB rejeito) (a). antes da fotocatalise e em seguida as amostras em processo de fotocatalise no reator caixa (b).



Figura 32: Aparência de uma das bateladas de fotocatalise do resíduo de RhB após 24.

Não foi encontrado alternativa viável para separar ou tratar a solução contendo DMF e portanto, ela foi acondicionada de maneira adequada para ser enviada a empresas especializadas em tratamento de resíduos dessa natureza.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. Assembly, *Report of the Secretary-General on the Work of the Organization*. (United Nations Publications, 2005).
2. J. Romero, MUDANÇA DO CLIMA **1**, (2023).
3. S. Desbureaux *et al.*, Mapping global hotspots and trends of water quality (1992–2010): a data driven approach. **17**, 114048 (2022).
4. R. Damania, S. Desbureaux, A.-S. Rodella, J. Russ, E. Zaveri, *Quality unknown: the invisible water crisis*. (World Bank Publications, 2019).
5. D. B. Miklos *et al.*, Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. **139**, 118-131 (2018).
6. S. N. Ahmed, W. J. N. Haider, Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **29**, 342001 (2018).
7. P. R. Rout, T. C. Zhang, P. Bhunia, R. Y. J. S. o. t. T. E. Surampalli, Treatment technologies for emerging contaminants in wastewater treatment plants: A review. **753**, 141990 (2021).
8. K. E. O'Shea, D. D. J. T. J. o. P. C. L. Dionysiou. (ACS Publications, 2012), vol. 3, pp. 2112-2113.
9. W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin, The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. (1987).
10. J.-M. Herrmann, C. Guillard, P. J. C. T. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. **17**, 7-20 (1993).
11. Y. Li, M. Zhou, B. Cheng, Y. J. J. o. M. S. Shao, Technology, Recent advances in g-C₃N₄-based heterojunction photocatalysts. **56**, 1-17 (2020).
12. U. E. E. P. Agency, 12 Principles of Green Chemistry Bookmark. 1 (2024).
13. N. UNIDAS., Transformando nosso mundo: a agenda 2030 para o desenvolvimento sustentável. (2015).
14. M. Fioreze, E. P. dos Santos, N. J. R. E. e. G. Schmachtenberg, Educação e Tecnologia Ambiental, Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. 79-91 (2014).
15. O. Legrini, E. Oliveros, A. J. C. r. Braun, Photochemical processes for water treatment. **93**, 671-698 (1993).

16. B. Huang *et al.*, Recent advances in single-atom catalysts for advanced oxidation processes in water purification. **412**, 125253 (2021).
17. N. Serpone, A. V. J. I. j. o. p. Emeline, Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis. **4**, 91-131 (2002).
18. Y. J. C. E. J. Deng, Developing a Langmuir-type excitation equilibrium equation to describe the effect of light intensity on the kinetics of the photocatalytic oxidation. **337**, 220-227 (2018).
19. A. B. Djurišić, Y. He, A. J. A. M. Ng, Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. **8**, (2020).
20. D. Lu *et al.*, Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme g-C₃N₄/Ag/MoS₂ ternary photocatalysts for organic pollutant degradation and production of hydrogen. **5**, 1436-1445 (2017).
21. I. A. d. Sousa Filho, Busca por fotocatalisadores ativos no visível: estudo dos sistemas SrSnO₃: N e SrSnO₃/g-C₃N₄. (2021).
22. S. Gholizadeh Khasevani, M. R. J. R. o. C. I. Gholami, Evaluation of the reaction mechanism for photocatalytic degradation of organic pollutants with MIL-88A/BiOI structure under visible light irradiation. **45**, 1341-1356 (2019).
23. Q. Liang *et al.*, Zinc phthalocyanine coupled with UiO-66 (NH₂) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis. **690**, 123-130 (2017).
24. X. Zhao *et al.*, One-step fabrication of carbon decorated Co₃O₄/BiVO₄ pn heterostructure for enhanced visible-light photocatalytic properties. **706**, 440-447 (2018).
25. J. M. Webb, W. H. J. T. Hansen, A. Pharmacology, Studies of the metabolism of rhodamine B. **3**, 86-95 (1961).
26. M. R. Secco, Descoloração de solução aquosa contendo Rodamina B via processos oxidativos (UV, H₂O₂, H₂O₂/UV, Fenton e Foto-Fenton). (2015).
27. A. S. B. d. Castro, Termodinâmica de partição dos corantes rodamina B e rodamina 6G em sistemas aquosos bifásicos. (2017).
28. S. Cao, J. J. T. j. o. p. c. l. Yu, g-C₃N₄-based photocatalysts for hydrogen generation. **5**, 2101-2107 (2014).
29. M. Inagaki, T. Tsumura, T. Kinumoto, M. J. C. Toyoda, Graphitic carbon nitrides (g-C₃N₄) with comparative discussion to carbon materials. **141**, 580-607 (2019).

