UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

BRUNO MANDUCA

Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatálise heterogênea

Versão corrigida da Dissertação defendida conforme resolução CoPGr 5890
O Original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
06/09/2018

BRUNO MANDUCA

Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatálise heterogênea

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências (Química)

Orientador: Prof. Dr. Renato Sanches Freire

São Paulo

2018

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletronico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação:
Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

M271s

Manduca, Bruno
Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatálise heterogênea / Bruno Manduca. - São Paulo, 2018.
78 p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Freire, Renato Sanches

1. Polímeros de coordenação. 2. Fotocatálise. 3. Fotodegradação. 4. Níquel. I. T. II. Freire, Renato Sanches, orientador.

Aos meus pais Ida e Edson e ao meu irmão Vinicius

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Renato Freire, por me aceitar como aluno, pela orientação, pelas sugestões valiosas e pela confiança. Muito obrigado!

Aos amigos do GQVA, pela amizade, pelo apoio, pelas risadas e pelas nossas conversas sobre todos os assuntos possíveis.

À Beatriz do Nascimento, por todo o auxílio, pela amizade e por resolver todos os problemas do laboratório!

À Carolina Torres, minha irmã intelectual, por toda a ajuda e suporte, pelas dicas, ideias e apontamentos, e pela amizade, que é muito especial.

Ao Thiago Hewer, por toda a assistência e pelas ótimas ideias.

Ao Instituto de Química e à Universidade de São Paulo

Ao CNPq, pela bolsa concedida, e às agências CAPES e FAPESP, pelo apoio financeiro.

Aos meus amigos Fabiana, Isabel, João, Letícia, Marina, Rafael, Ricardo e Tais, que, de perto ou de longe, participaram de todo esse processo.

Aos meus primos Juliana e Daniel, por me receberem tão bem quando cheguei a São Paulo, e Felipe e Andressa, por todos os momentos que passamos nessa cidade.

À toda minha família, que sempre me apoiou, torceu por mim e comemorou minhas conquistas. Ao meu avô João, minha tia Zi, meus tios Airton, Hamilton, Márcia e Renata, e aos meus primos André, Enzo e Murilo.

E por fim, aos meus pais Ida e Edson, e ao meu irmão Vinicius, que nunca mediram esforços para que eu chegasse aonde quisesse. Por sempre me apoiarem, me encorajarem, e me incentivarem a ir mais longe. Sem vocês, eu não estaria aqui. Muito obrigado!

“It’s the end of the world as we know it, and I feel fine.”

R.E.M

RESUMO

Manduca, B. **Síntese, caracterização e aplicação de polímeros de coordenação em fotocatálise heterogênea.** 2018. 79p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Este trabalho descreve a síntese e caracterização de polímeros de coordenação (PC) e sua aplicação como fotocatalisadores heterogêneos ativos sob a radiação visível, visando a degradação de compostos orgânicos em água.

Problemas ambientais têm ocupado posição de destaque na sociedade contemporânea. Dentre eles, o uso de combustíveis fósseis e a remoção de compostos poluentes do meio ambiente têm merecido especial atenção. Uma das alternativas mais indicadas como substituinte dos combustíveis fósseis é a energia solar, por ser limpa, renovável e presente em todo o planeta. O estudo de materiais fotoativos é essencial para aproveitar ao máximo essa fonte. A fotocatálise é um processo que utiliza a energia luminosa para realizar reações químicas. Os PC têm mostrado ótimos resultados na área. Esses são compostos poliméricos cujos monômeros são unidades de coordenação.

Neste trabalho foram sintetizados PC formados por diferentes metais de transição e ligantes orgânicos. Dentre eles destacam-se níquel e benzenodicarboxilato (Ni-BDC). Os materiais foram caracterizados por FTIR, DRX, adsorção-dessorção de N_2, DRS, TGA, MEV e ICP-OES. Os resultados sugerem a formação de PC inéditos, dotados de sítios de coordenação insaturados, com boa estabilidade térmica, porém com estabilidade em meio aquoso inferior. O ensaio de degradação fotocatalítica de corante evidencia que os materiais são fotoativos na luz visível, apesar da descoloração não ser completa. Este resultado é interessante, pois polímeros de coordenação de níquel ainda são pouco estudados como fotocatalisadores, e esse é um metal barato e abundante.

Palavras-chave: Polímeros de coordenação, fotocatálise, fotodegradação, níquel

ABSTRACT

Manduca, B. **Synthesis, characterization and application of coordination polymers in heterogeneous photocatalysis.** 79p. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This work describes the synthesis and characterization of coordination polymers (CP) and their application as heterogeneous photocatalysts, under visible radiation, in degradation of organic compounds in water.

Environmental issues have taken prominent position in contemporary society. Among them, fossil fuel usage and removal of hazardous compounds deserve special attention. One of the best alternatives to replace fossil fuels is the solar power, which is clean, renewable and ubiquitous throughout the planet. Research on photoactive materials is essential to improve this energy source use. Heterogeneous photocatalysis process uses light energy to induce chemical reactions. CP are exhibiting remarkable results in the field. These are polymeric compounds with coordination units as monomers.

In the present work, CP based on different transition metals and organic ligands were synthesized, such as nickel benzenedicarboxylate (Ni-BDC). The materials were characterized by FTIR, XRD, N_2 adsorption-desorption, DRS, TGA, SEM and ICP-OES. The results suggest the formation of novel CP, endowed with unsaturated metal sites and good thermal stability, however with low stability in aqueous medium. The photocatalytic dye degradation experiments indicate the materials are photoactive under visible light, although the discoloration was not complete. This is an interesting result, considering that the research on nickel coordination polymers as photocatalysts is still scarce.

Keywords: Coordination Polymers, photocatalysis, photodegradation, nickel

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor. Adaptado da Referência 26. 19

Figura 2: Potenciais de redução da BV e BC de semicondutores. Como exemplo, a figura mostra os potenciais necessários para a quebra da molécula de água.[18] 21

Figura 3: Estruturas de diferentes MOF. a) NiPc-MOF;[55] b) $[Pb_4(\mu_3\text{-}COO)(\mu_2\text{-}COO)_6(COO)(H_2O)_4]$;[56] c) NTU-9;[57] d) CuBDC.[58] 23

Figura 4: Mecanismo de fotoexcitação eletrônica em um polímero de coordenação. Adaptado da referência 30. 24

Figura 5: Ligantes orgânicos utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação 29

Figura 6: Estrutura molecular do ligante antraquinona Azul Brilhante de Remazol. . 33

Figura 7: Esquema do reator utilizado nos ensaios de fotocatálise. 34

Figura 8: Difratogramas dos produtos formados após tratamento solvotérmico dos nitratos de Co, Ni, Cu e Zn com os ligantes (a) BTC; (b) INA; (c) BDC e (d) melamina. 37

Figura 9: Espectro de refletância difusa obtidos dos sólidos sintetizados a partir de Co, Ni, Cu e Zn. (a) BTC; (b) INA; (c) BDC e (d) melamina 38

Figura 10: Ensaio de fotocatálise do material Cu-melamina com solução de ABR 200 mg L^{-1} em luz visível. Entre 90 e 135 min a fonte de radiação foi desligada. Entre 180 e 225 o O_2 parou de ser borbulhado. 39

Figura 11: Ensaio de fotocatálise do material Zn-melamina com solução de ABR 150 mg L^{-1} sob radiação UV. 40

Figura 12: Fotografia dos quatro PC de níquel sintetizados: Ni-BTC, Ni-BDC, Ni-INA e Ni-melamina. 41

Figura 13: Imagens de MEV dos PC de níquel a) Ni-BTC; b) Ni-INA; c) Ni-BDC; d) Ni-melamina. 42

Figura 14: Difratogramas dos PC de níquel (a) Ni-BTC; (b) Ni-INA; (c) Ni-BDC e (e) Ni-melamina. 43

Figura 15: Espectros de absorbância dos PC de níquel, obtidos através da análise de DRS dos sólidos em suporte de $BaSO_4$. 44

Figura 16: Espectros de absorção dos PC comparados ao de seus respectivos ligantes. 45

Figura 17: Gráfico de Tauc para o material Ni-melamina. 47

Figura 18: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K dos PC de níquel com diferentes ligantes. 49

Figura 19: Análise termogravimétrica dos PC sintetizados. em atmosfera de N_2 e fluxo de 50 mL min^{-1}. 53

Figura 20: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante BTC (a); Ni-BTC (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr. 55

Figura 21: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante INA (a); Ni-INA (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr. 57

Figura 22: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante BDC (a); Ni-BDC (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr. 58

Figura 23: Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato com o Ni^{2+}. 59

Figura 24: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante melamina antes (a) e depois do tratamento solvotérmico (b); Ni-melamina (c); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (d). Espectros obtidos em pastilha de KBr. 60

Figura 25: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-BTC frente a solução de ABR 30 mg L^{-1} sob radiação visível. 63

Figura 26: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-BDC frente a solução de ABR 30 mg L^{-1} sob radiação visível. 64

Figura 27: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-INA frente a solução de ABR 300 mg L^{-1} sob radiação visível..... 66

Figura 28: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-melamina frente a solução de ABR 300 mg L^{-1} sob radiação visível. 67

Figura 29: Espectro de FTIR dos PC de níquel antes (preto) e após (azul) o processo de fotocatálise. Em vermelho está representado o espectro do corante ABR. Espectros entre 1800 e 400 cm^{-1}. 71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: E_g calculadas para os PC de níquel. 48

Tabela 2: Resultados da análise de adsorção-dessorção de N_2 dos PC de níquel. . 50

Tabela 3: Proporção de níquel nos PC sintetizados. 54

Tabela 4: Diferenças entre os modos de vibração assimétrico e simétrico dos carboxilatos ($\Delta COO^- = \nu_{as} - \nu_s$) nos PC sintetizados e nos ligantes desprotonados em solução. 59

Tabela 5: Comparação entre as concentrações de Ni utilizadas na reação, e encontrada na água pós-fotocatálise. 68

Tabela 6: Classificação de ácidos e bases de acordo com sua dureza/moleza. Adaptada da referência.[93] 69

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 14
1.1. Energia Solar na Química Ambiental 15
1.2. Fotocatálise Heterogênea 17
1.3. Polímeros de Coordenação 21
1.4. Fotocatálise na Degradação de Poluentes 25
2. OBJETIVOS 28
2.1. Objetivos Específicos 28
3. PARTE EXPERIMENTAL 29
3.1. Reagentes 29
3.2. Sínteses dos Materiais 29
3.3. Caracterização 30
3.3.1. Difratometria de raios X (Método do pó) (DRX) 30
3.3.2. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) 30
3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 31
3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) 31
3.3.5. Análise de Área Superficial (Método de BET) 31
3.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA) 32
3.3.7. Determinação de Níquel por ICP-OES 33
3.4. Ensaios de Degradação 33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 35
4.1. Síntese dos Polímeros de Coordenação 35
4.2. Síntese dos Polímeros de Coordenação de Níquel 40
4.2.1. Caracterização 41
4.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura 41
4.2.1.2. Difratometria de raios X (Método do pó) 42
4.2.1.3. Espectroscopia de Refletância Difusa 43
4.2.1.4. Análise de Área Superficial 48
4.2.1.5. Análise Termogravimétrica 52
4.2.1.6. Espectrometria de Emissão Óptica 54
4.2.1.7. Espectroscopia de Infravermelho 54
4.3. Ensaios Fotocatalíticos 61
4.4. Análises de Estabilidade 67
4.4.1. Espectrometria de Emissão Óptica 67

4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho 70
5. CONCLUSÃO 72
5.1. Perspectivas 73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 75

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a questão ambiental se tornou uma das principais preocupações da sociedade, pois os danos causados ao meio ambiente estão no limiar de se tornarem irreparáveis. A sociedade tem demandado que esse problema seja abordado, e algumas atitudes começaram a ser tomadas.[1]

Após a revolução industrial, nos séculos XVIII e XIX, a demanda por energia cresceu exponencialmente. As máquinas a vapor da época funcionavam a carvão mineral, que era queimado ininterruptamente nos fornos das fábricas. Na segunda metade do século XIX o vapor e o carvão começaram a dar espaço para a eletricidade e o petróleo.[2] Desde então, as máquinas se modernizaram, mas as fontes de energia ainda são, predominantemente, as mesmas. A extração de combustíveis fósseis já causou a deterioração de diversos ecossistemas, além de gerar resíduos que contaminam o solo e a água. Seu refino e queima são a principal causa do aumento da poluição atmosférica e da concentração dos gases de efeito estufa.[1]

Atualmente, o aquecimento global e as consequentes mudanças climáticas são um dos tópicos mais abordados quando se discute problemas ambientais. No ano de 2015, a temperatura média do planeta ultrapassou a marca de 1 °C acima dos níveis pré-industriais. Os especialistas enfatizam que essa marca não deve ultrapassar 2 °C, pois significaria alcançar uma temperatura que a Terra não atinge há, pelo menos, cem mil anos.[3] A iminência desse evento está impelindo a sociedade a agir.

Em 2015, na 21ª Conferência das Partes, em Paris, foi adotado o Acordo de Paris,[4] que estabelece metas para que a média da temperatura global não exceda os 2 °C dos níveis pré-industriais. Ele foi assinado no dia 22 de abril de 2016, dia da Terra, por representantes de 175 países, dos 195 participantes. Nunca antes tantos

países haviam assinado um acordo no dia de sua abertura, mostrando que as nações entenderam a gravidade das mudanças climáticas.

No entanto, não há como diminuir a emissão de gases do efeito estufa sem uma mudança nas fontes de energia. É fundamental que novas matrizes energéticas, limpas e renováveis, substituam os combustíveis fósseis. Entre as possibilidades estão as energias eólica, solar, geotérmica, das ondas, entre outras.[5] Uma das melhores opções é, sem dúvida, a energia solar. Além de ser inesgotável e ter geração mínima de resíduo, ela é abundante e onipresente ao redor do globo. A estimativa é que 500 mil km^2 de painéis solares sejam suficientes para suprir toda a necessidade energética do mundo, ocupando uma área equivalente à da Espanha. Esses painéis podem ser divididos em todo o planeta em espaços não utilizados, como áreas desérticas, telhados, etc.[6] Essas vantagens fazem da energia solar uma das mais cotadas para substituir os combustíveis fósseis como principal fonte de energia.

1.1. Energia Solar na Química Ambiental

Outra vantagem da energia solar é a sua versatilidade.[5] Ela pode ser transformada em energia elétrica nos painéis fotovoltaicos, mas também pode ser transformada em energia térmica nos aquecedores solares, ou em energia química através da fotossíntese. Esse último processo consiste em utilizar a energia luminosa para promover reações químicas e produzir combustível.[7] Esse processo já existe na Terra há mais de dois bilhões de anos, mas até recentemente era exclusivo dos seres autotróficos. É através da fotossíntese que plantas e algas reduzem o dióxido de carbono (CO_2) a açúcares, que são usados posteriormente para a produção de energia.

Esse processo serve de inspiração para os cientistas que tentam desenvolver a fotossíntese artificial em laboratório. A ideia é utilizar a luz como fonte de energia para produzir combustível, ou para gerar espécies de maior valor agregado a partir de moléculas simples.[7,8] As plantas possuem estruturas proteicas complexas, chamadas fotossistemas,[9] que auxiliam na absorção de luz e transferência de elétrons, e sem elas a fotossíntese não ocorreria. Em laboratório, os pesquisadores tentam mimetizar esses sistemas através de materiais chamados de fotocatalisadores.[8,10–13]

Segundo a definição da IUPAC, fotocatalisadores são: “catalisadores capazes de promover, através de absorção de luz, transformação química das espécies reacionais. O estado excitado do fotocatalisador interage repetidamente com os reagentes formando intermediários de reação e se regenera após cada ciclo de interações”.[14] Ou seja, são materiais que sofrem excitação eletrônica quando absorvem luz, e esse estado excitado é capaz de reduzir ou oxidar os reagentes.

A fotocatálise, porém, é mais geral que a fotossíntese artificial. A IUPAC a define como: “mudança na taxa de uma reação química, ou a sua iniciação, sob a ação de radiação ultravioleta, visível, ou infravermelho na presença de uma substância – o fotocatalisador – que absorve luz e está envolvido na transformação química dos reagentes”.[14] Isto é, toda reação química promovida por um fotocatalisador.

Por utilizar luz como fonte de energia, a fotocatálise é uma excelente técnica para tornar os processos da indústria química mais verdes.[15] As oxidações seletivas de compostos orgânicos, por exemplo, são geralmente realizadas com uma quantidade estequiométrica de reagentes a base de metais tóxicos, como permanganatos e cromatos. As reduções são igualmente nocivas, empregando sulfetos, boro-hidretos, monóxido de carbono, entre outros. Com um fotocatalisador,

a mesma reação pode ser feita sem reagentes e subprodutos tóxicos, e frequentemente em menos etapas, gerando menos descartes.[16,17]

Não é apenas a fonte de energia que faz da fotocatálise uma técnica ambientalmente benéfica, as suas principais aplicações estão diretamente ligadas à química ambiental. A já citada fotossíntese artificial produz gás H_2, considerado o combustível do futuro, a partir da água.[18,19] Também possibilita a redução do CO_2 atmosférico, principal gás do efeito estufa, a combustíveis e compostos de maior valor agregado.[7,20]

Entretanto, a aplicação mais estudada para a fotocatálise é na degradação de contaminantes em diferentes matrizes. O poder oxidante dos fotocatalisadores é uma excelente ferramenta para decompor poluentes orgânicos. Em geral, os resultados são mais eficientes que os métodos tradicionais, principalmente para compostos de difícil degradação e contaminantes emergentes, como hormônios, antibióticos, agrotóxicos, etc.[21–23]

1.2. Fotocatálise Heterogênea

A fotocatálise pode ser classificada em dois grupos de acordo com a fase do catalisador. Quando este está na mesma fase que o substrato, geralmente em solução, o processo é denominado homogêneo;[24] quando estão em fases diferentes, na maioria das vezes catalisador sólido e substrato líquido ou gasoso, a fotocatálise é chamada de heterogênea.[10] A vantagem do processo homogêneo é que menos catalisador pode ser utilizado, uma vez que todo ele está disponível para interagir com o substrato, o que também implica em uma maior taxa de reação. A grande desvantagem é a difícil recuperação do catalisador do meio reacional, já que o mesmo encontra-se dissolvido.[25]

Para o catalisador heterogêneo a recuperação é mais simples, mas como somente os átomos da superfície podem participar da reação, muito do catalisador não contribui com o processo, pois se encontra no interior da partícula. A possibilidade de envenenamento também é uma desvantagem do fotocatalisador heterogêneo. Isso ocorre quando outras substâncias se ligam aos sítios ativos de forma permanente, impedindo o contato com os substratos.[26] Apesar disso, pela facilidade de manuseio, esse é o tipo de catalisador mais usado industrialmente.

Os fotocatalisadores heterogêneos são semicondutores. Isso significa que as energias de suas bandas de condução (BC) e valência (BV) estão separadas por uma diferença de energia chamada de *band gap* (E_g). As bandas de energia em sólidos são compostas pela combinação dos orbitais dos átomos que formam o material. Como o número de átomos é muito grande, e cada um contribui com um orbital molecular, eles acabam se sobrepondo, formando as bandas. A BV é formada pela combinação dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO), já a banda de condução advém dos orbitais desocupados de menor energia (LUMO). Quando as duas bandas se sobrepõem, o material é condutor, quando elas estão separadas por uma E_g relativamente baixa (até ≈5 eV) ele é um semicondutor. Se a separação é maior que isso ele é considerado um isolante.[11]

O mecanismo clássico de excitação eletrônica em um fotocatalisador heterogêneo pode ser descrito da seguinte forma: a luz incidente com energia igual ou maior que E_g é absorvida pelo elétron (e^-) da banda de valência do fotocatalisador, esse e^- sofre excitação e é promovido para a banda de condução. A BV adquire uma deficiência eletrônica, chamada de lacuna (h^+), que se comporta como uma carga positiva. Essas duas espécies, e^- e h^+, são denominados portadores de carga. Após sua formação, eles difundem pelo catalisador até chegar à superfície. Durante essa

fase, grande parte dos portadores se recombinam, liberando energia. Uma vez alcançada a superfície, os e^- podem ser transferidos para uma espécie aceptora (Oxid) que esteja ali adsorvida, e as h^+ podem retirar elétrons de espécies doadoras (Red). Dessa forma ocorre as reações de redução e oxidação em um processo fotocatalítico. O mecanismo pode ser visto na figura 1. Efeitos importantes a serem considerados são a taxa de recombinação e^-/h^+ e a área superficial, que pode influenciar uma vez que as reações ocorrem na interface.[11,26,27]

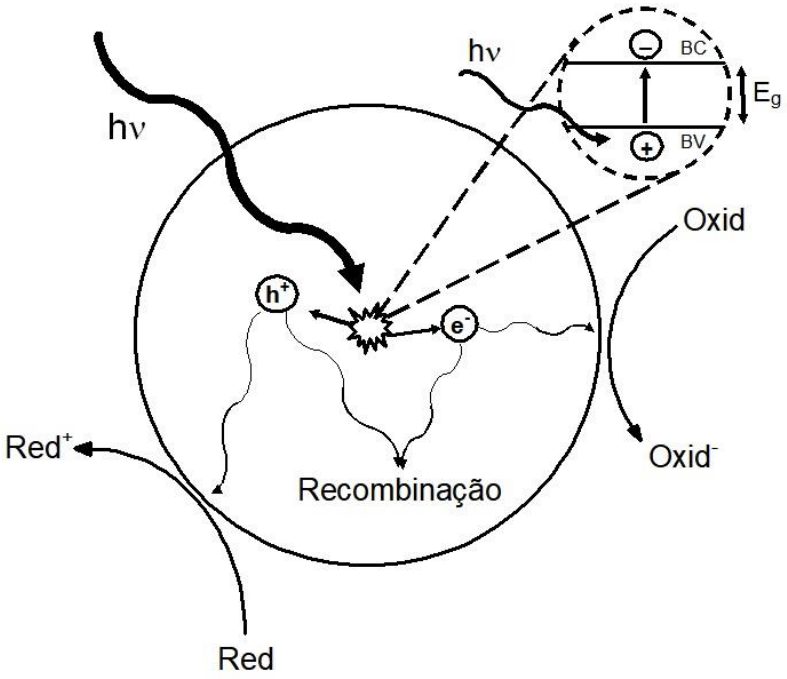

Figura 1: Mecanismo de fotoativação de um semicondutor. Adaptado da Referência 26.

