

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA DE MINAS GERAIS

JAQUELINE SILVA EVANGELISTA PIRES

**APLICAÇÃO DE MOF DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO NA REMOÇÃO DE
FÁRMACOS EM EFLUENTES AQUOSOS**

BELO HORIZONTE

2022

JAQUELINE SILVA EVANGELISTA PIRES

**APLICAÇÃO DE MOF DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO NA REMOÇÃO DE
FÁRMACOS EM EFLUENTES AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof.(a). Dra. Raquel Vieira Mambrini

Coorientador: Prof. Dr. Patterson Patrício de Souza

BELO HORIZONTE

2022

Pires, Jaqueline Silva Evangelista .
P667a Aplicação de MOF de ferro e ácido tereftálico na remoção de
fármacos em efluentes aquosos / Jaqueline Silva Evangelista Pires. –
2022.
104 f. : il.
Orientadora: Raquel Vieira Mambrini.
Coorientador: Patterson Patricio de Souza.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica
de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em
Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.
Bibliografia.

1. Redes metalorgânicas. 2. Ferro. 3. Ácido tereftálico. 4. Fármacos.
5. Contaminantes emergentes. 6. Diclofenaco. 7. Processo oxidativo
avançado. I. Mambrini, Raquel Vieira. II. Souza, Patterson Patricio de.
III. Título.

CDD: 541.2254

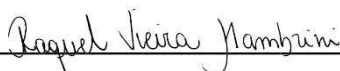
JAQUELINE SILVA EVANGELISTA PIRES

APLICAÇÃO DE MOF DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES AQUOSOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Belo Horizonte, 21 de fevereiro de 2022.

Aprovado pela Banca Examinadora:



Prof. Dr. Raquel Vieira Mambrini (Orientador)



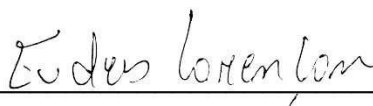
Documento assinado digitalmente

PATTERSON PATRICIO DE SOUZA

Data: 30/03/2022 05:48:22-0300

Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Patterson Patricio de Souza (Coorientador)



Prof. Dr. Eudes Lorençon



Prof. Dr^a. Juliana Cristina Tristão

Agradecimentos

Gostaria de agradecer, primeiramente, à Deus e a todos os meus Guias Espirituais, por me fortalecerem, me proporcionarem saúde física e mental e por renovarem a minha fé nesses tempos tão tortuosos de pandemia.

Ao meu marido, Igor, por me apoiar e incentivar na escrita desse trabalho, por me compreender e por me suportar emocionalmente.

Aos meus pais, Mary e Paulino, ao meu irmão, Paulo Henrique, às minhas mães e amigas, Eliane e Karine, e a minha amiga, Magda, por sempre me incentivarem e apoiarem nas decisões que tomei e por todo o suporte emocional.

À professora Dra. Raquel Mambrini, por ter aceitado ser a minha orientadora, mesmo sem me conhecer, por todo o suporte, carinho, disponibilidade e parceria fornecidos, pela amizade, pela compreensão, pelos ensinamentos, pelos conselhos, enfim, por ter sido um anjo na minha vida.

Ao professor Dr. Patterson Patrício, por todos os ensinamentos, por todo o suporte e parceria e por ter disponibilizado o espaço, as vidrarias, os reagentes e os equipamentos do seu laboratório que foram importantíssimos para a realização desse trabalho.

Aos novos amigos que o CEFET-MG me trouxe, em especial, à Mariana, ao Jefferson, à Pâmela, à Priscila, à Clara, ao Bispo e à Fabiane, por me receberem de braços abertos, por toda ajuda, parceria e suporte nas atividades de laboratório e por terem tornado a minha pesquisa mais leve e divertida.

À minha amiga Jéssica Oliveira, por me estimular e incentivar a fazer o mestrado, por me orientar e auxiliar em diversas disciplinas e por partilhar as minhas dores e alegrias.

Aos colegas e amigos do Colégio Santa Dorotéia, por sempre me ajudarem com as questões do colégio, por sempre me compreenderem, me incentivarem e me apoiarem nessa jornada, em especial, à Karine Almeida e Luana Nunes, que sempre me estimularam e nunca me deixaram desistir.