30. M. Wu *et al.*, Novel carbon and defects co-modified g-C₃N₄ for highly efficient photocatalytic degradation of bisphenol A under visible light. **384**, 121323 (2020).
31. K. Maeda, D. An, R. Kuriki, D. Lu, O. J. B. J. o. O. C. Ishitani, Graphitic carbon nitride prepared from urea as a photocatalyst for visible-light carbon dioxide reduction with the aid of a mononuclear ruthenium (II) complex. **14**, 1806-1812 (2018).
32. Y. Shiraishi *et al.*, Effects of surface defects on photocatalytic H₂O₂ production by mesoporous graphitic carbon nitride under visible light irradiation. **5**, 3058-3066 (2015).
33. J. Yuan *et al.*, Positioning cyanamide defects in g-C₃N₄: engineering energy levels and active sites for superior photocatalytic hydrogen evolution. **237**, 24-31 (2018).
34. P. R. B. Brazão *et al.*, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MOFs UTILIZANDO ÁCIDO 1, 4-BENZENODICARBOXÍLICO E ZINCO: NOVA ROTA VERDE HIDROTÉRMICA. **3**, 1-10 (2020).
35. S. R. Batten *et al.*, Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **85**, 1715-1724 (2013).
36. Y. Sun, H.-C. J. S. Zhou, t. o. a. materials, Recent progress in the synthesis of metal–organic frameworks. **16**, 054202 (2015).
37. R. C. Frem *et al.*, MOFs (metal-organic frameworks): uma fascinante classe de materiais inorgânicos porosos. **41**, 1178-1191 (2018).
38. S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. Charmant, A. G. Orpen, I. D. J. S. Williams, A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA) ₂ (H₂O) ₃] n. **283**, 1148-1150 (1999).
39. M. Kandiah *et al.*, Synthesis and stability of tagged UiO-66 Zr-MOFs. **22**, 6632-6640 (2010).
40. M. Ding, X. Cai, H.-L. J. C. S. Jiang, Improving MOF stability: approaches and applications. **10**, 10209-10230 (2019).
41. J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. J. C. S. R. Zhou, Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. **38**, 1477-1504 (2009).
42. A. D. Ebner, J. A. J. S. S. Ritter, Technology, State-of-the-art adsorption and membrane separation processes for carbon dioxide production from carbon dioxide emitting industries. **44**, 1273-1421 (2009).
43. F. Y. Yi, D. Chen, M. K. Wu, L. Han, H. L. J. C. Jiang, Chemical sensors based on metal–organic frameworks. **81**, 675-690 (2016).

44. S. Wang, G. Yan, X. Kang, Z. Li, X. J. I. J. o. H. E. Zhuang, Bio-metal organic framework functionalized nanofibers as efficient proton-conducting for proton exchange membrane. **87**, 1347-1355 (2024).
45. A. C. McKinlay *et al.*, BioMOFs: metal–organic frameworks for biological and medical applications. **49**, 6260-6266 (2010).
46. H. Ramezanalizadeh, F. J. J. o. C. P. Manteghi, Synthesis of a novel MOF/CuWO₄ heterostructure for efficient photocatalytic degradation and removal of water pollutants. **172**, 2655-2666 (2018).
47. Y. Liu *et al.*, Metal or metal-containing nanoparticle@ MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst. **388**, 63-78 (2019).
48. D. Wang, M. Wang, Z. J. A. C. Li, Fe-based metal–organic frameworks for highly selective photocatalytic benzene hydroxylation to phenol. **5**, 6852-6857 (2015).
49. J.-J. Du *et al.*, New photocatalysts based on MIL-53 metal–organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. **190**, 945-951 (2011).
50. F. Xamena, A. Corma, H. J. J. P. C. C. Garcia, Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors. **111**, 80-85 (2007).
51. P. George, N. R. Dhabarde, P. J. M. L. Chowdhury, Rapid synthesis of titanium based metal organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis. **186**, 151-154 (2017).
52. M. Dan-Hardi *et al.*, A new photoactive crystalline highly porous titanium (IV) dicarboxylate. **131**, 10857-10859 (2009).
53. N. S. A. Mubarak, K. Foo, R. Schneider, R. M. Abdelhameed, S. J. J. o. E. C. E. Sabar, The chemistry of MIL-125 based materials: Structure, synthesis, modification strategies and photocatalytic applications. **10**, 106883 (2022).
54. Y. Fu *et al.*, Enhanced photocatalytic CO₂ reduction over Co-doped NH₂-MIL-125 (Ti) under visible light. **7**, 42819-42825 (2017).
55. Y. Qian, F. Zhang, H. J. A. F. M. Pang, A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: synthesis and applications. **31**, 2104231 (2021).
56. N. H. Suhaimi, Y. F. Yeong, T. L. Chew, M. A. Bustam, N. Jusoh, in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. (IOP Publishing, 2020), vol. 736, pp. 052018.