Para que ocorra a fotocatálise é necessário que o e^- seja excitado da BV para a BC. Para isso, a luz incidente deve possuir uma energia igual ou maior que E_g. Materiais com E_g menores podem ser ativados por radiações menos energéticas, como luz visível ou infravermelho. Já materiais com E_g maiores devem receber radiação ultravioleta (UV) para que o e^- seja excitado para a banda de condução.[11,26,27]

A radiação UV representa apenas cerca de 5% do espectro solar na superfície da Terra, já a luz visível corresponde a cerca de 50%, e por isso fotocatalisadores ativos nela são desejáveis.[28]

Hoje, o fotocatalisador mais utilizado comercial, industrial e academicamente é o dióxido de titânio (TiO_2). Ele possui ótima estabilidade, baixa toxicidade e baixo custo. Sua principal desvantagem é o fato de ser ativo apenas sob radiação UV. A alta taxa de recombinação dos portadores de carga também é um revés de semicondutores inorgânicos em geral, pois diminui muito a sua eficiência.

Outra característica importante que deve ser analisada em um fotocatalisador são os potenciais de redução das bandas. O e^- só pode reduzir as espécies com potenciais de redução maiores que o dele, e a h^+ oxida substratos com potenciais menores. Os portadores de carga possuem potenciais diferentes em cada material. Um elétron excitado no CdS, por exemplo, será mais redutor que o e^- excitado no WO_3 (Figura 2), pois a BC do CdS tem potencial de redução mais negativo do que a do WO_3. Da mesma forma, uma h^+ será mais oxidante no ZrO_2 do que no TiO_2.[18,27]

Se os valores dos potenciais redox de uma reação de interesse estiverem entre os potenciais das BV e BC para um dado fotocatalisador (Figura 2), essas reações ocorrerão. Por exemplo, considerando a quebra da molécula de água, é possível notar que os elétrons fotoexcitados na BC do WO_3 não teriam potencial redutor suficiente para reduzir H^+ a H_2; da mesma forma, a lacuna na BV do CdSe não é capaz de oxidar H_2O a O_2. A fotólise da H_2O pode ser realizada, por exemplo, pelo ZrO_2, CdS e SiC. Assim, materiais com maiores E_g são capazes de promover uma maior diversidade de reações. Porém, é necessário o uso de radiações mais energéticas para a sua ativação.

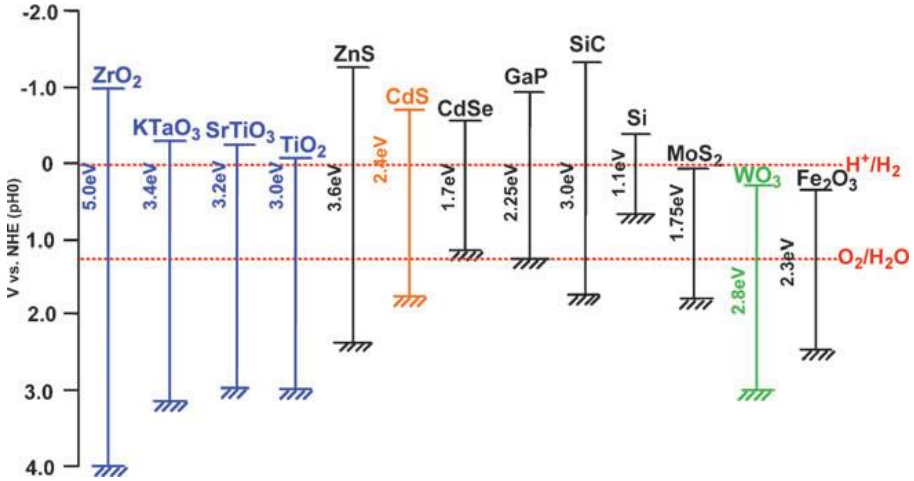

Figura 2: Potenciais de redução da BV e BC de semicondutores. Como exemplo, a figura mostra os potenciais necessários para a quebra da molécula de água.[18]

1.3. Polímeros de Coordenação

A grande maioria dos fotocatalisadores são materiais inorgânicos, como óxidos, sulfetos e selenetos. Porém, nos últimos anos, uma classe de compostos híbridos organometálicos vem atraindo atenção nesse campo de aplicação, os polímeros de coordenação (PC).[8,29,30] Esses materiais são polímeros cujos monômeros são unidades de coordenação organometálicas, que se repetem indefinidamente em uma, duas ou três dimensões. Essa definição engloba polímeros amorfos e até alguns considerados sais.[31]

A grande vantagem desse tipo de material é que suas propriedades podem ser mais facilmente moldadas. Os ligantes orgânicos podem ser escolhidos de forma a conferir ao PC as características desejadas, da mesma forma o centro metálico. Há também a possibilidade de alterar as propriedades através de reações pós-síntese, adicionando ou retirando grupos funcionais da parte orgânica.[8,32,33]

Dentro dos PC existe uma subclasse das chamadas redes de coordenação, essas são PC que se estendem por duas ou três dimensões, ou que se estendem em uma dimensão, desde que haja *cross-links* entre as estruturas. Dentro das redes de

coordenação há uma outra subclasse, as redes metalorgânicas (MOF), que são definidas como redes de coordenação que possuem potenciais espaços vazios em sua estrutura.[31] O crescimento exponencial nas pesquisas[34–43] com PC ocorrido nas duas últimas décadas se deve, principalmente, ao surgimento dessa última classe.

Os MOF são uma nova classe de materiais porosos, porém com características muito diferentes das zeólitas, da sílica e do carvão ativado.[44] A estrutura bem definida faz dos MOF equivalentes organometálicos das zeólitas (Figura 3), porém a parte orgânica confere a eles propriedades modeláveis, como já citado. Outra vantagem é que, para muitos desses materiais, a porosidade e área superficial são excepcionais. O recorde atual de maior área superficial específica para um material poroso é do MOF de cobre NU-110E, com 7140 m^2 g^{-1},[34] já os poros do MOF-177(Zn) compreendem 90% de seu volume.[35] Essas propriedades estimularam a pesquisa desses materiais nas mais diversas aplicações, fazendo desse campo um dos que mais cresceram desde a década de 1990.[45–54]

Uma das aplicações mais estudadas para os MOF é o armazenamento de gases. Esses materiais vêm demonstrando excelente capacidade de estocar hidrogênio (NOTT-103(Cu);[36] NU-100(Cu);[36] Ni(HBTC)(4,4′-bipy)·3DMF[37]), metano (HKUST-1(Cu); Ni-MOF-74),[38] e CO_2 (MIL-53(Al);[39] UiO-66(Zr)[40]). O diferencial do uso de MOF nesse campo é a viabilidade de criar materiais que tenham afinidade maior pelo gás desejado, com metais e grupos orgânicos adequados. Além disso, a dimensão dos poros pode ser planejada de acordo com o tamanho dos ligantes,[44] que é uma característica aproveitada não só nessa área, mas também em adsorventes (MIL-101(Cr)),[41] sensores ($Zn_2(oba)_2(bpy)$;[42] $[Cd(NDC)_{0.5}(PCA)]\cdot G_x$[43]) e *drug delivery* (MIL-53(Fe), MIL-101(Fe))[45].

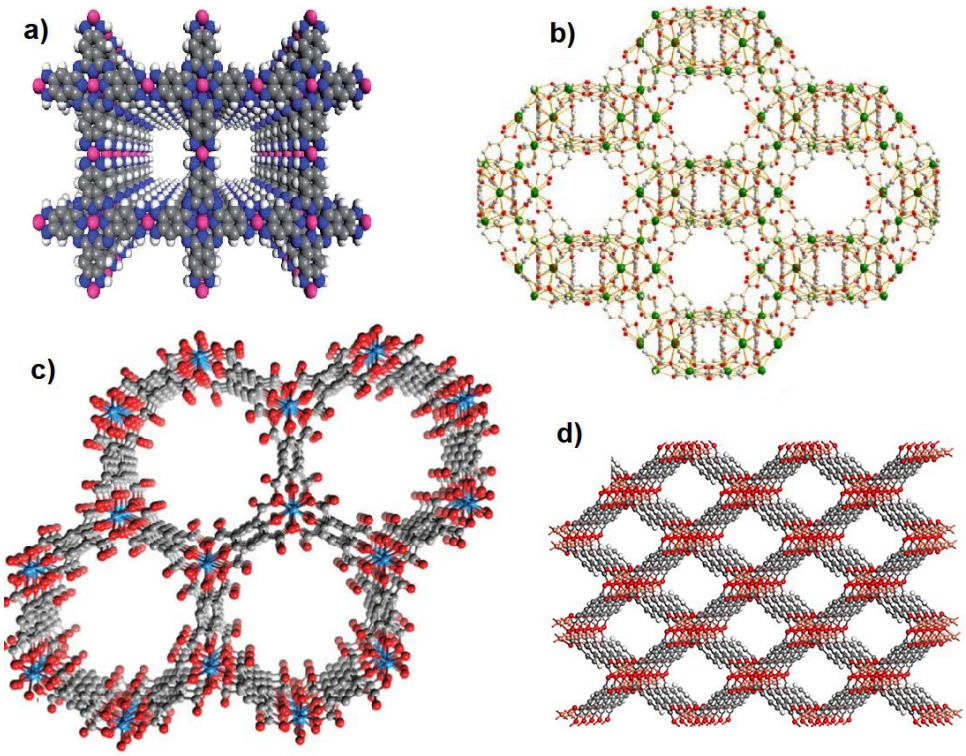

Figura 3: Estruturas de diferentes MOF. a) NiPc-MOF;[55] b) $[Pb_4(\mu_3\text{-}COO)(\mu_2\text{-}COO)_6(COO)(H_2O)_4]$;[56] c) NTU-9;[57] d) CuBDC.[58]

Como catalisadores, os MOF têm se mostrado muito versáteis. Eles podem exercer a função de suporte para nanopartículas e/ou complexos catalisadores,[46,59,60] mas também podem realizar a catálise diretamente. Para isso eles devem possuir sítios metálicos ativos, como os PIZA-3(Mn)[61] e Yb-RPF-5[62], ou grupos funcionais reativos, como o POST-1(Zn)[47], que catalisa transesterificações através de grupos piridil em seus ligantes orgânicos.

A aplicação dos PC como fotocatalisadores começou após Xamena e colaboradores[48] notarem características fotoquímicas e eletroquímicas semelhantes às de semicondutores em um MOF de zinco, conhecido com MOF-5. Percebendo que o composto sofria separação de cargas sob radiação UV, o grupo o testou na degradação de fenol em solução aquosa, obtendo bons resultados. Desde então, a área cresceu excepcionalmente. Os MOF mais utilizados como fotocatalisadores são

o NH_2-MIL-125(Ti)[13] e o NH_2-UiO-66(Zr)[49], mas MOF de diversos metais já mostraram atividade fotocatalítica.[63–66]

Embora ambos materiais, PC e semicondutores inorgânicos, sejam fotocatalisadores, os processos de geração do par elétron lacuna são estruturalmente diferentes. Apesar de propriedades semelhantes às de semicondutores, estudos mostram que a condutividade e a mobilidade dos portadores de carga são muito mais baixas em um PC do que em fotocatalisadores inorgânicos. Isso contradiz o modelo de bandas, no qual os pares e^-/h^+ possuem alta mobilidade e difundem pela partícula. De fato, nos PC as transições eletrônicas acontecem de forma localizada.[67]

O mecanismo começa pela absorção de luz pela parte orgânica do material. O ligante funciona como antena, absorvendo a luz. O elétron π do ligante é então excitado para orbitais d disponíveis do metal, a chamada transferência de carga ligante-metal (TCLM).[29] Dessa forma, o metal adquire um elétron excitado e é capaz de promover reduções, enquanto o ligante, deficiente em elétrons, pode oxidar outras espécies (Figura 4). Além desse, existem outros mecanismos de excitação, como transferência de carga metal ligante (TCML).[51] transferência entre ligantes[50] e excitação dentro do cluster inorgânico,[54] mas a TCLM é o mais comum.

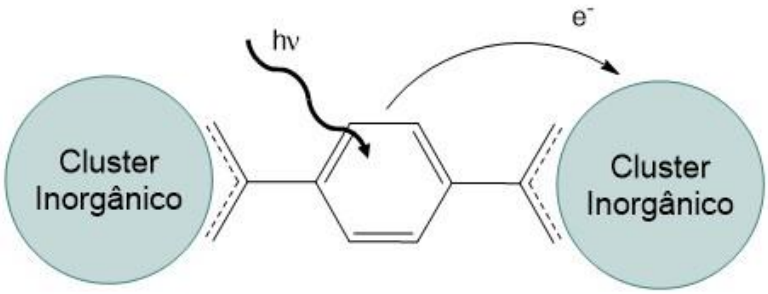

Figura 4: Mecanismo de fotoexcitação eletrônica em um polímero de coordenação. Adaptado da referência 30.

Nesse modelo, cada centro metálico funciona como um fotocatalisador isolado, e a mobilidade de carga entre esses centros é baixa. O PC deve ser visto como um arranjo de complexos fotoativos em uma rede cristalina. A terminologia BV e BC não se aplica nesse caso, pois as transferências eletrônicas são discretas, e o recomendado é a nomenclatura HOMO-LUMO.[67] Esse mecanismo partindo da excitação de compostos orgânicos seguido da transferência eletrônica a centros inorgânicos é parecido com o utilizado pelos fotossistemas vegetais responsáveis pela fotossíntese, fazendo dos PC excelentes candidatos para mimetizá-los.[8]

Como o processo se inicia com a absorção de radiação, são preferidos os ligantes ricos em elétrons π e com pares de elétrons não ligantes, pois a deslocalização eletrônica desse tipo de molécula facilita a absorção de radiação e a transferência de carga. Grupos funcionais doadores de elétrons também aumentam a deslocalização. Assim, é possível alterar propriedades físico-químicas dos PC, como os potenciais de redução e a diferença HOMO-LUMO, através de reações orgânicas simples. Por exemplo, Nasalevich e colaboradores funcionalizaram a parte orgânica do MIL-125(Ti) com moléculas do corante Vermelho de Metila, aumentando consideravelmente a absorção de luz.[53] Os metais mais indicados para a seção inorgânica são aqueles que podem ter seu estado de oxidação alterado com facilidade e, de preferência, que possam formar materiais coordenativamente insaturados.[8,13,67]

1.4. Fotocatálise na Degradação de Poluentes

Atualmente, o tratamento de efluentes se dá, principalmente, pelo tratamento biológico, no qual bactérias aeróbias e anaeróbias utilizam os poluentes como fonte de nutrientes e energia, retirando-os da água. Entretanto, esse processo não é muito eficaz, principalmente pelo acúmulo de material biológico contaminado resultante da

reprodução bacteriana. Outra grande desvantagem é que nem todos os contaminantes são metabolizados por bactérias. Compostos emergentes (página 17) não sofrem degradação e acabam permanecendo no meio ambiente. Técnicas como floculação e osmose reversa não resolvem o problema, uma vez que o poluente só é transferido de um meio para outro.[68] A oxidação química utiliza reagentes extremamente nocivos, como sais de crômio e manganês, e a incineração requer grandes quantidades de energia.[69]

Os processos oxidativos avançados (POA) já vêm sendo estudados na remediação ambiental há várias décadas. Eles se baseiam na produção de espécies reativas de oxigênio (ERO), principalmente radicais hidroxila (•OH). Essas espécies são extremamente oxidantes e conseguem mineralizar completamente a maioria dos compostos orgânicos, mesmo os de difícil remoção, levando-os a CO_2, H_2O e íons inorgânicos inócuos. A fotocatálise é considerada um POA.[70]

A formação de ERO nos fotocatalisadores heterogêneos ocorre principalmente através da oxidação da água pela h^+ e pela redução do O_2 pelo e^-, formando •OH e $O_2^{\bullet -}$, respectivamente. Outra forma da degradação ocorrer é a partir da oxidação/redução direta do contaminante pelos portadores de carga na superfície do fotocatalisador. Se o poluente possuir orbitais de energia adequada, ele também pode absorver luz, promover-se a um estado excitado e realizar transferências eletrônicas com o catalisador.[27,68]

Nos PC esses fenômenos de superfície são mais interessantes devido a possibilidade de o átomo metálico possuir sítios de coordenação vazios que podem ser ocupados pelo próprio substrato. Em alguns casos,[54,71] os ligantes não ocupam todos os sítios de coordenação dos átomos metálicos, são os chamados centros metálicos insaturados. Esses centros possuem sítios de coordenação ocupados por

moléculas lábeis, do solvente ou de água, que são facilmente retiradas. O metal, então, adquire sítios abertos que podem ser utilizados para coordenar com o substrato. Nesse caso, o mecanismo catalítico tem as vantagens de um catalisador homogêneo, porém em um material sólido.[36,54]

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de polímeros de coordenação, e sua aplicação como fotocatalisadores heterogêneos ativos na luz visível, para a degradação de compostos orgânicos em água.

2.1. Objetivos Específicos

Sintetizar diferentes PC partindo de quatro íons metálicos como base para a unidade inorgânica (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) alterando os ligantes orgânicos, ácido benzenotricarboxílico (BTC), ácido isonicotínico (INA), ácido benzenodicarboxílico (BDC) e melamina, em condições solvotérmicas.

Caracterizar os PC obtidos em relação a morfologia e estrutura eletrônica, por meio de técnicas analíticas como difratometria de raio X, espectroscopia de infravermelho, análise de adsorção-dessorção de N_2 e espectroscopia de refletância difusa.

Avaliar a atividade fotocatalítica dos materiais, através de ensaios de degradação de um composto orgânico modelo (corante Azul Brilhante de Remazol) sob radiação visível.

Determinação da estabilidade dos PC ao processo fotocatalítico através da análise dos materiais e meio reacional após o término do procedimento.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os ligantes orgânicos (ácido benzenodicarboxílico (BDC), ácido benzenotricarboxílico (BTC), ácido isonicotínico (INA) e melamina) (Figura 5), bem como os nitratos metálicos hidratados foram obtidos da Aldrich. O solvente dimetilformamida (DMF) e o HNO_3 foram adquiridos da Vetec. Os materiais sintetizados foram lavados com metanol da Synth. O corante Azul Brilhante de Remazol (ABR) empregado nos testes de fotocatálise foi adquirido da DyStar, e a preparação das soluções de corante foi realizada empregando-se água Milli-Q.

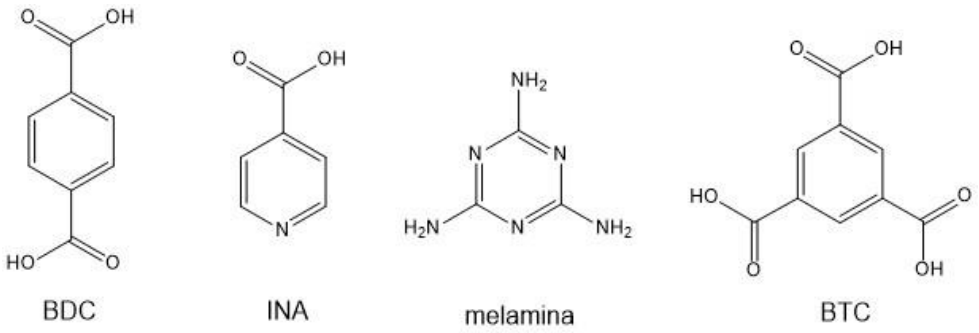

Figura 5: Ligantes orgânicos utilizados nas sínteses dos polímeros de coordenação

3.2. Sínteses dos Materiais

As soluções foram preparadas em um Erlenmeyer sob agitação magnética utilizando-se DMF como solvente. Em todas, a quantidade de nitrato hidratado de cada metal usada foi de 4 mmol, já a quantidade dos ligantes foi de 2 mmol para as soluções de INA e BDC, e 4 mmol para as de BTC e melamina. Essa última foi dissolvida em 50 mL de DMF, e HNO_3 35% foi gotejado lentamente no sistema até a dissolução completa. Os demais ligantes foram completamente dissolvidos em 40 mL

de DMF. Após essa etapa, os nitratos foram adicionados ao sistema ainda sob agitação. Depois de todo sal se dissolver, a solução foi transferida para um reator de síntese solvotérmica de Teflon, que foi selado e deixado na estufa a 160 °C por 24 horas.