A todos os amigos e familiares que sempre acreditam e torcem por mim e, de forma indireta, me ajudaram a reduzir o stress e ansiedade, proporcionando momentos alegres e divertidos.

A todos os outros colegas e superiores que sempre me apoiaram e contribuíram com minha formação.

A todos vocês, meus sinceros agradecimentos!

Lista de abreviações

ACN – Acetonitrila

AMO – Amoxicilina

BDC – Ácido tereftálico

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BJH – Barrett–Joyner–Halenda

CEs – Contaminantes emergentes

COT – Carbono orgânico total

DDD – Doses Diárias Definidas

DCF – Diclofenaco

DMF – N, N-dimetilformamida

DRX – Difração de raios X

ESI(-)-MS – Ionização por eletrospray, no modo negativo, acoplado em um detector de massas

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

ICR - Índice de crescimento relativo

IG – Índice de germinação

IRMOF – MOF isoreticular

HKUST – *Hong-Kong University of Science and Technology*

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (*High performance liquid chromatography*)

MeOH – Metanol

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

MIL – *Matériaux de l'Institut Lavoisier*

MIL-53(Al) – Alumínio 1,4-benzenedicarboxilato ou $\{\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]\}$

MMT – Montmorilonita

MOF – Redes metalorgânicas (*metal organic frameworks*)

MOF/FeBDC – MOF à base de ferro e ácido tereftálico

PCZ – Ponto de carga zero

PDS – Peroxidissulfato de potássio

PMS – Peroximonossulfato de potássio

POAs – Processos oxidativos avançados

PSS – Persulfato de sódio

RPF – *Rare earth polymeric framework*

TG – Análise termogravimétrica

UiO – *Universitetet i Oslo*

ZIF – *Zeolitic imidazole framework*

ZMOF – MOF com estrutura similar à uma zeólita

Lista de Figuras

Figura 1. Possíveis rotas dos CEs no meio ambiente	19
Figura 2. Número de publicações por ano relacionadas à remoção de fármacos dos corpos hídricos nos últimos anos	20
Figura 3. Tratamento de esgoto sanitário nos Municípios, com Estação de Tratamento de Esgotos – ETE em operação - 2017.....	21
Figura 4. Estrutura do diclofenaco	22
Figura 5. Exemplos de estruturas de alguns dos principais tipos de adsorventes: a) Zeolita ⁴² , b) argilas (montmorilonita sódica) ⁴³ , c) carvão ativado ⁴⁴ e d) MOF (UIO-66) ⁴⁵	24
Figura 6. Diagrama esquemático de uma matriz espacial de íons de aminoácidos L-metionina protonados intercalados na argila MMT K10 ⁴⁷	25
Figura 7. Esquema geral do mecanismo de oxidação de CEs orgânicos envolvendo radicais hidroxil	26
Figura 8. Visão geral ampla e classificação de diferentes POAs. Os processos individuais são marcados como estabelecidos em escala real (branco), investigados em escala de laboratório e piloto (cinza) e testados em escala de laboratório (preto) ⁴⁸	27
Figura 9. Resumo gráfico	28
Figura 10. Possível mecanismo para degradação da AMO no processo Eletro-Fenton.....	30
Figura 11. Esquema da formação da MOF-5 ⁶²	31
Figura 12. Estrutura de vários ligantes orgânicos utilizados na síntese das MOFs.....	33
Figura 13. MOFs preparadas por diversos grupos de pesquisa visando a acomodação/retenção de espécies químicas em seus poros	34
Figura 14. Mecanismo de adsorção plausível de AMO em MIL-53(Al)	37
Figura 15. Resumo gráfico da síntese e aplicação da MOF Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe) no processo Fenton-like.....	38
Figura 16. Esquema de síntese da MOF/FeBDC	42
Figura 17. Esquema de tratamento da MOF/FeBDC	43
Figura 18. Foto das sementes distribuídas na placa de Petri revestida com papel absorvente	51