57. R. R. Ikreedeegh, S. Tasleem, M. A. J. A. a. S. Hossen, Facile Fabrication of 2d/2d G-C₃n₄/Nh₂-Mil-125 (Ti) Mof Nanocomposite with Z-Scheme Heterojunction for Efficient Photocatalytic H₂ Production and Co₂ Reduction Under Visible Light.
58. D.-z. Li *et al.*, Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: Status and challenges. **36**, 468-496 (2021).
59. Z. Hu, Y. Peng, Z. Kang, Y. Qian, D. J. I. c. Zhao, A modulated hydrothermal (MHT) approach for the facile synthesis of UiO-66-type MOFs. **54**, 4862-4868 (2015).
60. C. Xu *et al.*, Turning on visible-light photocatalytic C–H oxidation over metal–organic frameworks by introducing metal-to-cluster charge transfer. **141**, 19110-19117 (2019).
61. Z. W. Jiang *et al.*, Controllable synthesis of porphyrin-based 2D lanthanide metal–organic frameworks with thickness-and metal-node-dependent photocatalytic performance. **132**, 3326-3332 (2020).
62. P. V. Hlophe, L. N. J. R. a. Dlamini, Synthesis of a semi-conductor-like MOF with black phosphorous as a composite for visible light-driven photocatalysis. **9**, 37321-37330 (2019).
63. R. Zhang, G. Li, Y. J. P. Zhang, P. Sciences, Photochemical synthesis of CdS-MIL-125 (Ti) with enhanced visible light photocatalytic performance for the selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde. **16**, 996-1002 (2017).
64. Q. Huang, Y. Hu, Y. Pei, J. Zhang, M. J. A. C. B. E. Fu, In situ synthesis of TiO₂@NH₂-MIL-125 composites for use in combined adsorption and photocatalytic degradation of formaldehyde. **259**, 118106 (2019).
65. M. J. Khosravi, S. M. Hosseini, V. J. J. o. E. C. E. Vatanpour, Polyamidoamine dendrimers-Mil-125 (Ti) MOF embedded polyethersulfone membrane for enhanced removal of heavy metal, antibiotic and dye from water. **10**, 108644 (2022).
66. V. Muelas-Ramos, C. Belver, J. Rodriguez, J. J. S. Bedia, P. Technology, Synthesis of noble metal-decorated NH₂-MIL-125 titanium MOF for the photocatalytic degradation of acetaminophen under solar irradiation. **272**, 118896 (2021).
67. X. Wang *et al.*, High performance proton exchange membranes with double proton conduction pathways by introducing MOF impregnated with protic ionic liquid into SPEEK. **346**, 112314 (2022).
68. R. M. Abdelhameed, M. Abu-Elghait, M. J. J. o. E. C. E. El-Shahat, Hybrid three MOFs composites (ZIF-67@ ZIF-8@ MIL-125-NH₂): enhancement the biological and visible-light photocatalytic activity. **8**, 104107 (2020).