Após o tratamento solvotérmico, os produtos formados foram filtrados em membrana de celulose 0,22 µm e lavados abundantemente com metanol. Em seguida eles foram secos em rotaevaporador por 60 minutos, com banho a 60 °C e pressão em torno de 30 mbar.

Para efeito de comparação, cada um dos ligantes orgânicos foi submetido ao mesmo tratamento solvotérmico sem a presença de $M(NO_3)_2$. O nitrato também foi submetido ao processo de síntese sem a presença dos ligantes.

3.3. Caracterização

3.3.1. Difratometria de raios X (Método do pó) (DRX)

Os difratogramas foram obtidos a partir de um pó fino dos materiais, em um aparelho Rigaku Miniflex com radiação Cu Kα1,2; λ = 1,5428 Å e filtro de níquel. O intervalo utilizado foi de 5,00° ≤ 2θ ≤ 80,00° e velocidade de varredura: 2,00° min^{-1}.

3.3.2. Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS)

A espectroscopia UV-vis de sólido foi realizada em um equipamento UV-2550 Shimadzu com módulo de refletância difusa. Os materiais foram suportados em $BaSO_4$, e o espectro foi medido entre 200 e 800 nm, com velocidade de varredura média e passo de 0,5 nm.

3.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens foram obtidas em um equipamento de bancada, modelo Jeol Neoscope JCM-5000, com fixação da amostra em fita de carbono. As tensões de aceleração utilizadas foram de 15 e 5 kV.

3.3.4. Espectroscopia de Infravermelho (FTIR)

Espectroscopia no infravermelho foi realizada em pastilha de KBr, no aparelho IRPrestige-21 FTIR Shimadzu, com resolução de 1,0 cm^{-1} e 50 varreduras. O espectro de refletância total atenuada (ATR) foi tirado no mesmo aparelho, com o módulo específico para essa análise. O porta-amostra utilizado foi um cristal de ZnSe. As soluções para essa medida foram preparadas dissolvendo os ligantes em solução de NaOH 0,50 mol L^{-1} até a saturação. Deve-se trabalhar com ZnSe na faixa de pH entre 5-9, por isso, quando necessário, o pH foi ajustado em torno de 7 utilizando-se soluções de HCl ou NaOH 0,5 mol L^{-1}.

3.3.5. Análise de Área Superficial (Método de BET)

A análise de área superficial foi realizada através de adsorção de N_2 a 77 K (Nova1200e Quantachrome Instruments). O cálculo da área superficial foi feito através do modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET)[72]. As amostras passaram por um procedimento de degaseificação para a retirada de todas as moléculas adsorvidas em sua superfície. Para isso elas foram aquecidas a 100 °C por 15 horas, ou a 150 °C por 5 horas, sempre sob vácuo.

O método de BET assume que o gás adsorve na superfície do sólido em um número infinito de camadas e que não há interação entre as camadas adsorvidas. Outras premissas são:

- Uma molécula adsorvida é considerada um único sítio de adsorção para a camada superior.
- A camada adsorvida superior está em equilíbrio dinâmico com o gás.
- A energia necessária para a dessorção é a mesma para todas as moléculas em uma mesma camada.
- Para a primeira camada em contato com o sólido essa energia é o oposto da energia de adsorção.
- Nas demais camadas, a energia de dessorção é considerada a entalpia de vaporização.
- Na pressão de saturação, o número de camadas tende ao infinito.

A equação do método de BET para cálculo da n_m é:

$$n^s = n_m \cdot \frac{C}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} \cdot \frac{\frac{p}{p_0}}{1 + (C - 1) \cdot \frac{p}{p_0}}$$

Onde n^s é a quantidade específica adsorvida, p/p_0 é a pressão relativa, e C é um termo de energia que depende da interação do gás com o sólido. Após o cálculo de n_m o cálculo da área é realizado multiplicando-o pela área ocupada por uma molécula de N_2 (16,200 $Å^2$). Os cálculos foram realizados para os pontos onde a equação acima é válida, ou seja, entre as pressões relativas $0,05 < p/p_0 < 0,3$.[73]

3.3.6. Análise Termogravimétrica (TGA)

Essa técnica consiste em analisar a variação da massa da amostra em função da temperatura. A amostra é colocada em um cadinho de platina, em uma balança de precisão no interior de um forno com temperatura controlada (DTG-60 Shimadzu; analisador térmico TA-60WS Shimadzu). O programa de aquecimento utilizado nas análises foi de 10 °C min^{-1} até 300 °C, depois 3 °C min^{-1} até 600 °C. A medida foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 50 mL min^{-1}.

3.3.7. Determinação de Níquel por ICP-OES

A técnica de espectroscopia de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) foi utilizada para investigar a proporção de Ni na estrutura de cada material. Também para verificar a possível presença e quantidade do metal na água pós-fotocatálise, como forma de averiguar a estabilidade do fotocatalisador nas condições de reação. A medida foi realizada em um equipamento Spectro, da marca Acros. A digestão dos materiais foi realizada em HNO_3 concentrado e aquecimento em bloco digestor.

3.4. Ensaios de Degradação

As atividades fotocatalíticas foram estudadas a partir de descolorização de soluções do corante antraquinona Azul Brilhante de Remazol B (Figura 6). As concentrações utilizadas foram de 30 mg L^{-1} para os materiais Ni-BTC e Ni-BDC, e 300 mg L^{-1} para Ni-INA e Ni-melamina.

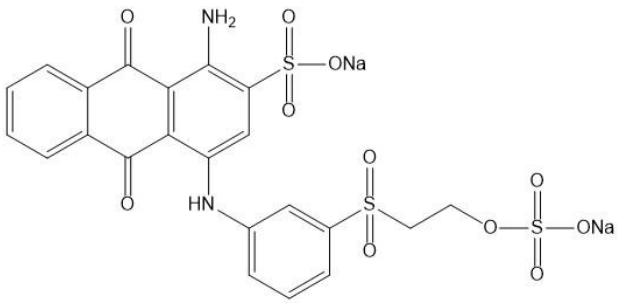

Figura 6: Estrutura molecular do ligante antraquinona Azul Brilhante de Remazol.

A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada de xenônio de 35 W. Como essa fonte emite também radiação ultravioleta, foi utilizada uma camisa de vidro nos ensaios para analisar a atividade fotocatalítica somente na região do visível. A solução de corante foi colocada em um reator de vidro com temperatura controlada em 18 °C (Figura 7).

Sob agitação magnética, o catalisador foi disperso na proporção de 1 mg para cada mL de solução. Gás oxigênio foi borbulhado a uma vazão de 3 cm^3 min^{-1}. Após a fonte de luz ser ligada, alíquotas foram retiradas a cada 15 minutos para a medição de sua absorbância. Para isso elas foram filtradas em filtro de seringa de porosidade 0,22 µm, e medidas no UV-vis (UV-2550 Shimadzu) entre 800 e 400 nm. Como controle, foram realizados experimentos no escuro, para comparação com a descoloração por adsorção; e irradiações da solução de corante na ausência do catalisador, para o estudo da possível fotólise do composto.

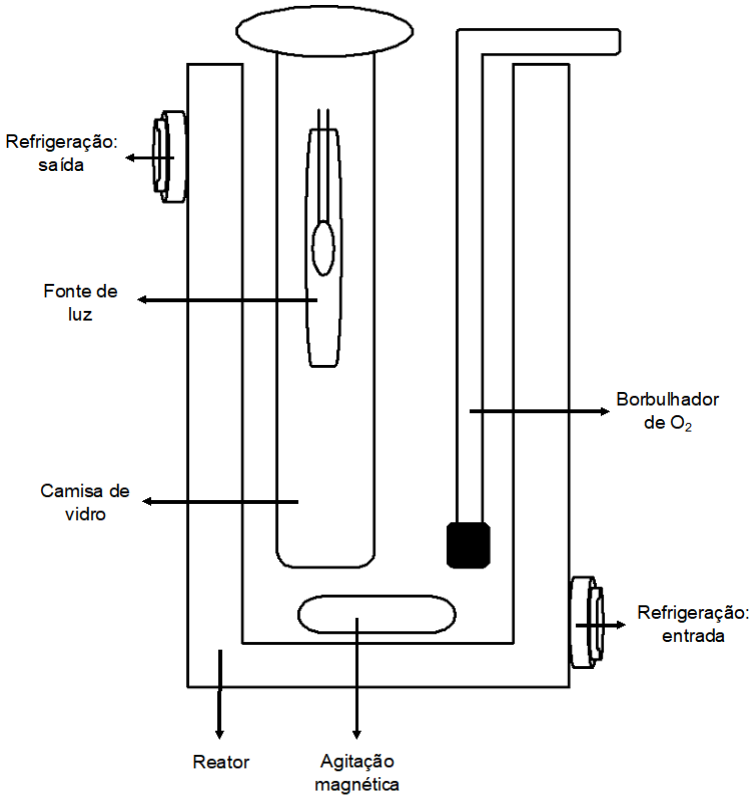

Figura 7: Esquema do reator utilizado nos ensaios de fotocatálise.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese dos Polímeros de Coordenação

A síntese de 16 polímeros de coordenação a partir das combinações de quatro metais e quatro ligantes foi explorada. Foi utilizado o método solvotérmico, com DMF como solvente, em reator de Teflon sob pressão autogerada e temperatura de 160 °C por 24 horas. O mecanismo de síntese de PC em condições solvotérmicas é conhecido como automontagem, no qual as unidades formadoras da estrutura, que estão em solução, se encontram e se conectam entre si. Existem vários estudos focando a racionalização do processo de automontagem, especialmente na síntese de MOF, mas muito ainda é governado pela aleatoriedade.

O processo de síntese de PC é sensível a diversos fatores, como temperatura da reação, tipo de solvente, proporção entre ligante e metal etc. A modificação de qualquer condição reacional pode levar a alteração da estrutura do PC, ainda que se use os mesmos metais e ligantes. Na literatura, as condições de síntese variam amplamente, e não há descrição de procedimentos comuns e/ou estudos sistemáticos para diferentes metais e ligantes. Assim, neste trabalho procurou-se utilizar um método simples e rápido que pudesse ser empregado para todos os materiais avaliados. Desta forma, as condições de síntese foram fixadas para os diferentes metais e ligantes, e avaliou-se se houve formação de PC em cada caso. A proporção entre ligantes e íon metálico utilizada foi de 1:2 no caso de INA e BDC e 1:1 para melamina e BTC. Estas condições são comuns na literatura[54,74,75] para ligantes bi e tridentados, respectivamente (Figura 5).

Adicionalmente, o DMF é frequentemente utilizado como solvente nas sínteses de PC, pois, quando aquecido, se decompõe lentamente em dimetilamina e CO/ácido

fórmico. Isso faz com que a solução se basifique aos poucos, de forma que os ácidos orgânicos dissolvidos sofram desprotonação gradativamente. Desse modo, a complexação ocorre mais lenta e ordenadamente, aumentando a cristalinidade do produto. Assim, este meio foi utilizado em todas sínteses. Recentemente, Embrechts e colaboradores mostraram o papel da decomposição do DMF na formação do MOF MIL-53(Al). Através de espectroscopia de FTIR e Raman *in situ*, os autores apontaram que o PC só começa a ser formado quando o DMF começa a se decompor.

Os três ácidos carboxílicos se dissolveram com facilidade no DMF, já a melamina mostrou-se insolúvel. As alterações das condições do sistema como volume do solvente e temperatura não foram suficientes para a dissolver, por isso foi gotejado HNO_3 lentamente até a total dissolução. A protonação das aminas aumenta a polaridade da molécula, elevando sua solubilidade em DMF.

Os materiais obtidos nessas sínteses foram caracterizados por DRX e DRS. Os resultados estão nas figuras 8 e 9. A partir dos difratogramas é possível notar a formação de materiais cristalinos em todos os casos (Figura 8). Entretanto, pode-se notar que o material formado na síntese do Cu-BTC foi, na verdade, cobre metálico. Na síntese de Cu-INA também não houve formação de PC, e sim de uma mistura de Cu_2O e Cu^0. Isso mostra que as condições de síntese propostas não foram ideais para esses compostos. Porém, no caso do Cu-BDC, é possível notar que, apesar dessas duas espécies também terem se formado, os picos entre 10° e 20° são referentes a um MOF já conhecido.[76] Os difratogramas de Ni-INA e Ni-melamina apresentaram picos referentes ao α-$Ni(OH)_2$ além daqueles referentes ao PC. Os demais materiais não apresentaram padrões de difração referentes a subprodutos como óxidos, hidróxidos, ou a forma metálica.

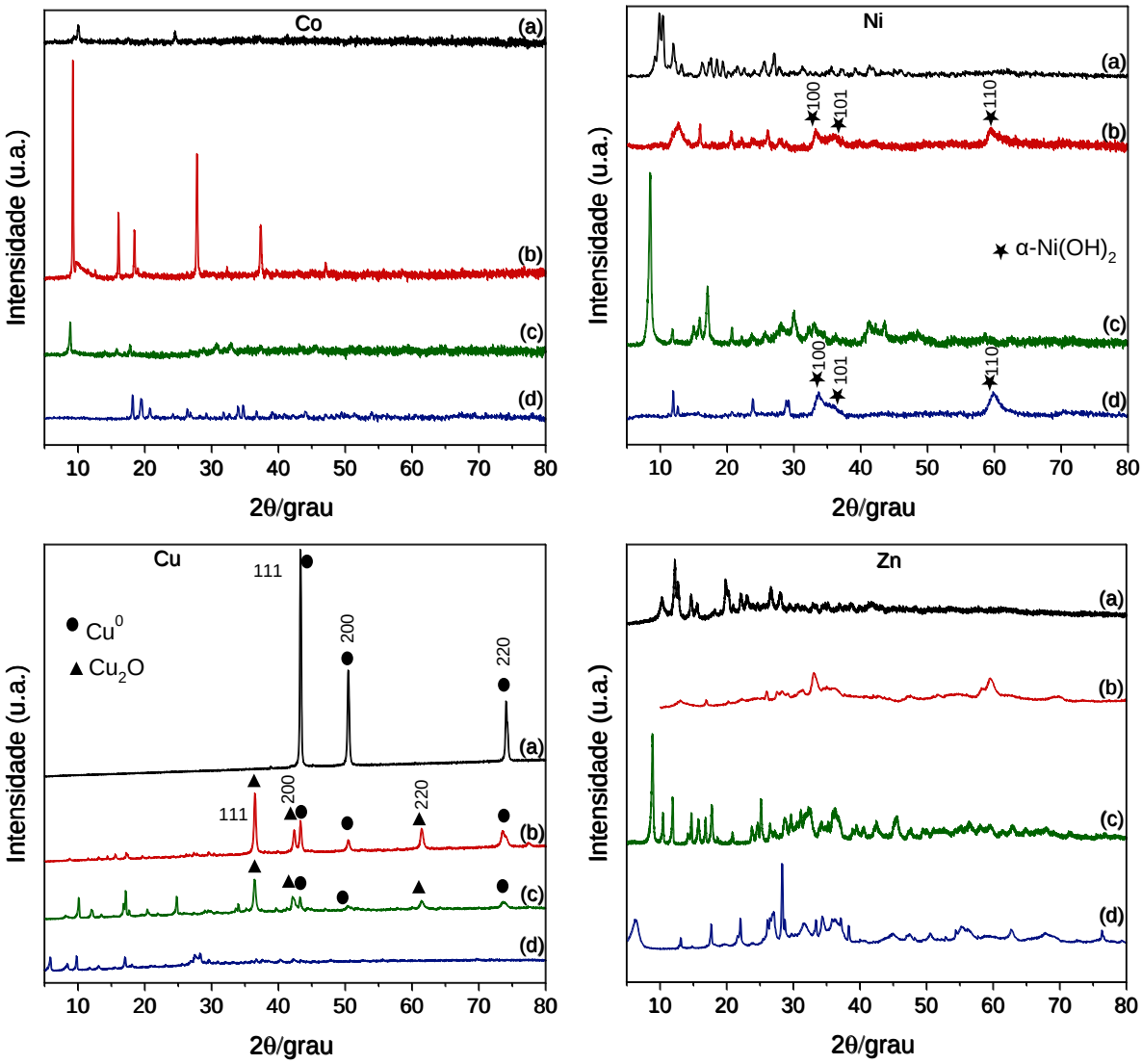

Figura 8: Difratogramas dos produtos formados após tratamento solvotérmico dos nitratos de Co, Ni, Cu e Zn com os ligantes (a) BTC; (b) INA; (c) BDC e (d) melamina.

Através dos espectros de DRS (Figura 9) é possível notar que os compostos de Co e Ni apresentam mais transições eletrônicas, o que é esperado, uma vez que suas configurações eletrônicas são d^7 e d^8, respectivamente. Os compostos de Zn apresentam apenas a TCLM, já na região do ultravioleta, o que também é esperado devido a sua configuração d^{10}. O resultado mais interessante dos compostos de Cu é o de Cu-melamina, que não apresenta a banda de transição eletrônica típica do Cu(II) d^9, indício de que o metal pode ter sido reduzido a Cu(I).

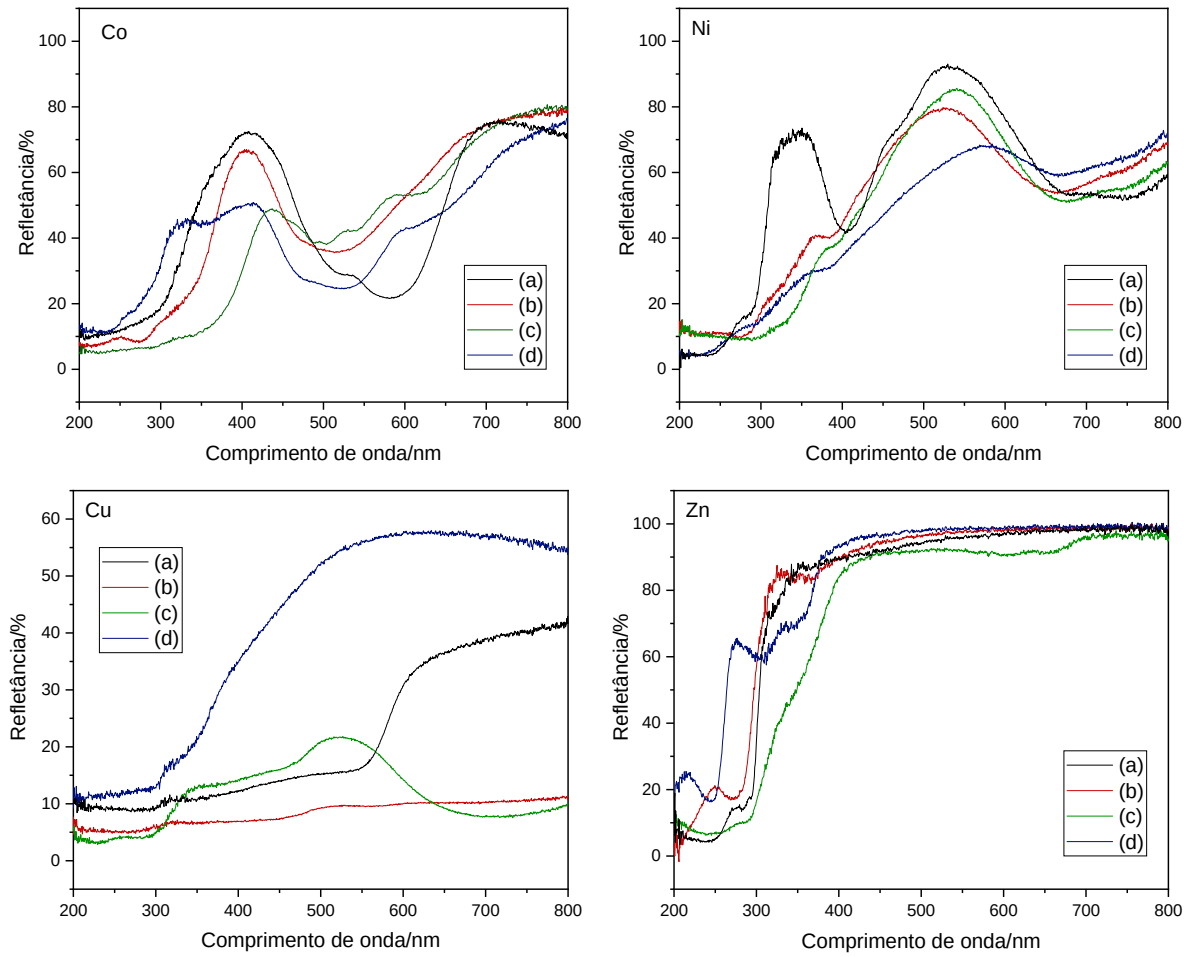

Figura 9: Espectro de refletância difusa obtidos dos sólidos sintetizados a partir de Co, Ni, Cu e Zn. (a) BTC; (b) INA; (c) BDC e (d) melamina

Os testes fotocatalíticos preliminares com os compostos mostraram alguns resultados interessantes. A atividade fotocatalítica do material Cu-melamina foi testada frente a degradação de uma solução de ABR 200 mg L^{-1} em luz visível. Após 180 min de adsorção, a concentração estabilizou e a fonte de luz foi ligada. Na Figura 10 está representada a variação da concentração relativa de ABR a partir do acionamento da lâmpada. Entre 90 e 135 minutos a fonte de radiação foi desligada, e entre 180 e 225 minutos o oxigênio parou de ser borbulhado. O resultado indica que a degradação do corante parece ser dependente tanto da luz quanto do gás O_2.