Figura 19. Padrões de difração de raios X para a MOF sintetizada nesse trabalho (MOF/FeBDC) e para a MOF produzida no trabalho de Oliveira, N. R. <i>et al.</i> (MOF/FeBDC ₀).....	54
Figura 20. Espectros na região do IV para a MOF/FeBDC ₀ , a MOF/FeBDC e os seus respectivos precursores.....	56
Figura 21. Análise termogravimétrica para a MOFs obtidas nesse trabalho (MOF/FeBDC) e para a obtida no trabalho da Oliveira, N. R. <i>et al.</i> (MOF/FeBDC ₀)...	57
Figura 22. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e correspondente distribuição do tamanho de poro (b) para a MOF/FeBDC	59
Figura 23. Potencial Zeta para a MOF/FeBDC	60
Figura 24. Isoterma de Adsorção de DCF na presença da MOF/FeBDC à temperatura ambiente, pH ₀ ≈ 7 e com agitação	61
Figura 25. Ajustes para a (a) Isoterma de Langmuir e a (b) Isoterma de Freundlich....	63
Figura 26. Cinética de adsorção de DCF (50 ppm) na presença da MOF/FeBDC (10 mg), a temperatura ambiente e em pH ₀ ≈ 7, em destaque os cromatogramas obtidos durante a cinética.....	65
Figura 27. Cinética de oxidação do DCF, a temperatura ambiente e pH ≈ 7, a partir da utilização de diferentes oxidantes em contato com a MOF/FeBDC	66
Figura 28. Fórmula estrutural dos oxidantes (a) PMS ¹⁴⁶ , (b) PDS e (c) H ₂ O ₂	67
Figura 29. Gráfico comparativo da capacidade oxidativa do PMS na presença e na ausência da MOF/FeBDC.....	68
Figura 30. Testes para análise do efeito da concentração de PMS na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 5 mg de MOF/FeBDC, 0,5 mL de solução de PMS, pH ₀ ≈ 7 e temperatura ambiente	69
Figura 31. Testes para análise do efeito da concentração de DCF na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF, 5 mg de MOF/FeBDC, 0,5 mL de solução de PMS a 0,03 mol L ⁻¹ , pH ₀ ≈ 7 e temperatura ambiente.....	70
Figura 32. Testes para análise do efeito da massa de MOF/FeBDC na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 0,5 mL de solução de PMS a 0,03 mol L ⁻¹ , pH ₀ ≈ 7 e temperatura ambiente	71
Figura 33. Resultados da análise ESI-MS das alíquotas da degradação do DCF	72
Figura 34. Proposta de mecanismo da oxidação do DCF a partir de 5,0 mg de MOF/FeBDC, 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 0,5 mL de solução de PMS a 0,03 mol L ⁻¹ , pH ₀ ≈ 7 e temperatura ambiente	74

Figura 35. Reusos da MOF/FeBDC nas melhores condições de oxidação	75
Figura 36. Sementes germinadas após 120 h	76
Figura 37. Comprimento médio das raízes.....	77

Lista de Tabelas

Tabela 1. Massa de MOF/FeBDC (mg), concentração de PMS (mol L^{-1}) e concentração de DFC (ppm).....	49
Tabela 2. Área de superfície específica de algumas MOFs à base de ferro e ácido tereftálico	60
Tabela 3. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de DCF na MOF/FeBDC	63
Tabela 4. Capacidade de adsorção de DCF para diferentes adsorventes.....	64
Tabela 5. Resultados do teste de germinação obtidos na ausência de luz a temperatura ambiente, o índice de crescimento relativo e o índice de germinação percentual.....	78

RESUMO

APLICAÇÃO DE MOF DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS EM EFLUENTES AQUOSOS

Palavras chaves: Redes Metalorgânicas, Ferro, Ácido tereftálico, Contaminantes emergentes, Fármacos, Diclofenaco, Processos oxidativos avançados, Peroximonossulfato de potássio.

A demanda crescente por água doce e a baixa eficiência na remoção dos fármacos por estações convencionais de tratamento de águas têm motivado diversas pesquisas na área e propiciado o desenvolvimento de vários materiais a serem utilizados em tratamentos alternativos em direção à sustentabilidade da água. Nesse contexto, as redes metalorgânicas, no inglês, *metal-organic framework* (MOF), surgem como materiais promissores para a remoção e degradação de fármacos presentes na água.