69. H. Xiao *et al.*, Zn-free MOFs like MIL-53 (Al) and MIL-125 (Ti) for the preparation of defect-rich, ultrafine ZnO nanosheets with high photocatalytic performance. **244**, 719-731 (2019).
70. N. C. Sánchez, J. L. Guzmán-Mar, L. Hinojosa-Reyes, G. T. Palomino, C. P. J. C. Cabello, Carbon composite membrane derived from MIL-125-NH₂ MOF for the enhanced extraction of emerging pollutants. **231**, 510-517 (2019).
71. D. R. Paul, R. Sharma, S. Nehra, A. J. R. a. Sharma, Effect of calcination temperature, pH and catalyst loading on photodegradation efficiency of urea derived graphitic carbon nitride towards methylene blue dye solution. **9**, 15381-15391 (2019).
72. P. R. Jubu *et al.*, Considerations about the determination of optical bandgap from diffuse reflectance spectroscopy using the Tauc plot. 1-11 (2024).
73. H. Wang *et al.*, Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal. **174**, 445-454 (2015).
74. H. Astaraki, S. Masoudpanah, S. J. J. o. M. R. Alamolhoda, Technology, Effects of ethylene glycol contents on phase formation, magnetic properties and photocatalytic activity of CuFe₂O₄/Cu₂O/Cu nanocomposite powders synthesized by solvothermal method. **14**, 229-241 (2021).
75. M. Salimi *et al.*, Photocatalytic degradation of cefixime with MIL-125 (Ti)-mixed linker decorated by g-C₃N₄ under solar driven light irradiation. **582**, 123874 (2019).
76. C. Petit, T. J. J. A. M. Bandoz, MOF-graphite oxide composites: combining the uniqueness of graphene layers and metal-organic frameworks. **21**, 4753-4757 (2009).
77. R. R. Ikreedeeh, S. Tasleem, M. A. J. F. Hossen, Facile fabrication of binary g-C₃N₄/NH₂-MIL-125 (Ti) MOF nanocomposite with Z-scheme heterojunction for efficient photocatalytic H₂ production and CO₂ reduction under visible light. **360**, 130561 (2024).
78. N. J. Castellanos, Z. Martinez Rojas, H. A. Camargo, S. Biswas, G. J. T. M. C. Granados-Oliveros, Congo red decomposition by photocatalytic formation of hydroxyl radicals (\cdot OH) using titanium metal-organic frameworks. **44**, 77-87 (2019).
79. J. Wang, J. Huang, H. Xie, A. J. I. J. o. H. E. Qu, Synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ with enhanced photocatalytic activity for H₂ evolution by a simple method. **39**, 6354-6363 (2014).
80. Y. Fu *et al.*, Fabrication of wide-spectra-responsive NA/NH₂-MIL-125 (Ti) with boosted activity for Cr (VI) reduction and antibacterial effects. **452**, 139417 (2023).

81. S.-N. Kim, J. Kim, H.-Y. Kim, H.-Y. Cho, W.-S. J. C. t. Ahn, Adsorption/catalytic properties of MIL-125 and NH₂-MIL-125. **204**, 85-93 (2013).
82. X. Li *et al.*, Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine. **94**, 387-392 (2009).
83. L. Yang *et al.*, Synthesis of high-crystallinity MIL-125 with outstanding xylene isomer separation performance. **42**, 2313-2321 (2021).
84. W. Li, Q. Chen, Q. J. J. o. M. S. Zhong, One-pot fabrication of mesoporous g-C₃N₄/NiS co-catalyst counter electrodes for quantum-dot-sensitized solar cells. **55**, 10712-10724 (2020).
85. B. Zielińska, J. Grzechulska, R. J. Kaleńczuk, A. W. J. A. C. B. E. Morawski, The pH influence on photocatalytic decomposition of organic dyes over A11 and P25 titanium dioxide. **45**, 293-300 (2003).
86. D. F. J. F. i. c. Ollis, Kinetics of photocatalyzed reactions: five lessons learned. **6**, 378 (2018).
87. N. K. Jafarzadeh, S. Sharifnia, S. N. Hosseini, F. J. K. J. o. C. E. Rahimpour, Statistical optimization of process conditions for photocatalytic degradation of phenol with immobilization of nano TiO₂ on perlite granules. **28**, 531-538 (2011).
88. C. Wei *et al.*, MOF-derived mesoporous gC₃N₄/TiO₂ heterojunction with enhanced photocatalytic activity. **151**, 1961-1975 (2021).

10. APÊNDICE

Apêndice A- Curva analítica para determinação da concentração de RhB depois dos ensaios de fotocatalises.