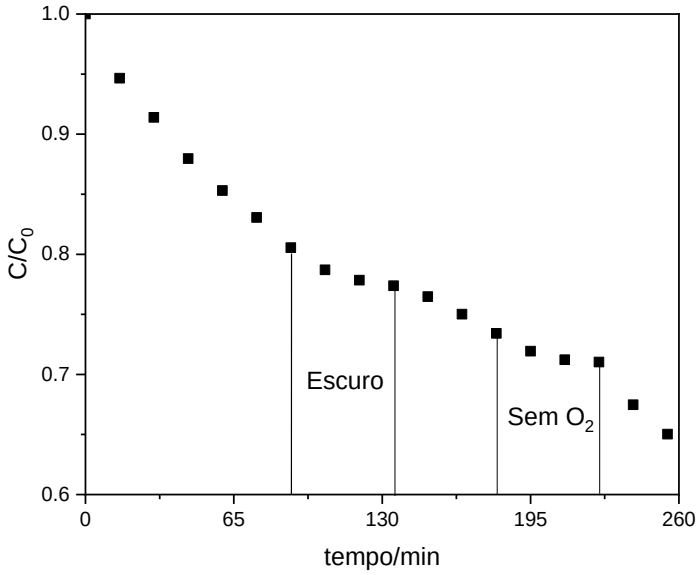

Figura 10: Ensaio de fotocatálise do material Cu-melamina com solução de ABR 200 mg L^{-1} em luz visível. Entre 90 e 135 min a fonte de radiação foi desligada. Entre 180 e 225 o O_2 parou de ser borbulhado.

Os compostos de Zn foram ativos somente sob radiação ultravioleta. Para esses testes foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio comercial de 250 W, sem o bulbo de vidro. O composto de Zn-melamina foi testado na degradação de uma solução de 150 mg L^{-1} de ABR (Figura 11). A adsorção nesse material não foi muito relevante, e após 30 minutos a concentração do corante no meio já havia estabilizado. O tempo 0 na Figura 11 representa o momento em que a fonte de radiação foi ligada. É possível notar que a concentração diminui mais na presença de Zn-melamina, indicando que o material possui atividade fotocatalítica.

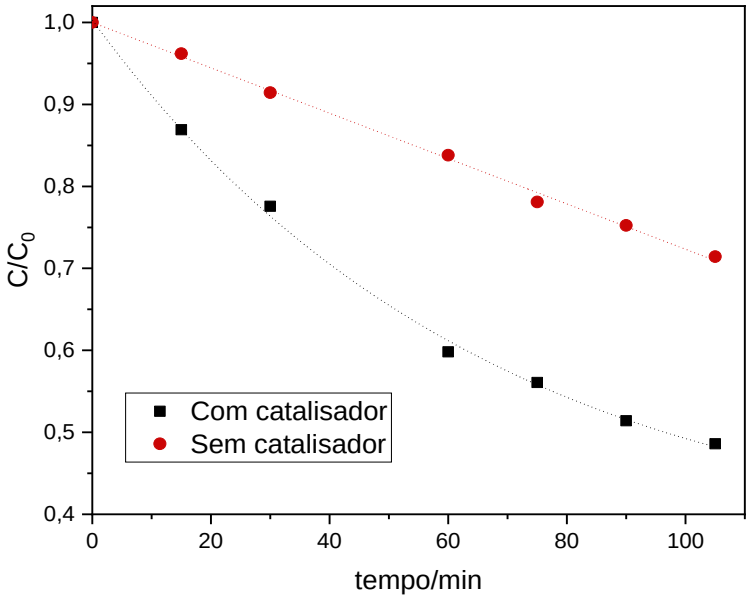

Figura 11: Ensaio de fotocatálise do material Zn-melamina com solução de ABR 150 mg L^{-1} sob radiação UV.

Os testes iniciais mostraram que os materiais formados a partir de cobalto não exibiram atividade fotocatalítica nas condições avaliadas. Por esse motivo, pela dificuldade de síntese dos materiais de Cu, e pelo fato dos materiais de Zn não serem ativos na luz visível, esse trabalho focará basicamente nos materiais formados a partir do níquel.

O tratamento solvotérmico do Ni permitiu a obtenção de PC para todos os ligantes, e os resultados parciais mostraram fotoatividade sob luz visível. Por essa razão, foi decidido concentrar este trabalho na avaliação desses materiais. Adicionalmente, PC fotocatalisadores à base de níquel são interessantes porque o Ni é um metal barato, abundante, de baixa toxicidade e ainda pouco explorado nessa área.

4.2. Síntese dos Polímeros de Coordenação de Níquel

Na utilização de Ni, independente do ligante empregado houve formação de precipitados. Macroscopicamente, todos são um pó verde, porém com aspectos

bastante distintos, como a tonalidade, textura e tamanho do grânulo (Figura 12). A análise de DRX (Figura 14) mostrou que, além do PC, houve também a formação de α-$Ni(OH)_2$ nas sínteses de Ni-INA e Ni-melamina. Entretanto, é possível observar a evidente diferença entre os dois compostos.

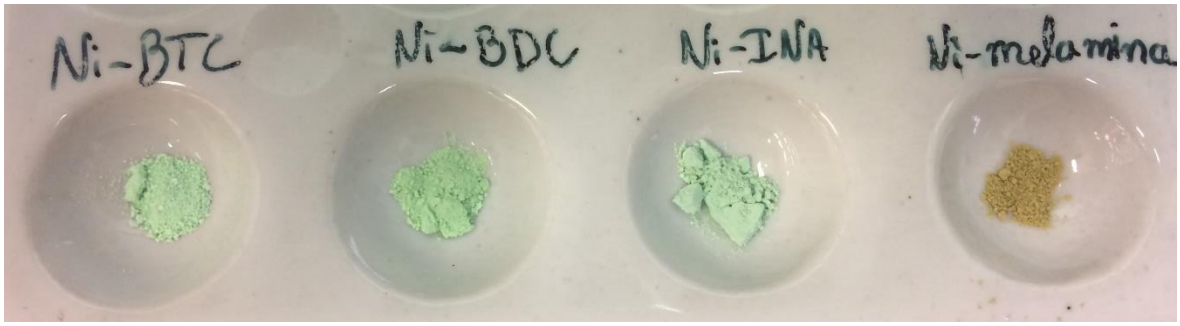

Figura 12: Fotografia dos quatro PC de níquel sintetizados: Ni-BTC, Ni-BDC, Ni-INA e Ni-melamina.

Foram realizados experimentos de controle, através do tratamento solvotérmico dos ligantes e do $Ni(NO_3)_2$ separadamente. Desses, apenas o nitrato e a melamina geraram precipitados, que foram submetidos aos mesmos processos de lavagem e secagem dos PC. Os produtos solvotérmicos da melamina e do nitrato foram utilizados em algumas análises para comparação com os PC.

4.2.1. Caracterização

4.2.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de MEV mostram que os Ni-BTC, Ni-INA e Ni-BDC formam microesferas de diâmetros variados (Figura 13). O composto Ni-BTC apresentou as maiores esferas, com diâmetros em torno de 10 µm, e pode-se notar claramente que elas são formadas por um aglomerado de partículas hexagonais planas. Já as partículas de Ni-INA e Ni-BDC possuem uma distribuição de tamanho mais ampla,

com diâmetro máximo em torno de 5 µm. O composto Ni-melamina não apresenta uma forma bem definida.

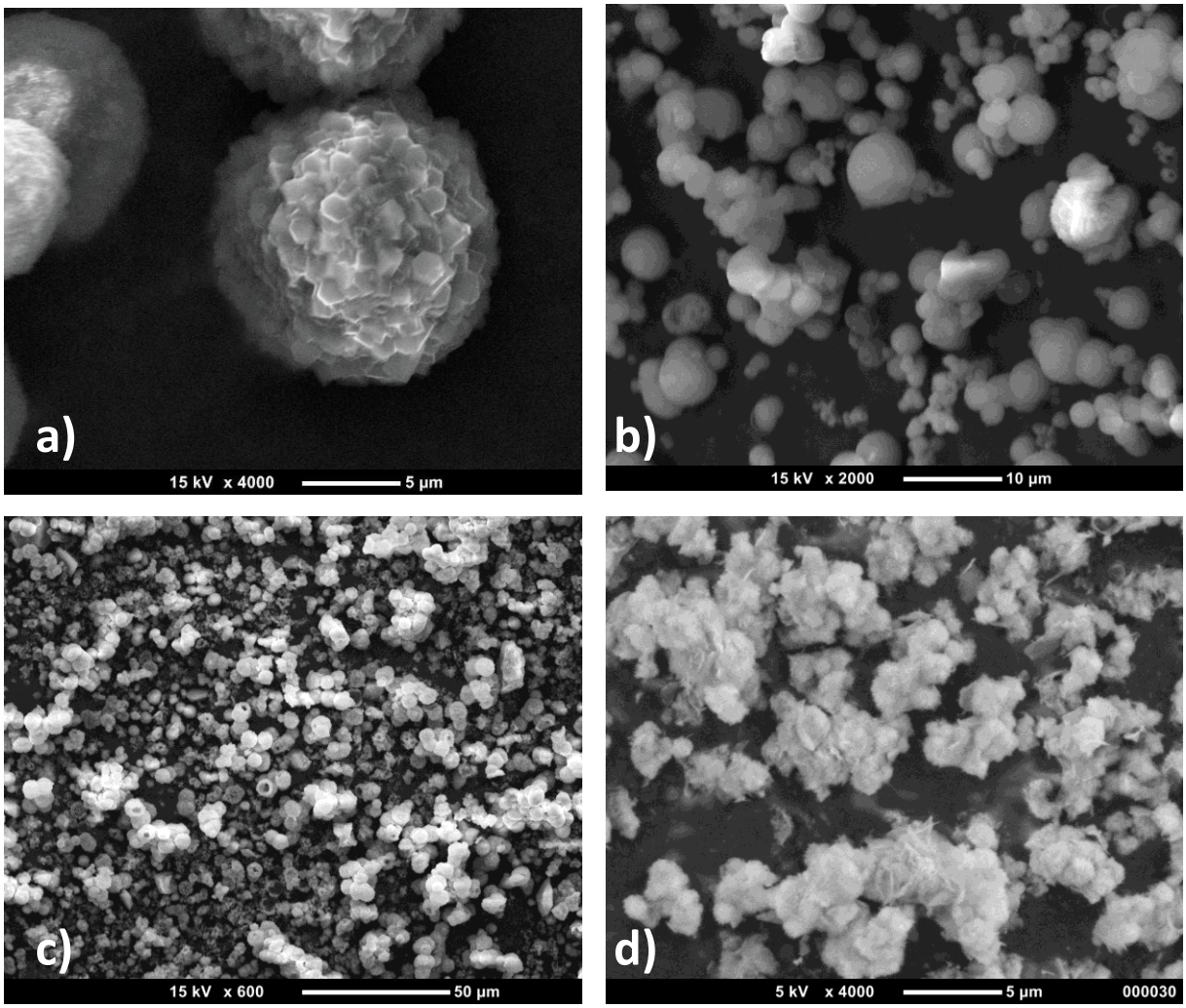

Figura 13: Imagens de MEV dos PC de níquel a) Ni-BTC; b) Ni-INA; c) Ni-BDC; d) Ni-melamina.

4.2.1.2. Difratometria de raios X (Método do pó)

A difração de raio X, método do pó é uma técnica muito utilizada na caracterização de compostos sólidos, uma vez que cada cristal tem seu padrão de difração próprio. Esses padrões funcionam como uma impressão digital do composto, permitindo a identificação estrutural de amostras desconhecidas através de comparações com bases de dados. Os difratogramas obtidos para os PC de níquel

sintetizados (Figura 14) foram confrontados com bancos de dados cristalográficos disponíveis (JCPDS, COD, ICDD), porém não houve correspondência. Isso é um indício de que os materiais podem ser inéditos. Adicionalmente, os padrões são distintos entre si, mostrando que os produtos sintetizados são materiais diferentes. Os compostos com INA e melamina apresentaram dois picos largos em comum (2θ ≈ 35° e 60°), esses foram atribuídos ao α-$Ni(OH)_2$,[77] indicando a formação desse composto durante a síntese. Nenhum outro pico, porém, pôde ser atribuído a outro subproduto de níquel, como óxidos, outros hidróxidos e Ni metálico.

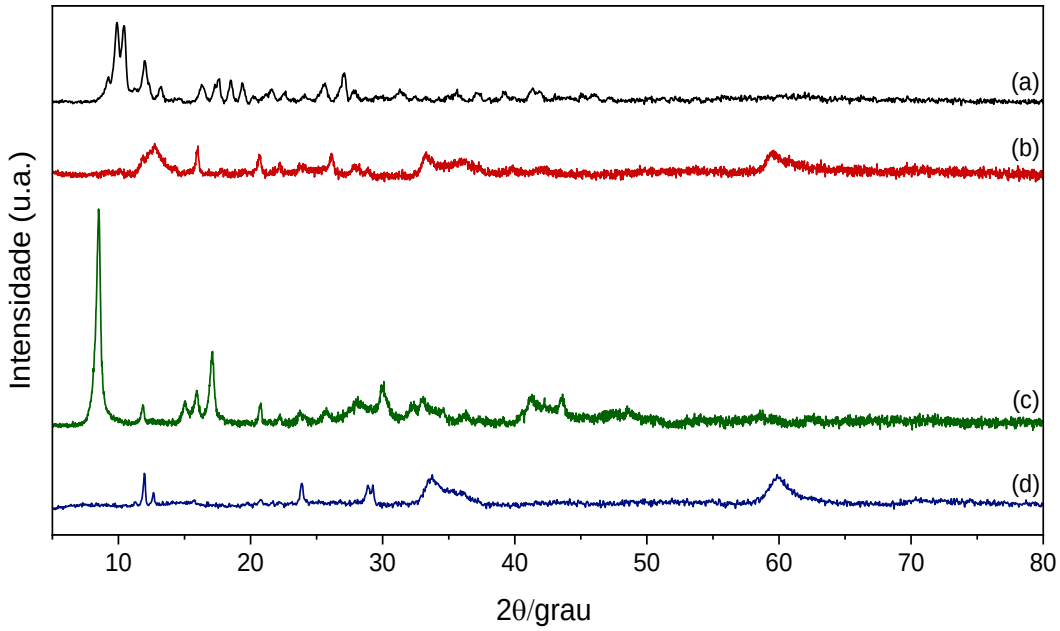

Figura 14: Difratogramas dos PC de níquel (a) Ni-BTC; (b) Ni-INA; (c) Ni-BDC e (e) Ni-melamina.

4.2.1.3. Espectroscopia de Refletância Difusa

A espectrometria de refletância difusa é uma técnica utilizada para realizar análises espectroscópicas em sólidos na região do UV-visível. A absorbância das amostras está mostrada na figura 15.

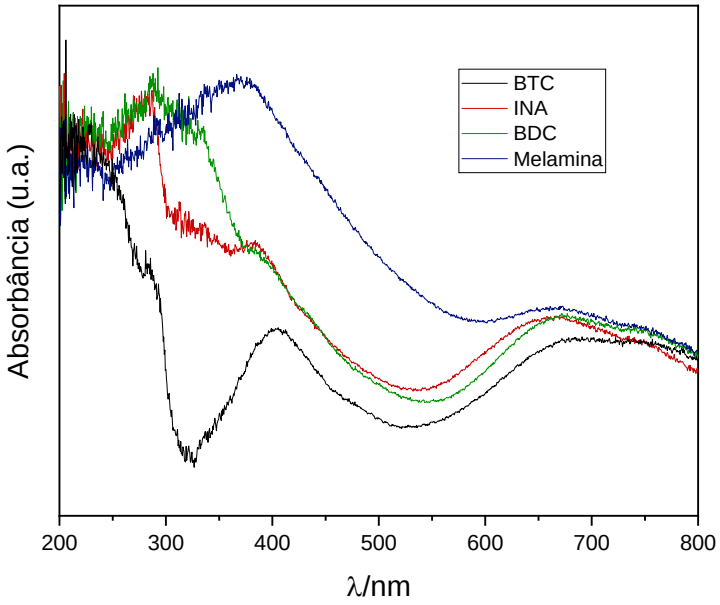

Figura 15: Espectros de absorbância dos PC de níquel, obtidos através da análise de DRS dos sólidos em suporte de $BaSO_4$.

As bandas aparentes são típicas de complexos octaédricos de Ni(II). As bandas entre 800-600 nm são atribuídas às transições $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, já as que aparecem entre 500 e 350 nm são atribuídas às transições $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.[78] As absorções mais intensas que aparecem em comprimentos de onda abaixo de 300 nm estão relacionadas a transições eletrônicas envolvendo a parte orgânica. Ao comparar os espectros de absorção dos ligantes isolados com os do PC (Figura 16) é possível observar que as transições eletrônicas das moléculas orgânicas ainda ocorrem após a formação do complexo, indício de que suas estruturas não se degradaram após a síntese. Também fica claro que as absorções na região UV são mais intensas no material sintetizado, isso ocorre devido às transições eletrônicas entre a parte orgânica e o metal. Os espectros dos ligantes na Figura 16 foram obtidos através dos compostos orgânicos como adquiridos, exceto no caso da melamina, para o qual foi utilizado o produto de seu tratamento solvotérmico.

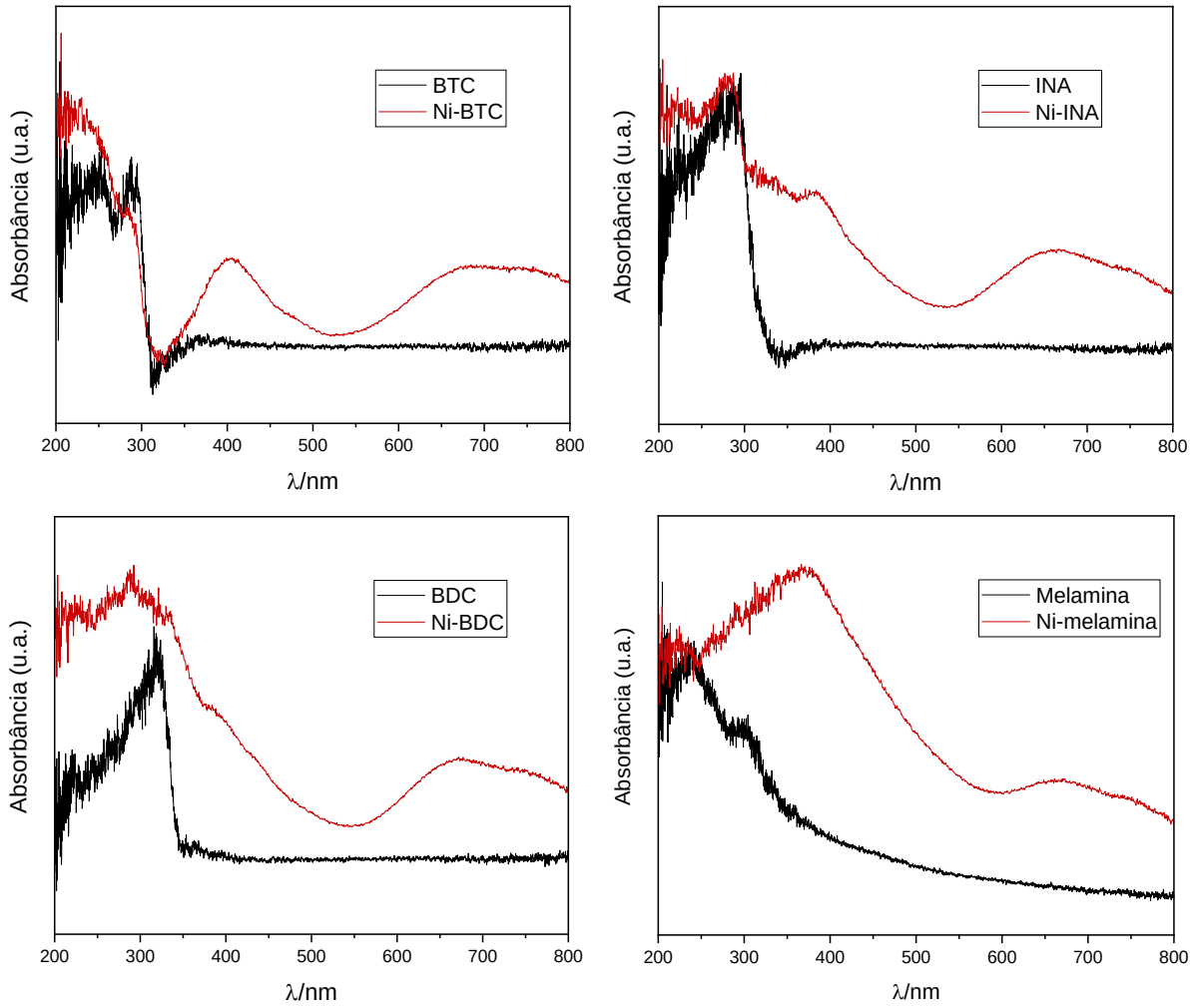

Figura 16: Espectros de absorção dos PC comparados ao de seus respectivos ligantes.

Tal como previamente mencionado, as transferências de carga nos PC possuem mecanismos diferentes dos fotocatalisadores inorgânicos. Esses são semicondutores com a banda de valência separada da banda de condução por um *band gap*. Os elétrons são excitados para a banda de condução pela absorção de luz, deixando uma lacuna na banda de valência que se comporta como carga positiva. Para os PC, o mecanismo envolve uma transferência de elétron entre ligantes e metais. O mais comum é a absorção de luz pelo ligante orgânico, e o elétron excitado é transferido ao metal. O metal ganha uma carga negativa e se transforma no sítio redutor. O ligante orgânico, por sua vez passa a deter carga positiva,

desempenhando, assim, o papel de sítio oxidante. A transferência de carga é mais fácil nos ligantes orgânicos com maior deslocalização eletrônica, por isso a presença de elétrons π e de elétrons não ligantes é desejável. Esse fato oferece a explicação do porquê o material sintetizado com melamina possui a absorção em comprimentos de onda maiores. Uma vez que o grupo amino é um doador de elétrons mais forte que o carboxilato, a deslocalização é maior nesse ligante.

Para os cálculos do *band gap* aparente, foram obtidos os gráficos de Tauc a partir da absorbância do sólido. Tauc e colaboradores,[79] ao investigar as propriedades ópticas do germânio amorfo, propôs um método para obter o *band gap* através do espectro de absorção na região do UV-vis do material. Esse método foi refinado por Davis e Mott,[80] que mostraram que a absorção está relacionada com a energia do fóton e o *band gap* da seguinte maneira:

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

Onde α é o coeficiente de absorção; *h* é a constante de Plank; *A* é uma constante de proporcionalidade e E_g é a energia do *band gap*. O expoente *n* depende do tipo de transição eletrônica que ocorre naquela excitação:

Transição Direta Permitida: n = 1/2
Transição Direta Proibida: n = 3/2
Transição Indireta Permitida: n = 2
Transição Indireta Proibida: n = 3

Um *band gap* estreito significa que radiações de menor energia são suficientes para excitar o elétron. Fotocatalisadores com E_g abaixo de 3,0 eV são desejáveis, pois podem ser ativados por radiação luminosa na região do visível, que é abundante no espectro solar. O fotocatalisador mais utilizado atualmente é o dióxido de titânio (TiO_2), ele apresenta diversas vantagens, que o fazem o mais competitivo comercialmente.

Sua principal desvantagem é exatamente sua grande E_g, fazendo com que ele seja ativo apenas na região do UV.

No gráfico de $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ (gráfico de Tauc), a energia E_g é dada pela intersecção com o eixo X da extrapolação de reta formada pela absorção. Abaixo está o exemplo para o Ni-melamina (Figura 17).

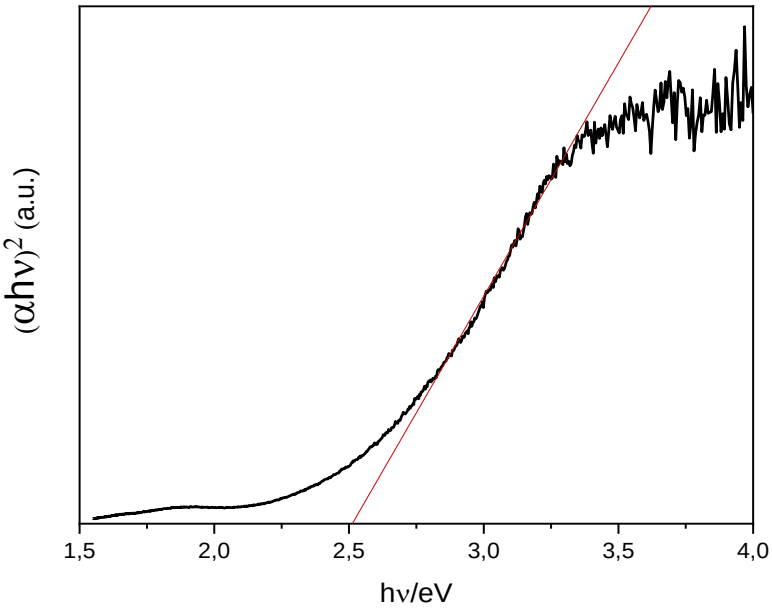

Figura 17: Gráfico de Tauc para o material Ni-melamina.

Os *gaps* de energia dos diferentes materiais foram calculados para as transições ligante-metal, os PC foram considerados semicondutores diretos e, portanto, com n = 1/2. Os resultados estão na Tabela 1. O composto de melamina possui o menor E_g, o que está de acordo com o espectro de absorção obtido e com a afirmação de que a deslocalização eletrônica auxilia na transferência de carga. Ni-melamina, com 2,51 eV e Ni-INA, com 2,82 eV apresentaram E_g na região do visível. A energia do Ni-BDC em 3,05 eV é próxima à do TiO_2, cujo E_g é de 3,0 e 3,2 eV para as fases rutilo e anatase, respectivamente.[22] A maior E_g é do Ni-BTC com 4,25 eV. Esse valor indica que a absorção ocorre no UV, porém essa é apenas uma das

transferências eletrônicas possíveis, e como será discutido mais à frente, outros processos podem ocorrer nos materiais durante o processo de fotocatálise.

Tabela 1: E_g calculadas para os PC de níquel.

Material	Energia do *gap* (E_g)/eV
Ni-BTC	4,25
Ni-INA	2,82
Ni-BDC	3,05
Ni-melamina	2,51

4.2.1.4. Análise de Área Superficial

A medida da área superficial específica dos materiais foi realizada através da técnica de análise de adsorção-dessorção de nitrogênio. Ela consiste em medir a capacidade de adsorção de $N_{2(g)}$ à temperatura constante de 77 K. A partir disso é possível calcular a quantidade de moléculas do gás necessária para preencher uma monocamada de adsorção na superfície do sólido e, sabendo a área de uma molécula de N_2, encontra-se a área superficial específica. Existem alguns métodos matemáticos para calcular a capacidade de monocamada (n_m), cada um deles utiliza uma equação própria, derivada a partir de diferentes modelos e premissas.[73] Cada método se correlaciona melhor com um tipo de morfologia, porém como a estrutura dos materiais não estava clara, todos os métodos foram testados. O que apresentou melhor correlação foi o método de BET.

Os resultados foram bastante distintos para cada produto (Figura 18). O material composto por Ni-melamina apresentou a maior área superficial específica com 234 m^2 g^{-1}. Ni-INA e Ni-BDC exibiram valores próximos, 95 e 89 m^2 g^{-1}, respectivamente. Ni-BTC foi o material com menor área superficial, com 28 m^2 g^{-1}. Comparados ao TiO_2 comercial P-25 (50 ± 15 m^2 g^{-1}) apenas o Ni-BTC exibiu área

superficial inferior. A vantagem de um fotocatalisador possuir uma grande área superficial é que isso implica em um maior número de sítios catalíticos.

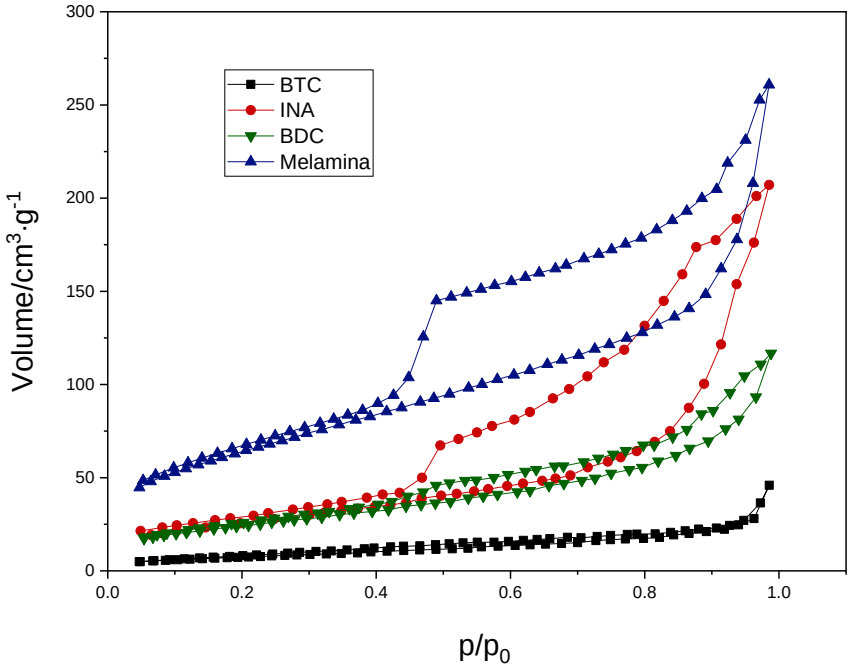

Figura 18: Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 a 77 K dos PC de níquel com diferentes ligantes.

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica os poros como:

Microporos: largura menor que 2 nm
Mesoporos: largura entre 2 e 50 nm
Macroporos: largura maior que 50 nm

O volume de mesoporos foi calculado a partir no método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda), muito comumente utilizado para esse tipo de medida. Esse método é válido apenas para mesoporos, e mesmo assim, a análise tende a subestimar entre 20-30% os volumes quando os poros possuem diâmetro mais estreito que 10 nm, caso dos materiais sintetizados aqui. Os maiores volumes obtidos foram os de Ni-melamina e Ni-INA, com 0,399 e 0,357 $cm^3\ g^{-1}$, respectivamente. Essa porosidade é comparável

à da sílica gel dessecante comercial. Já o menor volume é o do Ni-BTC, com 0,065 $cm^3\ g^{-1}$, mostrando que esse material tem mesoporosidade quase desprezível.

Para a análise de microporos foi utilizado o método do t-plot, que determina o volume de microporos através de comparações, em uma base de dados, com isotermas de referência.[81] O único material com microporos na estrutura é o Ni-melamina. Por esse método, observe-se que 26 $m^2\ g^{-1}$ do total de sua área superficial específica estão nos microporos, já o volume ocupado por eles é de 0,22 $cm^3\ g^{-1}$. Os resultados estão resumidos na Tabela 2.

O aumento do volume adsorvido na região próxima de $p/p_0 = 1,0$ que ocorre em todos os materiais significa a presença de macroporos. Ni-melamina e Ni-INA possuem as inclinações mais acentuadas, sinalizando maior quantidade desses poros. Devido à presença de macroporos, o volume total de poros não pôde ser avaliado.

Tabela 2: Resultados da análise de adsorção-dessorção de N_2 dos PC de níquel.

	Área (BET)/$m^2 \cdot g^{-1}$	Volume do mesoporo (BJH)/$cm^3 \cdot g^{-1}$	Diâmetro do poro (BJH)/nm	Área de microporo/ $m^2 \cdot g^{-1}$	Volume de microporo/ $cm^3 \cdot g^{-1}$
Ni-BTC	28	0,065	–	–	–
Ni-INA	95	0,357	3,88	–	–
Ni-BDC	89	0,169	3,84	–	–
Ni-melamina	234	0,399	3,68	26	0,22

Outro dado que fornece informações importantes sobre a estrutura do material é o formato das isotermas. A IUPAC possui uma classificação padronizada dos tipos de isoterma e das histereses, de acordo com suas formas. Várias informações podem ser obtidas através dessa análise.

Ni-melamina: O formato da isoterma pode ser classificado como uma mistura dos tipos II e IV, o que mostra a existência de macro e mesoporos. Há a formação de uma grande histerese formada por uma mistura dos tipos H2(a)/H3. O final abrupto na região de $0,44<p/p_0<0,49$ indica a presença de mesoporos internos com gargalo estreito (menor do que 4 nm),[73,82] que se mantém preenchido por N_2 devido ao tamanho reduzido da entrada. Nessa faixa de p/p_0, a pressão é suficientemente baixa para que o gás da abertura dessorva, o que ocasiona a rápida volatilização das moléculas interiores. Na região $0,49<p/p_0<0,85$ as isotermas de adsorção e dessorção são paralelas, e a diferença entre elas corresponde ao volume de N_2 adsorvido nesses poros internos.[82]

Ni-INA: Essa isoterma também pode ser classificada como uma mistura dos tipos II/IV, porém sua histerese possui características dos tipos H3 e H5, o que indica a presença de macroporos, bem como mesoporos com acessos largos e estreitos.

Ni-BDC: Outra mescla dos tipos II/IV, essa isoterma possui uma histerese do tipo H3. Tanto essa quanto a Ni-INA também possuem o final da histerese em cerca de $p/p_0 = 0,45$. A isoterma é típica de materiais predominantemente mesoporosos.

Ni-BTC: A isoterma é predominantemente do tipo II, curva típica de materiais não porosos ou macroporosos. Existe uma pequena histerese provavelmente formada pela agregação dos cristais, que acabam gerando cavidades parecidas com poros.

Uma observação interessante é que, após os materiais passarem pelo procedimento de degaseificação, como descrito na parte experimental, todos apresentaram mudança de cor para um verde mais amarelado. Porém, terminada a medida e expostos novamente ao ar, eles voltam à sua cor original. Isso é um indício de que o átomo de Ni possui sítios lábeis nesses compostos, coordenados a moléculas facilmente removíveis como H_2O, que são retiradas no processo de

degaseificação e retornam em contato com o ar. PC que possuem essa característica são bastante desejados em armazenamento de gases e catálise, por serem capazes de se coordenar com o substrato. O MOF de cobre HKUST-1[38] é conhecido por ter moléculas de águas removíveis de sua estrutura, criando átomos de Cu com sítios de coordenação livres. Outro exemplo é o MOF de níquel DUT-9 sintetizado por Gedrich e colaboradores, que possui Ni coordenativamente insaturado.[52]

4.2.1.5. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para estudar a estabilidade térmica dos materiais e para obter mais informações sobre as suas composições (Figura 19). Os resultados revelaram que a parte orgânica corresponde por cerca de 60% da massa dos materiais, exceto no caso do Ni-BTC, no qual ela corresponde a cerca de 85%. Para o Ni-BDC, cerca de 10% da massa pode ser considerado moléculas adsorvidas na sua estrutura, bem como espécies fracamente coordenadas ao metal, como discutido na seção anterior. Essas substâncias são removidas até por volta de 150 °C. A total decomposição se dá entre 310-360 °C, até atingir 37% da massa original e estabilizar.

O Ni-INA apresenta uma perda acentuada de 5% de massa entra 137 e 160 °C, também devido à perda de moléculas fracamente ligadas. Após isso ele mantém uma queda leve de massa até 260 °C, onde a perda começa a ficar mais acentuada, resultando na total decomposição entre 314-355 °C 39% da massa permanece até o final da medida.

Os materiais com melamina e BTC mostraram menos estabilidade térmica, uma vez que a massa não estabilizou durante a medida, decaindo constantemente. Isso pode significar uma lenta degradação já em temperaturas mais baixas. Até cerca de

150 °C, porém, a queda é mais acentuada, o que indica a saída de espécies removíveis. Para o caso do Ni-BTC a principal degradação ocorre entre 350-382 °C, na qual a massa decai a 20%, e em seguida ainda há uma pequena queda até cerca de 405 °C, quando a massa restante atinge o mínimo de 15% da inicial. A degradação do Ni-melamina é menos abrupta, começando em 315 °C e terminando em 415 °C, retendo 41% de sua massa ao final.

Os materiais possuem boa estabilidade térmica, dentro do padrão para PC. Processos fotocatalíticos ocorrem, em geral, em temperaturas amenas, frequentemente à temperatura ambiente. Essa é uma vantagem desse tipo de processo, uma vez que aquecer um meio reacional requer dispêndio de energia. Quanto mais próxima da temperatura ambiente for a temperatura do processo, ele será mais barato, verde, e, portanto, mais viável. Assim, os materiais obtidos mostraram ser termicamente robustos o suficiente para sua aplicação nessa área.

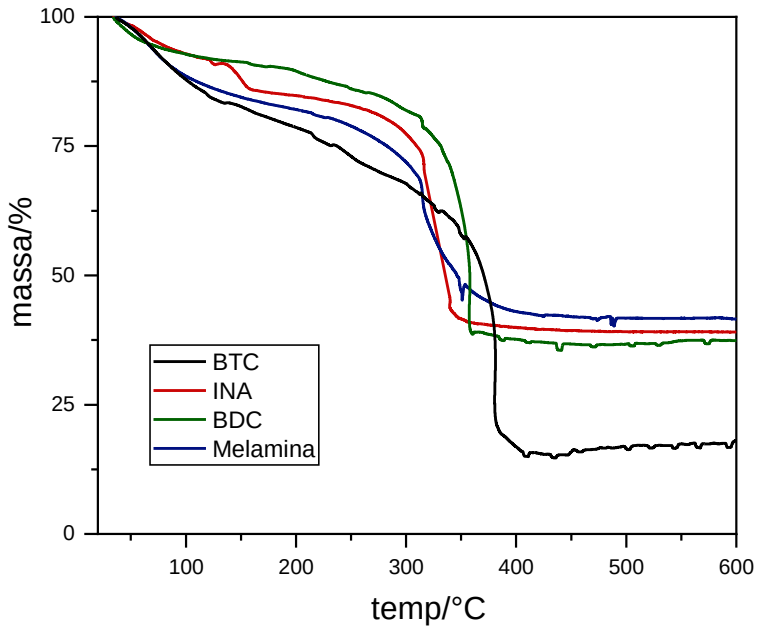

Figura 19: Análise termogravimétrica dos PC sintetizados. em atmosfera de N_2 e fluxo de 50 mL min^{-1}.

4.2.1.6. Espectrometria de Emissão Óptica

A técnica de ICP-OES permite analisar a presença de elementos específicos através da detecção da radiação eletromagnética emitida pela amostra ao passar por um plasma indutivo de argônio, uma vez que cada elemento possui seu espectro característico. As proporções de níquel encontradas em cada material estão mostradas na Tabela 3. Os resultados são coerentes com a análise termogravimétrica. Ni-melamina é o composto com maior proporção do metal na sua estrutura com 40,3%, seguida por Ni-BDC e Ni-INA, com 37,4% e 35,6%, respectivamente. Como já esperado, o Ni-BTC possui a menor proporção de Ni, com 19,6% em massa.

Não foi possível encontrar na literatura resultados de ICP-OES para PC a base de níquel. No entanto, comparando com alguns dos materiais mais conhecidos, os resultados estão dentro do padrão. No HKUST-1(Cu), o mais estudado dos MOF formado por BTC, o metal compreende 21% de sua massa. [83] Nos MOF formados por BDC, como MIL-101(Cr) e UiO-66(Zr) a proporção varia entre 18% e 55%.[84–86]

Tabela 3: Proporção de níquel nos PC sintetizados.

Amostra	Proporção de Ni/% Resultado 1	Proporção de Ni/% Resultado 2	Proporção de Ni/% Média
Ni-BTC	19,9	19,4	19,6
Ni-INA	35,6	35,6	35,6
Ni-BDC	37,0	37,7	37,4
Ni-melamina	40,4	40,2	40,3

4.2.1.7. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos visando obter informações acerca das estruturas e modos de coordenação dos PC. Para comparação, os espectros dos ligantes e do produto solvotérmico de $Ni(NO_3)_2$ também

estão representados (Figura 20). Para o BTC[87] pode-se notar várias mudanças no espectro após a coordenação. No ligante puro, a banda em 1723 cm^{-1} é atribuída a deformação axial da ligação C═O do ácido carboxílico, já em 1276 cm^{-1} aparece uma banda do grupo –COH do ácido, composta pela deformação axial da ligação C–O e pela deformação angular de C–O–H. É possível notar que essas bandas desaparecem, sinal que todo o ácido foi desprotonado. Outra evidência é o desaparecimento da banda relativa à deformação angular fora do plano da ligação O–H, situada em 918 cm^{-1}. A desprotonação causa a formação de ressonância entre os oxigênios do ácido, fazendo com que ambas as ligações sejam equivalentes. No espectro de Ni-BTC aparecem duas bandas relativas a elas: as de deformação axial assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s), em 1581 e 1374 cm^{-1}, respectivamente.