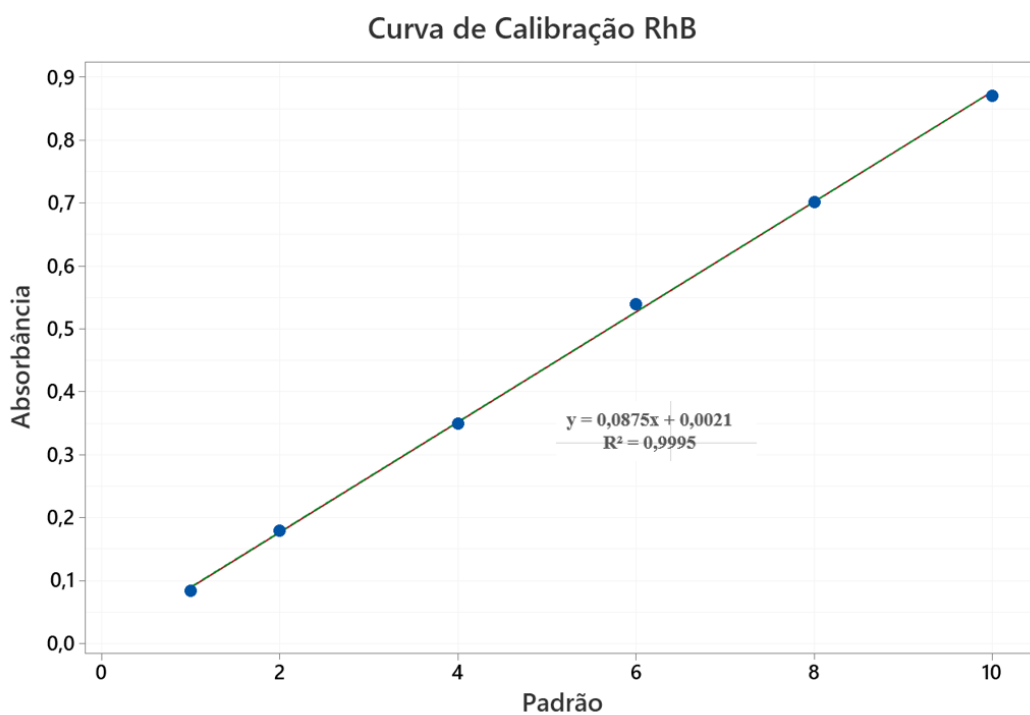


Figura 33: Curva de calibração para determinação da concentração da RhB após medição no UV-Vis.

11. ANEXOS

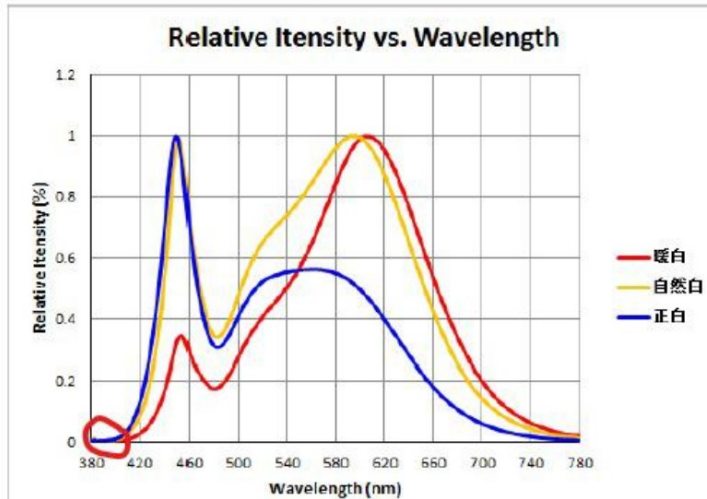


深圳市兆驰节能照明有限公司
Shenzhen MTC Lighting Co., Ltd

Technical Data Sheet

Part Number: MTR-281CXM-AAH 0.8-1.2W TOP LED, Working Current @ IF = 60mA

Spectrum Distribution (IF = 60 mA, Ts = 25 °C) 光谱分布图



Anexo -01 : Espectro de Distribuição Relativa de Intensidade do LED BMTc (Modelo MTR-281CXM-AAH) Utilizado na Lâmpada Tachibra T KL 50W, 4000 Lúmens, 220V

**DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE Mestrado OU
TESE DE DOUTORADO**

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico 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, 09 de janeiro de 2025

Assinatura do/a discente:



Programa: Pós Graduação em Química

Nome completo: Vantuir Damasio de Almeida

Título do Trabalho: ESTUDO DO MOF MIL-125 EM HETEROJUNÇÃO COM NITRETO DE CARBONO GRAFÍTICO PARA USO EM FOTOCATÁLISE NO ESPECTRO DA LUZ VISÍVEL

Nível: (X) Mestrado () Doutorado

Orientadora: Dra. Ingrid Távova Weber