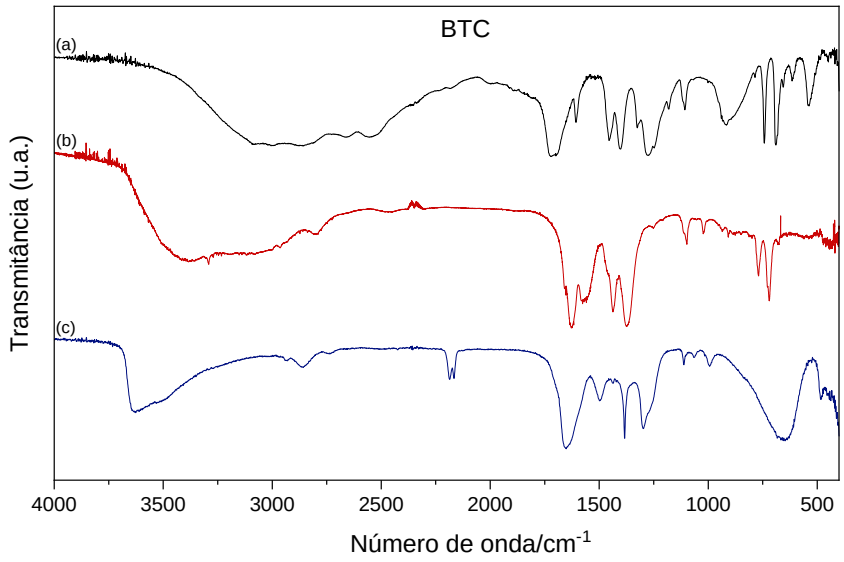

Figura 20: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante BTC (a); Ni-BTC (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

O espectro do produto obtido após o tratamento solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ apresenta bandas típicas do α-$Ni(OH)_2$,[88] referente à deformação axial Ni–OH (650

cm^{-1}), e aos O–H livres (banda estreita centrada em 3644 cm^{-1}). Nenhuma delas aparece no espectro de Ni-BTC. A banda larga centrada em 3480 cm^{-1} indica a presença de grupos O–H formando ligações de hidrogênio essa banda é notavelmente diferente para os três espectros. No material, ela está centrada em um número de onda intermediário entre o do BTC puro e do $Ni(NO_3)_2$ solvotérmico. O início íngreme presente nesse último não aparece em nenhum outro, indicando que não há O–H livre nos outros sólidos.

No caso do INA,[89] a banda de deformação axial C═O do ácido carboxílico no ligante puro está localizada em 1708 cm^{-1} (Figura 21), e seu desaparecimento mostra a total desprotonação do ácido. As bandas de deformação axial assimétrica e simétrica relativas ao carboxilato no Ni-INA aparecem em 1550 e 1384 cm^{-1}, respectivamente. As bandas atribuídas ao anel piridínico no espectro do ligante puro estão em 1615 e 1563 cm^{-1} (CC + CN), e 1472 e 1411 cm^{-1} (C–H do anel). No material sintetizado as duas primeiras desaparecem, e as duas últimas são deslocadas para números de onda maiores. Isso indica que o composto de Ni-INA está coordenado tanto pelo carboxilato quanto pelo nitrogênio do anel.

As bandas relativas ao α-$Ni(OH)_2$ também estão presentes no espectro do produto, confirmando o DRX que também mostra a formação desse subproduto. A banda de νO-H é bem mais larga, indicando a presença de moléculas de água na estrutura. A banda intensa em cerca de 1640 cm^{-1} confirma a sua existência, uma vez que está relacionada à deformação angular dessa molécula. De fato, em todos os espectros dos PC sintetizados, bem como no $Ni(NO_3)_2$ solvotérmico fica claro a presença de água. É possível notar, também, que a banda relativa ao CO adsorvido 2186 cm^{-1} quase desaparece, o que pode significar formas diferentes de interação com o material.

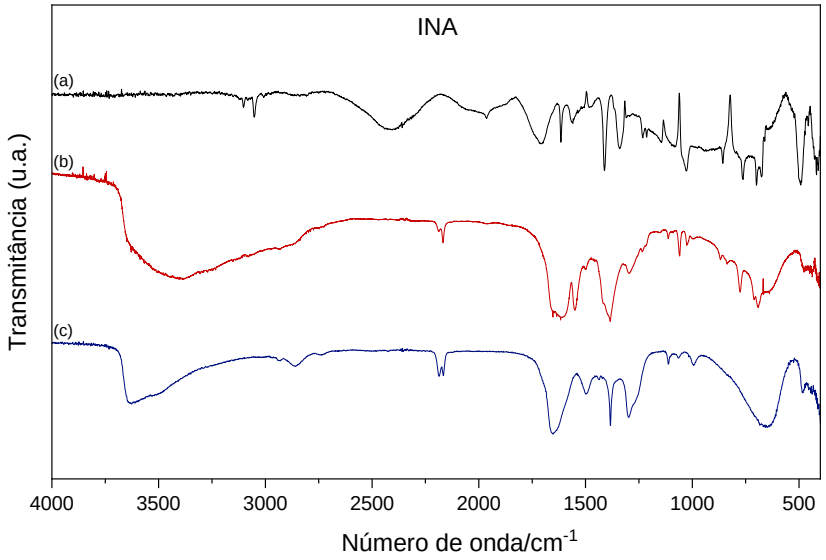

Figura 21: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante INA (a); Ni-INA (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

As bandas finas e intensas em 3589 e 3524 cm^{-1} no espectro do Ni-BDC indicam a presença de grupos O–H livres, não formando ligação de hidrogênio (Figura 22). Como nos outros casos, a banda de C=O do ácido carboxílico (1684 cm^{-1}) desaparece e as bandas de deformação axial assimétrica e simétrica aparecem em 1563 e 1368 cm^{-1}, respectivamente. O desaparecimento das bandas em 1285 e 939 cm^{-1}, ambas provenientes do grupo OH do ácido carboxílico,[90] comprova a desprotonação. Ao comparar com o espectro do $Ni(NO_3)_2$ solvotérmico, a única banda semelhante é a relativa ao CO adsorvido, em 2166 cm^{-1}.

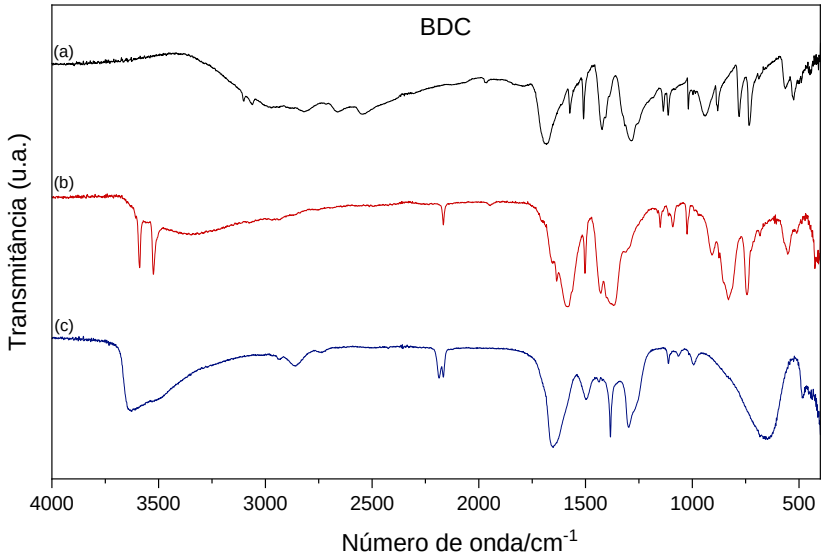

Figura 22: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante BDC (a); Ni-BDC (b); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (c). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

É possível obter indícios sobre a forma de coordenação do íon carboxilato com o metal através do espectro de infravermelho. Para isso deve-se comparar o espectro do íon ligado ao metal com o do íon livre. O carboxilato pode se coordenar de modos monodentado, bidentado ou em ponte (Figura 23). A diferença de energia entre os modos de vibração axial assimétrica e simétrica das ligações C=O do ácido desprotonado ($\Delta COO^- = \nu_{as} - \nu_s$) geralmente segue o padrão:

Bidentado < Ponte ≤ Iônico < Monodentado

Portanto, comparar a diferença $\nu_{as} - \nu_s$ do carboxilato coordenado ao níquel com a do íon livre do respectivo ligante desprotonado pode oferecer maior compreensão da estrutura formada.[91–93]

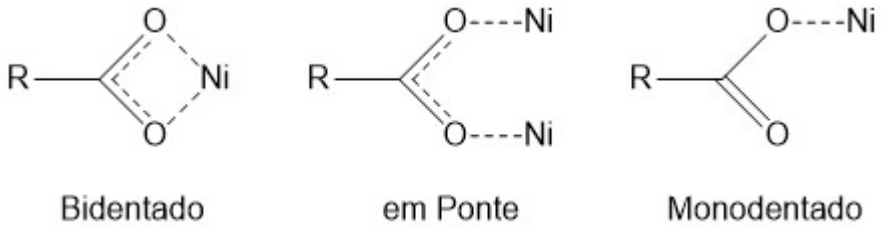

Figura 23: Possíveis modos de coordenação do íon carboxilato com o Ni^{2+}.

Para realizar a medida dos íons livres os ligantes foram dissolvidos em soluções aquosas de NaOH, e o espectro de Infravermelho foi obtido através do módulo de refletância total atenuada (ATR). A Tabela 4 mostra os resultados.

Tabela 4: Diferenças entre os modos de vibração assimétrico e simétrico dos carboxilatos ($\Delta COO^{-} = \nu_{as} - \nu_{s}$) nos PC sintetizados e nos ligantes desprotonados em solução.

	$\Delta\nu_{(as-s)}$ complexado/cm^{-1}	$\Delta\nu_{(as-s)}$ iônico/cm^{-1}
BTC	207	197
INA	166	153
BDC	195	179

Em todos os casos o $\Delta\nu_{(as-s)}$ foi maior no complexo do que no carboxilato, porém a diferença é pequena. Isso pode indicar que o íon está coordenado como um ligante monodentado, ou em ponte. Carboxilatos monodentados possuem bandas de deformação do COO^{-} entre 920-720 cm^{-1}, além de uma banda próxima a 540 cm^{-1}. Dos três ligantes, apenas o BDC apresenta essas bandas, indicando que sua coordenação é mesmo de forma monodentada. BTC e INA, devido à ausência dessas bandas e ao valor obtido de $\Delta\nu_{(as-s)}$, devem ter seus grupos carboxilatos coordenados em ponte.

Para a melamina,[94] estão apresentados os espectros antes (a) e depois (b) do tratamento solvotérmico (Figura 24). Ao comparar com os espectros dos produtos solvotérmicos da melamina e do nitrato com o do produto Ni-melamina, é possível

notar que esse espectro é quase a soma dos outros dois. As bandas referentes ao α-$Ni(OH)_2$, da mesma forma que no Ni-INA, já eram esperadas, uma vez que os picos desse composto aparecem no DRX. É possível notar que, das bandas atribuídas a CO adsorvido, a em 2186 cm^{-1} desaparece e em 2166 cm^{-1} é pouco intensa. Uma possível explicação é que esse CO, gerado pela decomposição do DMF durante a síntese, se adsorva fortemente nos poros. Isso explica a ausência desse sinal apenas no Ni-BTC, uma vez que ele não é poroso.

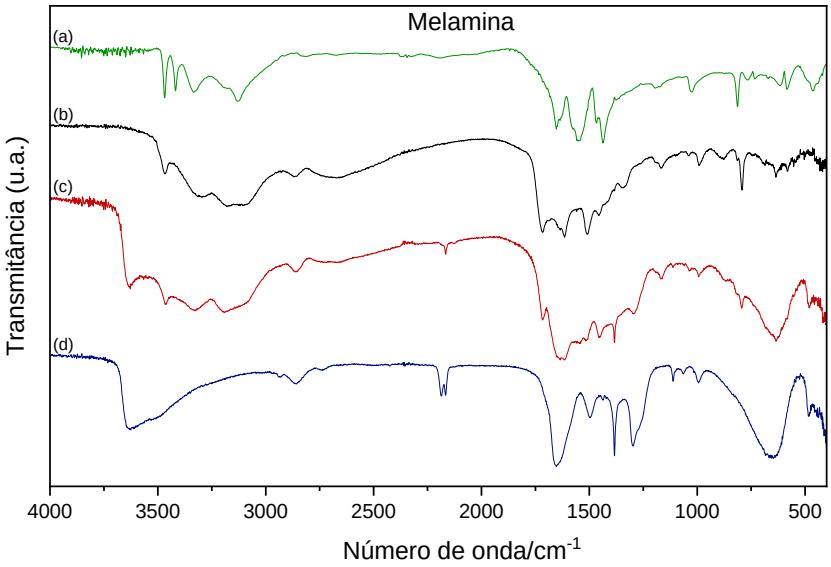

Figura 24: Espectros de FTIR entre 4000 e 400 cm^{-1} do ligante melamina antes (a) e depois do tratamento solvotérmico (b); Ni-melamina (c); produto solvotérmico do $Ni(NO_3)_2$ (d). Espectros obtidos em pastilha de KBr.

As bandas entre 3090 e 3630 cm^{-1} são atribuídas a deformações axiais de NH_2 e de grupos OH. As bandas localizadas em 1467 e 814 cm^{-1} em (a) são referentes às deformações no anel triazínico. Em (c), elas estão deslocadas para números de onda menores: 1450 e 794 cm^{-1}, respectivamente. Esse deslocamento indica coordenação do átomo de nitrogênio do anel. A banda de deformação angular N–H da amina em (a) (1653 cm^{-1}) é deslocada para valores maiores, já a banda fraca da atribuída à

ligação C–N fora do anel (1195 cm^{-1}) sofre deslocamento para números de onda menores (1166 cm^{-1}) no PC. Esses fatos são indícios de que também há coordenação dos átomos de nitrogênio fora do anel.

Os espectros de infravermelho indicam que houve coordenação dos ligantes com os metais. Também forneceram algumas ideias da estrutura dos PC, principalmente das ligações formadas pelos ácidos carboxílicos. Para todos os produtos foi possível notar a presença de água, contudo, não há nenhuma banda proveniente do DMF, ou de possíveis produtos orgânicos de sua decomposição (dimetilamina, ácido fórmico), nem de metanol, evidenciando que as etapas de lavagem e secagem foram eficientes.

4.3. Ensaios Fotocatalíticos

Os testes foram conduzidos como descrito na parte experimental. Primeiramente foi necessário ajustar a concentração das soluções de corante, para que fosse possível observar a diferença entre a fotodegradação e a adsorção. Na literatura, os ensaios de adsorção de corante em PC são geralmente realizados em soluções de concentração entre 20 e 50 mg L^{-1}. Inicialmente, foram conduzidos testes com uma solução de 10 mg L^{-1} de ABR, porém a descoloração foi quase instantânea. A concentração foi elevada a 30 mg L^{-1}, que foi satisfatório para o Ni-BTC e Ni-BDC, mas não para os demais, que descoloriram a solução em menos de 30 minutos. Isso revelou que o fenômeno da adsorção é bastante pronunciado nos materiais Ni-melamina e Ni-INA. Para eles, a concentração estipulada para os experimentos foi de 300 mg L^{-1}.

É importante comparar a fotocatálise com a adsorção e a fotólise, pois os três fenômenos podem causar a diminuição da concentração do corante. Fotólise é um

processo no qual a molécula se autodegrada após absorver radiação eletromagnética. Os elétrons participantes de ligações químicas podem sofrer excitação após a absorção de luz, ocasionando o seu rompimento. É possível, também, que outras espécies presentes no meio, por exemplo o O_2, sejam excitadas a radicais livres e reajam com o corante.[95]

A adsorção é um processo físico, no qual as espécies se aderem ao sólido devido à energia de superfície. Quanto maior for a afinidade da molécula com a superfície, mais relevante esse processo se torna. A adsorção do corante no fotocatalisador diminui a concentração da solução, causando um falso positivo para degradação, e por isso deve ser levada em consideração.

A fonte de luz utilizada, lâmpada de xenônio, é comumente utilizada como simulador da luz solar por emitir um espectro amplo em vários comprimentos de onda. Para analisar a atividade fotocatalítica na região do visível, faz-se necessário filtrar a radiação UV, para isso foi empregada uma camisa de vidro ao redor da lâmpada, que absorve essa radiação. O experimento de fotólise, irradiando a solução do corante na ausência de catalisador, foi realizado para controle, e não resultou em descoloração significativa. Ao mesmo tempo que os ensaios fotocatalíticos foram realizados, também foi efetuado o ensaio na presença do catalisador, porém no escuro. Em todos os materiais, há uma descoloração da solução no ensaio sem luz, isso se deve à adsorção do corante na superfície do fotocatalisador.

O Ni-BTC apresenta uma descoloração de cerca de 23% já nos primeiros 15 minutos (Figura 25). Após 45 minutos a concentração de ABR chegou a 72% da inicial, e variou muito pouco durante o restante do experimento. Na presença da luz visível, a concentração não se estabilizou e reduziu ao longo de todo o ensaio. A queda acentuada nos primeiros 15 minutos se repetiu aqui, porém, durante a primeira hora

a descoloração foi bem próxima àquela decorrente da adsorção. A partir dos 75 minutos a concentração do corante começou a diminuir mais pronunciadamente chegando a 56% da inicial após 240 minutos, uma diferença de 12,5% em relação ao experimento de adsorção no mesmo tempo.

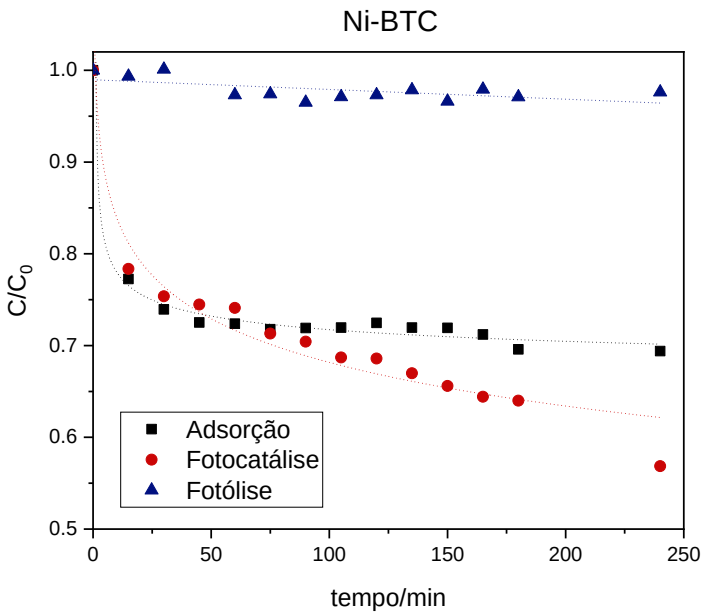

Figura 25: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-BTC frente a solução de ABR 30 mg L^{-1} sob radiação visível.

Após o ensaio, o catalisador foi filtrado da solução para que ambos fossem analisados. O material sólido filtrado foi bem mais escasso do que o esperado, indicando que o produto não é estável nas condições reacionais e degradou. Esse fato pode explicar o porquê a descoloração acelera após 75 minutos. O Ni-BTC lixiviado da estrutura pode estar atuando como um catalisador homogêneo na degradação do ABR. Na próxima seção, a discussão a respeito da estabilidade será aprofundada.

O Ni-BDC também foi testado com uma solução de 30 mg L^{-1} de ABR, porém a degradação foi muito mais acentuada (Figura 26). A adsorção nos primeiros minutos

aqui é mais proeminente, diminuindo em 36% a concentração do corante nos primeiros 15 minutos no escuro. Após isso a descoloração fica mais lenta, atingindo o equilíbrio em torno de 55%. Já na presença de luz, a concentração do corante foi mais baixa em todos os tempos medidos. Ela continuou caindo ao longo do experimento, chegando a 28% após 90 minutos de irradiação, diferença de 27% em relação à concentração final do ensaio no escuro. Esse resultado indica que o material é ativo fotocataliticamente na região do visível.

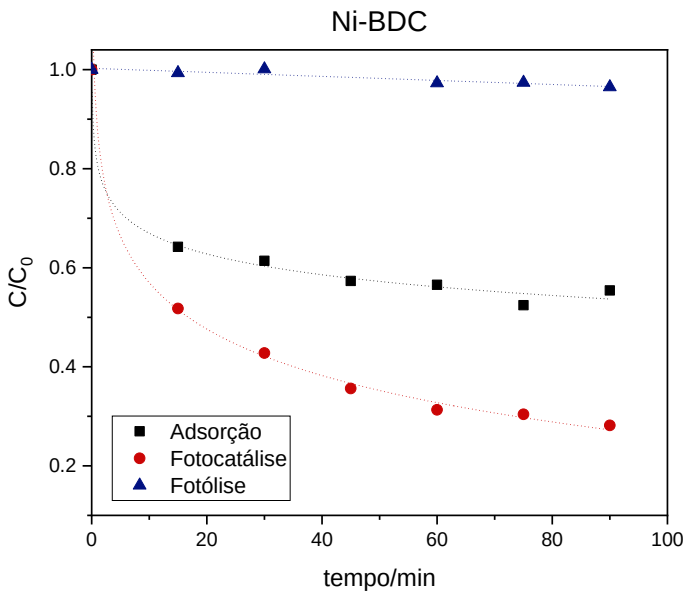

Figura 26: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-BDC frente a solução de ABR 30 mg L^{-1} sob radiação visível.

Tanto o Ni-BDC quanto o Ni-BTC apresentaram E_g superiores a 3 eV, e por isso não deveriam apresentar atividade fotocatalítica no visível. A fotocatálise, no entanto, ocorre, e isso pode se dar por alguns fatores. No caso do Ni-BTC, existe a possibilidade de ele estar se comportando como um catalisador heterogêneo, e o *gap* de energia calculado para o material não será mais o mesmo para o complexo. Todavia, outros fatores podem causar esse fenômeno.

Como mostrado através dos resultados de TGA, os compostos possuem moléculas coordenadas ao níquel de maneira fraca. Em solução, essas moléculas podem dar lugar ao ABR, que possui vários sítios com possibilidade de realizar coordenação (Figura 5). Isso alteraria a facilidade das transferências de carga, pois o próprio corante poderia funcionar como antena e absorver luz, constituindo um mecanismo de fotocatálise sensibilizada por corante.

Os outros materiais se mostraram adsorventes muito eficazes, por isso a concentração da solução de corante teve que ser mais alta, 300 mg L^{-1}. A adsorção no Ni-INA não estabilizou em nenhum momento até o final do ensaio, que foi realizado por duas horas (Figura 27). Durante os primeiros minutos a concentração diminuiu rapidamente para 78% da inicial. Após essa primeira adsorção, o decaimento da concentração foi lento, porém constante. Depois de 120 minutos, a concentração de ABR diminuiu 37%. Quando irradiada, a solução apresentou maior descoloração. A diferença entre os pontos dos dois ensaios aumentou em função do tempo, indício de uma atividade fotocatalítica constante durante toda a extensão. Apesar disso, a diferença é pequena, sinalizando uma atividade fotocatalítica baixa.

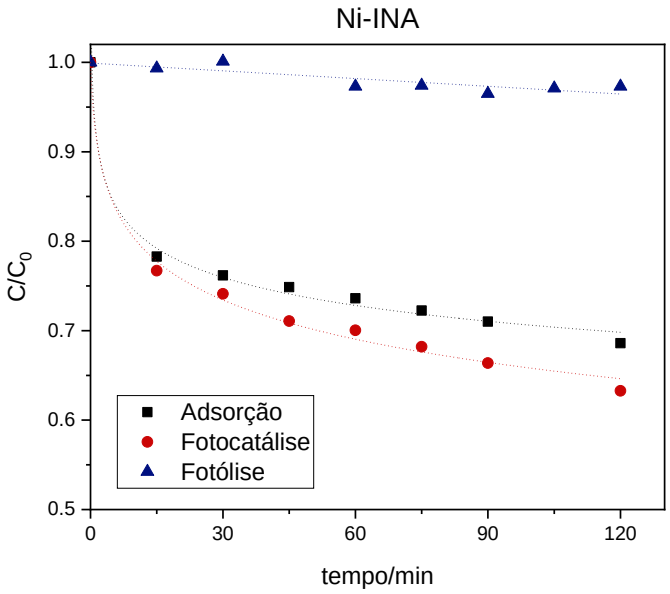

Figura 27: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-INA frente a solução de ABR 300 mg L^{-1} sob radiação visível.

O composto Ni-melamina também não atingiu o equilíbrio de adsorção durante todo o experimento de três horas (Figura 28). A concentração decaiu constantemente, com exceção da primeira hora, na qual queda foi mais pronunciada. Durante os 15 primeiros minutos a absorbância diminuiu 10%, e ao final de 180 minutos ela chegou a 66% da inicial. Sob a radiação visível a concentração atingiu níveis menores, porém seu comportamento foi diferente dos demais materiais. Após a primeira hora, o processo fotocatalítico parece perder a eficiência de descoloração. Durante os 60 primeiros minutos, a concentração decaiu mais intensamente no processo fotocatalítico comparando-se com a adsorção. Porém, após esse tempo, a intensidade da descoloração fotocatalítica diminui, e a taxa de degradação se iguala à da adsorção. Isso é uma indicação de que o material perdeu a atividade fotocatalítica após 60 minutos, e a descoloração posterior é causada apenas por adsorção.

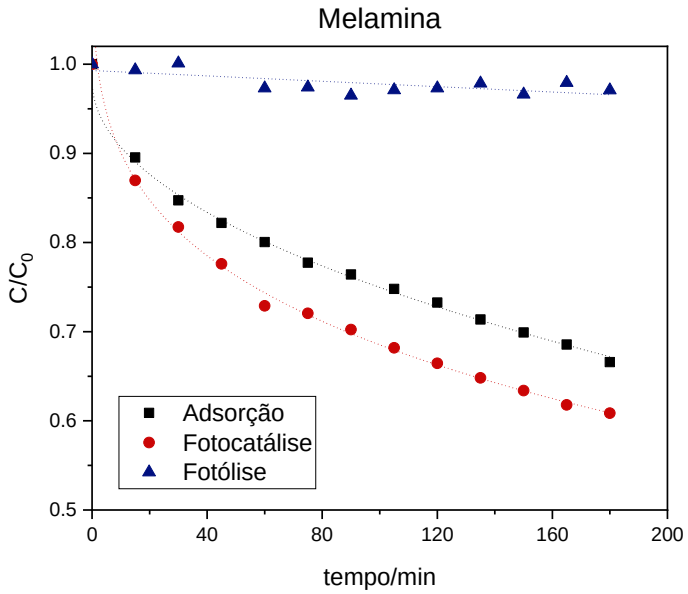

Figura 28: Ensaios de fotólise, adsorção e fotocatálise do Ni-melamina frente a solução de ABR 300 mg L^{-1} sob radiação visível.

De uma forma ou de outra, todos os ensaios apresentaram maiores degradação na presença do fotocatalisador e da radiação luminosa, evidenciando que todos os materiais são fotocatalisadores. Os resultados de adsorção também foram interessantes, principalmente para Ni-INA e Ni-melamina.

4.4. Análises de Estabilidade

4.4.1. Espectrometria de Emissão Óptica

Os sistemas reacionais foram filtrados após os ensaios e as soluções restantes foram analisadas para determinar a presença de Ni através da técnica de ICP-OES (Tabela 5). Como já era previsto, grande parte do metal do Ni-BTC lixivia para a solução. Isso mostra sua instabilidade nas condições experimentais. Os resultados do ICP-OES mostram uma decomposição cerca de duas vezes maior em comparação aos Ni-INA e Ni-BDC, e dez vezes maior em comparação ao Ni-melamina em valores absolutos.

Tabela 5: Comparação entre as concentrações de Ni utilizadas na reação, e encontrada na água pós-fotocatálise.

Amostra	Concentração total de Ni/mg·L^{-1}	Concentração na solução pós ensaio/mg·L^{-1}	Níquel lixiviado/%
Ni-BTC	196,4	160,57	81,76
Ni-INA	356,2	88,19	24,76
Ni-BDC	373,6	76,91	20,59
Ni-melamina	402,8	16,36	4,06

Utilizando como base as proporções de níquel obtidas pela análise de ICP-OES do material, e considerando que sua concentração no meio reacional é de 1 mg mL^{-1}, é possível calcular a concentração de Ni total utilizada. 81,76% do Ni-BTC se decompôs, cerca de três vezes mais que Ni-INA (24,76%), quatro vezes a decomposição do Ni-BDC (20,59%) e 20 vezes comparado ao Ni-melamina. Esse resultado mostra que os materiais possuem estabilidade relativamente baixa nas condições experimentais.

Sem dúvida, o mais estável é o Ni-melamina, com apenas 4,06% de lixiviação. Essa maior estabilidade pode ser explicada considerando a teoria ácido-base de Pearson, ou HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)[96–98]. Em sua teoria, Pearson leva em consideração a definição de ácidos e bases de Lewis, na qual essas são definidas como espécies doadoras de par de elétrons, e aqueles são definidos aceptores.

Pearson classifica as bases e ácidos como duros, moles, ou de fronteira, de acordo com suas propriedades eletrônicas: uma base dura é uma espécie com baixa polarizabilidade, alta eletronegatividade e alto potencial de redução, ou seja, uma espécie que tende a reter seus elétrons. Bases moles são polarizáveis, possuem eletronegatividade mais baixa e são facilmente oxidadas. As principais características dos ácidos para classifica-los como duro ou mole são: tamanho, carga/estado de

oxidação e estrutura eletrônica. Ácidos duros são aqueles menores, com carga maior e menor número de elétrons *d*.

Tabela 6: Classificação de ácidos e bases de acordo com sua dureza/moleza. Adaptada da referência.[97]

ÁCIDOS	Duros	H^+, cátions alcalinos e alcalinos terrosos, Al^{3+}, Sc^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, La^{3+}, N^{3+}, Cl^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, WO^{4+}, VO^{2+}, BF_3, RPO_2, RSO_2 SO_3, CO_2
	Moles	Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+, Pt^{4+}, Te^{4+}, Tl^{3+}, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, RS^+, Ser^+, RTe^+, I^+, Br^+, HO^+, RO^+, I_2, Br_2, trinitrobenzeno, O, Cl, Br, I, N, Mº (átomo metálico)
	Fronteira	Fe^{2+}, Co^{2+}, $\underline{Ni^{2+}}$, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, Ir^{3+}, SO_2, NO^+, Os^{2+}
BASES	Duros	H_2O, OH^-, F^-, $\underline{RCO_2^-}$, PO_4^{2-}, SO_4^{2-}, ROH, RO^-, NH_3, RNH_2, N_2H_4
	Moles	R_2S, RSH, RS^-, I^-, SCN^-, CN^-, CO, benzeno, H^-, R^-
	Fronteira	<u>Anilina</u>, <u>piridina</u>, N_3^-, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}, N_2

De acordo com a teoria HSAB, ácidos duros se ligam mais fortemente com bases duras, ácidos moles preferem bases moles e ácidos de fronteira têm mais afinidade por bases de fronteira. Isso não significa que compostos formados por ácidos e bases de categorias diferentes não existem ou não são estáveis, apenas que, comparativamente, espécies de mesma categoria possuem maior força de ligação. O carboxilato é considerado uma base dura, enquanto o íon Ni^{2+} é considerado um ácido de fronteira. Não foi encontrado na literatura a classificação da melamina em relação à sua dureza. Foi assumido seu caráter de base de fronteira devido à classificação de compostos semelhantes, como piridina e anilina. Por essa teoria, o Ni^{2+} deve ter maior interação com uma base de fronteiram, fato que contribui para a menor lixiviação do Ni-melamina.

Em um de seus artigos sobre HSAB, Pearson também comenta sobre a solubilidade.[98] Basicamente, solventes duros dissolvem ácidos e bases duros e solventes moles dissolvem ácidos e bases moles. Uma vez que a água é um solvente duro, a solubilidade do carboxilato é maior que a da melamina, efeito que pode ter contribuído para a maior lixiviação dos ligantes derivados de ácidos carboxílicos.

4.4.2. Espectroscopia de Infravermelho

Os catalisadores retirados do meio reacional foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho, e os resultados estão mostrados na Figura 29. Está exibida a região entre 1800-400 cm^{-1}. Para cada material, o espectro em preto representa antes da fotocatálise frente a solução de ABR; em azul, após o ensaio; e em vermelho está representado o espectro do corante ABR. O Ni-BTC é o que apresentou maiores mudanças, o que não é surpresa, sendo ele o que mais se decompõe. Há o surgimento de uma banda larga na região de 650 cm^{-1} atribuída ao $Ni(OH)_2$, apontando para uma possível conversão. As bandas ν_{as} e ν_s do carboxilato estão muito menos intensas.

As bandas do Ni-INA estão mais finas e deslocadas na maior parte dos casos, a grande maioria ainda está presente. A estrutura parece ter se preservado, todas as bandas no espectro pós fotocatálise podem ser vistas no espectro anterior ou no do corante. As bandas do Ni-BDC também ficaram mais finas e, em alguns casos, menos intensas, porém não houve mudanças perceptíveis em suas posições. As bandas que mais perderam intensidade foram aquelas relativas a deformações do anel em 550, 1502 e entre 1000-1170 cm^{-1}. Não foram observadas bandas que desapareceram pós fotocatálise. De modo geral, o Ni-melamina também manteve a estrutura. Não há

aparecimento de bandas novas a não ser algumas do corante. Também não há deslocamento perceptível das bandas existentes.

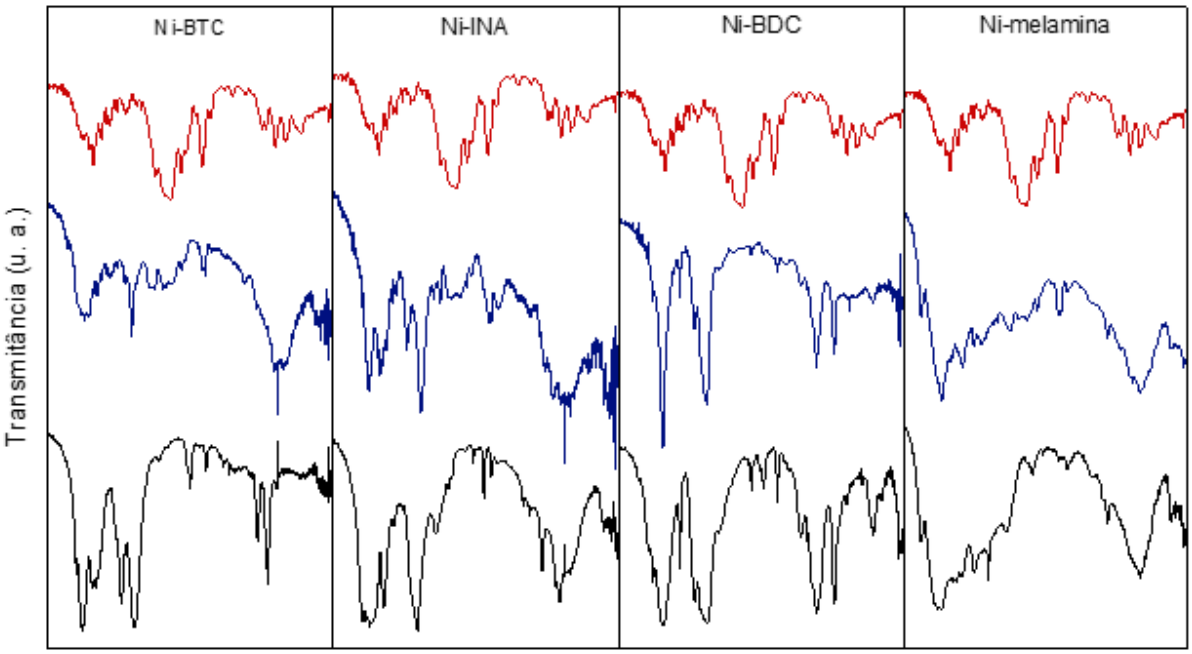

Figura 29: Espectro de FTIR dos PC de níquel antes (preto) e após (azul) o processo de fotocatálise. Em vermelho está representado o espectro do corante ABR. Espectros entre 1800 e 400 cm^{-1}.

Os resultados mostram que o Ni-BTC é o menos estável nas condições dos ensaios fotocatalíticos. Além da maior parte terminar dissolvida no meio reacional, o sólido restante não possui a conformação inicial. Ni-melamina foi o catalisador que menos lixiviou, além de aparentar não sofrer mudanças estruturais. Os demais apresentam lixiviação parecida, e sofreram pouca alteração nos espectros de infravermelho.

5. CONCLUSÃO

O uso de polímeros de coordenação como fotocatalisadores heterogêneos ainda está em sua fase inicial. Atualmente existem poucos trabalhos na área utilizando níquel como unidade inorgânica. Os PC relatados no presente trabalho mostraram atividade fotocatalítica na luz visível. Isso é um importante resultado, principalmente porque o Ni é um metal barato, de baixa toxicidade e abundante no meio ambiente.

Os resultados de DRX e FTIR mostram que o método solvotérmico com DMF nas condições empregadas é eficiente para síntese de polímeros de coordenação de níquel. Também mostram que, até onde foi possível apurar, os materiais sintetizados são inéditos. A diferença visível entre os produtos mostra a obtenção de PC diferentes, o que foi comprovado por DRX e confirmado pelas demais técnicas experimentais utilizadas na caracterização.

A análise de DRS mostra que os átomos de Ni estão coordenados em geometria octaédrica. Pelo cálculo do E_g os materiais Ni-BDC e Ni-BTC não deveriam ser ativos no visível, mas eles apresentaram atividade. O Ni-BTC parece funcionar como fotocatalisador homogêneo após a degradação da estrutura cristalina. O Ni-BDC possui sítios lábeis na sua estrutura, que podem se coordenar com o corante facilitando a degradação. A presença desses sítios é confirmada em todos os materiais pela análise de TGA e a mudança reversível de coloração observada após o processo de degaseificação.

A escolha dos ligantes orgânicos é de extrema importância. Os resultados mostraram que a coordenação do níquel com ligantes através de grupos carboxilatos foi menos estável do que com a melamina. A teoria ácido-base de Pearson oferece uma explicação para esse fato, uma vez que a dureza do metal é mais próxima da

dureza de ligantes piridínicos e anilínicos. Os resultados apresentados evidenciaram a importância de alinhar a escolha do metal e do ligante para a síntese de PC estáveis. Além disso, maior deslocalização eletrônica nos ligantes possibilita a absorção de radiações menos energéticas.

As análises de infravermelho deixaram claro que os grupos carboxilatos se desprotonaram completamente e estavam coordenados ao metal. Em Ni-INA e Ni-BTC eles se coordenaram em ponte, e em Ni-BDC eles se coordenaram de forma monodentada. Os espectros também mostraram que os átomos de nitrogênio dos anéis, tanto do INA quanto da melamina, estavam se coordenando aos metais.

A adsorção foi muito mais intensa nos materiais Ni-melamina e Ni-INA. Este último possui uma área superficial próxima ao Ni-BDC, mas um volume de poro pouco mais de duas vezes maior. Os resultados indicaram que, nesse caso, o fenômeno da adsorção depende mais da porosidade do que da érea superficial.

A comparação com a fotólise da solução de ABR sob a luz visível e na ausência de luz indicaram que todos os materiais apresentaram atividade sob radiação visível. Isso demonstra que polímeros de coordenação de níquel podem ser empregados como fotocatalisadores heterogêneos.

5.1. Perspectivas

As estruturas dos PC apresentados nesse trabalho não foram elucidadas. Esse é um ponto importante para entender melhor o funcionamento desses materiais. Também é preciso esclarecer o mecanismo pelo qual o processo fotocatalítico ocorre, e se ele leva à total mineralização dos poluentes. O estudo de descoloração realizado no presente trabalho não mostra se o corante é completamente mineralizado, e isso

é um resultado importante, uma vez que os produtos de degradação podem ser mais nocivos que o poluente inicial.

Uma das principais características dos PC, que os torna uma classe de materiais muito atraente, é a possibilidade de modelá-los através de modificações simples. Os compostos sintetizados aqui se mostraram um bom ponto de partida. Vários estudos podem ser realizados a partir dos presentes resultados, visando o aperfeiçoamento dos PC. A funcionalização dos ligantes orgânicos, por exemplo, pode promover mudanças significativas em parâmetros importantes como absorção de radiação, atividade fotocatalítica e estabilidade.

Também se faz necessário um estudo para otimizar as condições de síntese (tempo, temperatura, solvente, etc.). Para que o catalisador seja o mais verde possível, é importante minimizar os gastos de energia, o uso de solventes orgânicos e a geração de resíduos durante sua preparação.

A estabilidade nas condições experimentais é uma desvantagem dos fotocatalisadores estudados, porém a aplicação dos mesmos em outros tipos de reação é uma possibilidade. Reações com o substrato em fase gasosa, por exemplo, uma vez que a estabilidade térmica é relativamente boa.

De forma geral, destaca-se que polímeros de coordenação baseados em níquel apresentam grande potencial na área de fotocatálise. O campo ainda é novo e pouco explorado. Existe uma infinidade de ligantes orgânicos ainda não investigados, que podem formar PC com propriedades físico-químicas extremamente interessantes (área superficial, porosidade, estabilidade, etc.), bem como atividades fotocatalíticas maiores.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1) Barbir, F.; Veziroglu, T.; Plassjr, H. Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use. *Int. J. Hydrogen Energy* **1990**, *15* (10), 739–749.

(2) Hubbert, M. K. Energy from Fossil Fuels. *Science (80-.).* **1949**, *109* (2823), 103–109.

(3) Jaeger, C. C.; Jaeger, J. Three Views of Two Degrees. *Reg. Environ. Chang.* **2011**, *11* (SUPPL. 1), 15–26.

(4) UNFCCC. Adoption of The Paris Agreement: Proposal by the President to the United Nations Framework Convention on Climate Change. **2015**, *21932* (December), 1–32.

(5) Panwar, N. L.; Kaushik, S. C.; Kothari, S. Role of Renewable Energy Sources in Environmental Protection: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15* (3), 1513–1524.

(6) Harrington, R. Here's how much of the world would need to be covered in solar panels to power Earth https://www.businessinsider.com/map-shows-solar-panels-to-power-the-earth-2015-9 (accessed May 30, 2018).

(7) Roy, S. C.; Varghese, O. K.; Paulose, M.; Grimes, C. a. Toward Solar Fuels : Photocatalytic Hydrocarbons. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1259–1278.

(8) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering Coordination Polymers for Photocatalysis. *Nano Energy* **2016**, *22*, 149–168.

(9) Fromme, P.; Grotjohann, I. Structure of Photosystems I and II. *Results Probl. Cell Differ.* **2008**, *45*, 33–72.

(10) Ibhadon, A.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 189–218.

(11) Mills, A.; Le Hunte, S. An Overview of Semiconductor Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1997**, *108* (1), 1–35.

(12) Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W.; Ye, L.; Wang, D.; Yang, L.; Fu, X.; Li, Z. Studies on Photocatalytic CO2 Reduction over NH 2-Uio-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal-Organic Frameworks. *Chem. - A Eur. J.* **2013**, *19* (42), 14279–14285.

(13) Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal-Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO2 Reduction. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51* (14), 3364–3367.

(14) Braslavsky, S. E. Glossary of Terms Used in Photochemistry, 3rd Edition (IUPAC Recommendations 2006). *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79* (3), 293–465.

(15) Fox, M. A.; Dulay, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chem. Rev.* **1993**, *93* (1), 341–357.

(16) Lu, H.; Yao, J. Recent Advances in Liquid-Phase Heterogeneous Photocatalysis for Organic Synthesis by Selective Oxidation. *Curr. Org. Chem.* **2014**, *18* (10), 1365–1372.

(17) Palmisano, G.; Augugliaro, V.; Pagliaro, M.; Palmisano, L. Photocatalysis: A Promising Route for 21st Century Organic Chemistry. *Chem. Commun.* **2007**, No. 33, 3425.

(18) Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous Photocatalyst Materials for Water Splitting. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (1), 253–278.

(19) Ismail, A. A.; Bahnemann, D. W. Photochemical Splitting of Water for Hydrogen Production by Photocatalysis: A Review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *128*, 85–101.

(20) Corma, A.; Garcia, H. Photocatalytic Reduction of CO2 for Fuel Production: Possibilities and Challenges. *J. Catal.* **2013**, *308*, 168–175.

(21) Mills, A.; Davies, R. H.; Worsley, D. Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *22*, 417–425.

(22) Mahlambi, M. M.; Ngila, C. J.; Mamba, B. B. Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants : The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles — A Review. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–29.

(23) Wang, C. C.; Li, J. R.; Lv, X. L.; Zhang, Y. Q.; Guo, G. S. Photocatalytic Organic Pollutants Degradation in Metal-Organic Frameworks. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (9), 2831–2867.

(24) Rodríguez, M.; Malato, S.; Pulgarin, C.; Contreras, S.; Curcó, D.; Giménez, J.; Esplugas, S. Optimizing the Solar Photo-Fenton Process in the Treatment of Contaminated Water. Determination of Intrinsic Kinetic Constants for Scale-Up. *Sol. Energy* **2005**, *79* (4), 360–368.

(25) Cole-hamilton, D. J. Homogeneous Catalysis — New Approaches to Catalyst Separation , Recovery , and Recycling. **2010**, *1702* (2003), 1702–1707.

(26) Qu, Y.; Duan, X. Progress, Challenge and Perspective of Heterogeneous Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2568–2580.

(27) Kisch, H. Semiconductor Photocatalysis - Mechanistic and Synthetic Aspects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (3), 812–847.
(28) Mendoza, B. Total Solar Irradiance and Climate. *Adv. Sp. Res.* **2005**, *35* (5), 882–890.
(29) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés I Xamena, F. X.; Garcia, H. Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF). *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13* (18), 5106–5112.
(30) Wang, H.; Yuan, X.; Wu, Y.; Zeng, G.; Chen, X.; Leng, L.; Wu, Z.; Jiang, L.; Li, H. Facile Synthesis of Amino-Functionalized Titanium Metal-Organic Frameworks and Their Superior Visible-Light Photocatalytic Activity for Cr(VI) Reduction. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *286*, 187–194.
(31) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of Metal–organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (8), 1715–1724.
(32) Janiak, C. Engineering Coordination Polymers towards Applications. *Dalt. Trans.* **2003**, No. 14, 2781–2804.
(33) Li, W.; Yang, F.; Fang, X.; Rui, Y.; Tang, B. Systematic Post-Synthetic Modification of Metal-Organic Framework (ZIF-67) with Superior Cyclability for Lithium-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* **2018**, *282*, 276–285.
(34) Farha, O. K.; Yazaydin, A. Ö.; Eryazici, I.; Malliakas, C. D.; Hauser, B. G.; Kanatzidis, M. G.; Nguyen, S. T.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T. De Novo Synthesis of a Metal-Organic Framework Material Featuring Ultrahigh Surface Area and Gas Storage Capacities. *Nat. Chem.* **2010**, *2* (11), 944–948.
(35) Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, a O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks. *Science (80-.).* **2010**, *329* (5990), 424–428.
(36) Lin, X.; Telepeni, I.; Blake, A. J.; Dailly, A.; Brown, C. M.; Simmons, J. M.; Zoppi, M.; Walker, G. S.; Thomas, K. M.; Mays, T. J.; et al. High Capacity Hydrogen Adsorption in Cu(II) Tetracarboxylate Framework Materials: The Role of Pore Size, Ligand Functionalization, and Exposed Metal Sites. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (6), 2159–2171.
(37) Li, Y.; Xie, L.; Liu, Y.; Yang, R.; Li, X. Favorable Hydrogen Storage Properties of M(HBTC)(4,4'-Bipy).3DMF (M = Ni and Co). *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (22), 10372–10377.
(38) Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane Storage in Metal-Organic Frameworks: Current Records, Surprise Findings, and Challenges. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (32), 11887–11894.
(39) Ge, J.; Liu, L.; Qiu, L.; Jiang, X.; Shen, Y. Facile Synthesis of Amine-Functionalized MIL-53(Al) by Ultrasound Microwave Method and Application for CO2 Capture. *J. Porous Mater.* **2016**, *23* (4), 857–865.
(40) Yang, Q.; Vaesen, S.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Wu, D.; Lago, A.; Devic, T.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Llewellyn, P. L.; et al. A Water Stable Metal-Organic Framework with Optimal Features for CO_2 Capture. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52* (39), 10316–10320.
(41) Sarker, M.; Song, J. Y.; Jhung, S. H. Adsorption of Organic Arsenic Acids from Water over Functionalized Metal-Organic Frameworks. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *335*, 162–169.
(42) Pramanik, S.; Zheng, C.; Zhang, X.; Emge, T. J.; Li, J. New Microporous Metal-Organic Framework Demonstrating Unique Selectivity for Detection of High Explosives and Aromatic Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (12), 4153–4155.
(43) Nagarkar, S. S.; Joarder, B.; Chaudhari, A. K.; Mukherjee, S.; Ghosh, S. K. Highly Selective Detection of Nitro Explosives by a Luminescent Metal-Organic Framework. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2013**, *52* (10), 2881–2885.
(44) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-Organic Frameworks: A New Class of Porous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73* (1–2), 3–14.
(45) Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; et al. Porous Metal-Organic-Framework Nanoscale Carriers as a Potential Platform for Drug Deliveryand Imaging. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 172–178.
(46) Wang, C.; Xie, Z.; Dekrafft, K. E.; Lin, W. Doping Metal-Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (34), 13445–13454.
(47) Seo, J. S.; Whang, D.; Lee, H.; Jun, S. I.; Oh, J.; Jeon, Y. J.; Kim, K. A Homochiral Metal - Organic Porous Material for Enantioselective Serparation and Catalysis. *Nature* **2000**, *April 2740* (6781), 982–986.
(48) Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A.; Garcia, H. Applications for Metal-Organic Frameworks

(MOFs) as Quantum Dot Semiconductors. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (1), 80–85.
(49) He, J.; Wang, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Duan, D.; Wang, Y.; Yan, Z. A Dye-Sensitized Pt@UiO-66(Zr) Metal–organic Framework for Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Production. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (53), 7063–7066.
(50) Wang, G.; Sun, Q.; Liu, Y.; Huang, B.; Dai, Y.; Zhang, X.; Qin, X. A Bismuth-Based Metal-Organic Framework as an Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst. *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21* (6), 2364–2367.
(51) Zhou, T.; Du, Y.; Borgna, A.; Hong, J.; Wang, Y.; Han, J.; Zhang, W.; Xu, R. Post-Synthesis Modification of a Metal-Organic Framework to Construct a Bifunctional Photocatalyst for Hydrogen Production. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (11), 3229–3234.
(52) Gedrich, K.; Senkovska, I.; Klein, N.; Stoeck, U.; Henschel, A.; Lohe, M. R.; Baburin, I. A.; Mueller, U.; Kaskel, S. A Highly Porous Metal-Organic Framework with Open Nickel Sites. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49* (45), 8489–8492.
(53) Nasalevich, M. A.; Goesten, M. G.; Savenije, T. J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Enhancing Optical Absorption of Metal–organic Frameworks for Improved Visible Light Photocatalysis. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (90), 10575–10577.
(54) Wang, D.; Huang, R.; Liu, W.; Sun, D.; Li, Z. Fe-Based MOFs for Photocatalytic CO2 Reduction: Role of Coordination Unsaturated Sites and Dual Excitation Pathways. *ACS Catal.* **2014**, *4* (12), 4254–4260.
(55) Jia, H.; Yao, Y.; Zhao, J.; Gao, Y.; Luo, Z.; Du, P. A Novel Two-Dimensional Nickel Phthalocyanine-Based Metal–organic Framework for Highly Efficient Water Oxidation Catalysis. *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (3), 1188–1195.
(56) Almáši, M.; Zeleňák, V.; Opanasenko, M. V.; Čejka, J. Efficient and Reusable Pb(II) Metal–Organic Framework for Knoevenagel Condensation. *Catal. Letters* **2018**, *148* (8), 2263–2273.
(57) Gao, J.; Miao, J.; Li, P.-Z.; Teng, W. Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, Q. A P-Type Ti(Iv)-Based Metal–organic Framework with Visible-Light Photo-Response. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (29), 3786–3788.
(58) Bai, X.; Chen, D.; Li, L.; Shao, L.; He, W.; Chen, H.; Li, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, T.; et al. Fabrication of MOF Thin Films at Miscible Liquid–Liquid Interface by Spray Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (31), 25960–25966.
(59) Augustyniak, A. W.; Sadakiyo, M.; Navarro, J. A. R.; Trzeciak, A. M. Design of Shape-Palladium Nanoparticles Anchored on Titanium(IV) Metal-Organic Framework: Highly Active Catalysts for Reduction of p -Nitrophenol in Water. *ChemistrySelect* **2018**, *3* (27), 7934–7939.
(60) Kar, A. K.; Srivastava, R. An Efficient and Sustainable Catalytic Reduction of Carbon–carbon Multiple Bonds, Aldehydes, and Ketones Using a Cu Nanoparticle Decorated Metal Organic Framework. *New J. Chem.* **2018**, *42* (12), 9557–9567.
(61) Suslick, K. S.; Bhyrappa, P.; Chou, J. H.; Kosal, M. E.; Nakagaki, S.; Smithenry, D. W.; Wilson, S. R. Microporous Porphyrin Solids. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 283–291.
(62) Gándara, F.; Puebla, E. G.; Iglesias, M.; Proserpio, D. M.; Snejko, N.; Monge, M. A. Controlling the Structure of Arenedisulfonates toward Catalytically Active Materials. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (4), 655–661.
(63) Yu, Q.; Dong, H.; Zhang, X.; Zhu, Y.-X.; Wang, J.-H.; Zhang, F.-M.; Sun, X.-J. Novel Stable Metal–organic Framework Photocatalyst for Light-Driven Hydrogen Production. *CrystEngComm* **2018**, *20* (23), 3228–3233.
(64) Yi, X.-H.; Wang, F.-X.; Du, X.-D.; Fu, H.; Wang, C.-C. Highly Efficient Photocatalytic Cr(VI) Reduction and Organic Pollutants Degradation of Two New Bifunctional 2D Cd/Co-Based MOFs. *Polyhedron* **2018**, *152*, 216–224.
(65) Tilgner, D.; Friedrich, M.; Verch, A.; de Jonge, N.; Kempe, R. A Metal-Organic Framework Supported Nonprecious Metal Photocatalyst for Visible-Light-Driven Wastewater Treatment. *ChemPhotoChem* **2018**, *2* (4), 349–352.
(66) Xu, C.; Sun, K.; Zhou, Y.-X.; Ma, X.; Jiang, H.-L. Light-Enhanced Acid Catalysis over a Metal–organic Framework. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (20), 2498–2501.
(67) Nasalevich, M. a.; van der Veen, M.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Metal–organic Frameworks as Heterogeneous Photocatalysts: Advantages and Challenges. *CrystEngComm* **2014**, *16* (23), 4919–4926.
(68) Dalrymple, O. K.; Yeh, D. H.; Trotz, M. A. Removing Pharmaceuticals and Endocrine-Disrupting Compounds from Wastewater by Photocatalysis. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2007**, *82* (2), 121–134.
(69) Houillon, G.; Jolliet, O. Life Cycle Assessment of Processes for the Treatment of Wastewater Urban Sludge: Energy and Global Warming Analysis. *J. Clean. Prod.* **2005**, *13* (3), 287–299.

(70) Deng, Y.; Zhao, R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr. Pollut. Reports* **2015**, *1* (3), 167–176.
(71) Kochetygov, I.; Bulut, S.; Asgari, M.; Queen, W. L. Selective CO2 Adsorption by a New Metal–organic Framework: Synergy between Open Metal Sites and a Charged Imidazolinium Backbone. *Dalt. Trans.* **2018**, *47* (31), 10527–10535.
(72) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60* (2), 309–319.
(73) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
(74) Choi, J. R.; Tachikawa, T.; Fujitsuka, M.; Majima, T. Europium-Based Metal-Organic Framework as a Photocatalyst for the One-Electron Oxidation of Organic Compounds. *Langmuir* **2010**, *26* (13), 10437–10443.
(75) Huang, L. Synthesis, Morphology Control, and Properties of Porous Metal–organic Coordination Polymers. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58* (2), 105–114.
(76) Bai, X.; Chen, D.; Li, L.; Shao, L.; He, W.; Chen, H.; Li, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Wang, T.; et al. Fabrication of MOF Thin Films at Miscible Liquid–Liquid Interface by Spray Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (31), 25960–25966.
(77) Zhu, Z.; Zhang, Y.; Liu, H.; Wei, N. Synthesis of Original Spherical α-Ni(OH)2 Architectures by Microwave-Assisted Hydrothermal Method and Their in Situ Thermal Convention to NiO. *Superlattices Microstruct.* **2012**, *51* (2), 232–238.
(78) Zhang, N.; Brugger, J.; Etschmann, B.; Ngothai, Y.; Zeng, D. Thermodynamic Modeling of Poorly Complexing Metals in Concentrated Electrolyte Solutions: An X-Ray Absorption and UV-Vis Spectroscopic Study of Ni(II) in the NiCl2-MgCl2-H2O System. *PLoS One* **2015**, *10* (4), 1–23.
(79) Fridman. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi* **1966**, *15* (2), 627–637.
(80) Davis, E. A.; Mott, N. F. Conduction in Non-Crystalline Systems V. Conductivity, Optical Absorption and Photoconductivity in Amorphous Semiconductors. *Philos. Mag.* **1970**, *22* (179), 903–922.
(81) Galarneau, A.; Villemot, F.; Rodriguez, J.; Fajula, F.; Coasne, B. Validity of the T-Plot Method to Assess Microporosity in Hierarchical Micro/Mesoporous Materials. *Langmuir* **2014**, *30* (44), 13266–13274.
(82) Novruzova, N.; Tuel, A.; Farrusseng, D.; Meunier, F. C. Influence of Crystal Size on the Uptake Rate of Isooctane in Plain and Hollow Silicalite-1 Crystals. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *228*, 147–152.
(83) Luo, Q. xing; An, B. wen; Ji, M.; Park, S. E.; Hao, C.; Li, Y. qin. Metal–organic Frameworks HKUST-1 as Porous Matrix for Encapsulation of Basic Ionic Liquid Catalyst: Effect of Chemical Behaviour of Ionic Liquid in Solvent. *J. Porous Mater.* **2014**, *22* (1), 247–259.
(84) de la Iglesia, Ó.; Sorribas, S.; Almendro, E.; Zornoza, B.; Téllez, C.; Coronas, J. Metal-Organic Framework MIL-101(Cr) Based Mixed Matrix Membranes for Esterification of Ethanol and Acetic Acid in a Membrane Reactor. *Renew. Energy* **2016**, *88*, 12–19.
(85) Molavi, H.; Eskandari, A.; Shojaei, A.; Mousavi, S. A. Enhancing CO2/N2 Adsorption Selectivity via Post-Synthetic Modification of NH2-UiO-66(Zr). *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 193–201.
(86) Jiao, Y.; Liu, Y.; Zhu, G.; Hungerford, J. T.; Bhattacharyya, S.; Lively, R. P.; Sholl, D. S.; Walton, K. S. Heat-Treatment of Defective UiO-66 from Modulated Synthesis: Adsorption and Stability Studies. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (42), 23471–23479.
(87) Mahalakshmi, G.; Balachandran, V. FT-IR and FT-Raman Spectra, Normal Coordinate Analysis and Ab Initio Computations of Trimesic Acid. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *124*, 535–547.
(88) Acharya, R.; Subbaiah, T.; Anand, S.; Das, R. P. Effect of Precipitating Agents on the Physicochemical and Electrolytic Characteristics of Nickel Hydroxide. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (20), 3089–3095.
(89) Bardak, F.; Atac, A.; Kurt, M. Infrared and Raman Study of Some Isonicotinic Acid Metal(II) Halide and Tetracyanonickelate Complexes. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2009**, *71* (5), 1896–1900.
(90) Téllez S, C. A.; Hollauer, E.; Mondragon, M. .; Castaño, V. M. Fourier Transform Infrared and Raman Spectra, Vibrational Assignment and Ab Initio Calculations of Terephthalic Acid and

Related Compounds. *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2001**, *57* (5), 993–1007.

(91) Nakamoto, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. In *Handbook of Vibrational Spectroscopy*; Griffiths, P. R., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2006; pp 107–110.

(92) Hay, M. B.; Myneni, S. C. B. Structural Environments of Carboxyl Groups in Natural Organic Molecules from Terrestrial Systems. Part 1: Infrared Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2007**, *71* (14), 3518–3532.

(93) Zeleňák, V.; Vargová, Z.; Györyová, K. Correlation of Infrared Spectra of Zinc(II) Carboxylates with Their Structures. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *66* (2), 262–272.

(94) Yuan, X.; Luo, K.; Zhang, K.; He, J.; Zhao, Y.; Yu, D. Combinatorial Vibration-Mode Assignment for the FTIR Spectrum of Crystalline Melamine: A Strategic Approach toward Theoretical IR Vibrational Calculations of Triazine-Based Compounds. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120* (38), 7427–7433.

(95) Wang, Y.; Deng, W.; Wang, F.; Su, Y.; Feng, Y.; Chen, P.; Ma, J.; Su, H.; Yao, K.; Liu, Y.; et al. Study of the Simulated Sunlight Photolysis Mechanism of Ketoprofen: The Role of Superoxide Anion Radicals, Transformation Byproducts, and Ecotoxicity Assessment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2017**, *19* (9), 1176–1184.

(96) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533–3539.

(97) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part 1: Fundamental Principles. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (9), 581.

(98) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part II: Underlying Theories. *J. Chem. Educ.* **1968**, *45* (10), 643.