Com o objetivo de avaliar a aplicação de MOFs à base de ferro e ácido tereftálico (MOF/FeBDC) nos processos de remoção e degradação eficaz de diclofenaco (DCF) presente nos corpos hídricos, este trabalho sintetizou a MOF/FeBDC e a partir da análise por difração de raios X, por espectroscopia na região do infravermelho e da análise termogravimétrica, verificou-se que o material sintetizado corresponde ao relatado na literatura. Em seguida, a partir da realização de testes para avaliar a cinética e a capacidade máxima de adsorção de DCF do material, verificou-se que o material atinge o equilíbrio rapidamente (10 min) e apresenta boa capacidade máxima de adsorção do DCF ($308,6 \text{ mg g}^{-1}$), apesar da área superficial específica BET relativamente baixa ($130,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Testes de oxidação de DCF, na presença MOF/FeBDC e diferentes oxidantes foram feitos e verificou-se que, na presença de peroximonossulfato de potássio (PMS), a MOF/FeBDC aumentou a taxa de degradação do fármaco estudado de 57% para, aproximadamente, 91%, além de manter-se ativa, após 5 ciclos de reuso. Por último, a partir de testes de germinação de sementes de *Lactuca Sativa* (alface), observou-se que os produtos formados após a oxidação do DCF não apresentaram toxicidade ao meio ambiente.

Esses resultados indicam que a MOF produzida nesse trabalho apresenta uma elevada capacidade para atuar como catalisador para a ativação do oxidante PMS em processos oxidativos avançados.

ABSTRACT

APPLICATION OF IRON AND TEREPHTHALIC ACID MOF IN DRUGS REMOVAL IN AQUEOUS EFFLUENTS

Keywords: Metal Organic Frameworks, Iron, Terephthalic Acid, Emerging Contaminants, Drugs, Diclofenac, Advanced Oxidative Processes, Potassium Peroxymonosulfate.

The growing demand for fresh water and the low efficiency in the removal of drugs by conventional water treatment plants have motivated a lot of research in the area and propitiated the development of several materials to be used in alternative treatments towards water sustainability. In this context, metal-organic frameworks (MOF) emerge as promising materials for the removal and degradation of drugs present in water.

In order to evaluate the application of iron-based MOFs and terephthalic acid (MOF/FeBDC) in the processes of effective removal and degradation of diclofenac (DCF) present in water bodies, this work synthesized the MOF/FeBDC and from the analysis by X-ray diffraction, by spectroscopy in the infrared region and the thermogravimetric analysis, it was verified that the synthesized material corresponds to that reported in the literature. Then, from the performance of tests to evaluate the kinetics and maximum adsorption capacity of DCF of the material, it was found that the material reach equilibrium quickly (10 min) and good maximum adsorption capacity of the DCF (308.6 mg g^{-1}), despite the relatively low specific BET surface area ($130.54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Oxidation tests of DFC were performed in the presence of MOF/FeBDC with different oxidants. In these, it was found that, in the presence of potassium peroxymonosulfate (PMS), MOF/FeBDC increased the degradation rate of the studied drug from 57% to approximately 91%, in addition to being active, after 5 cycles of reuse. Finally, from germination tests of *Lactuca Sativa* (lettuce) seeds, it was observed that the products formed after oxidation of the DCF did not present toxicity to the environment.

These results indicate that the MOF produced in this study has a high capacity to act as a catalyst for the activation of PMS oxidant in advanced oxidative processes.

Sumário

Capítulo 1. Introdução	14
1.0 INTRODUÇÃO	15
1.1 OBJETIVOS	16
1.1.1 Objetivo Geral	16
1.1.2 Objetivos específicos.....	16
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica.....	17
2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES	18
2.1.1 Rotas dos CEs no meio ambiente	18
2.1.2 Fármacos como CEs	19
2.1.2.1 Diclofenaco.....	21
2.1.3 Principais métodos de remoção e/ou degradação dos CEs	22
2.1.3.1 Adsorção	23
2.1.3.2 Processos Oxidativos Avançados.....	26
2.2 REDES METALORGÂNICAS	31
2.2.1 Nomenclatura	35
2.2.2 Principais características	35
2.2.3 Algumas aplicações.....	36
2.2.3.1 MOFs aplicadas na remoção e degradação de CEs.....	36
Capítulo 3. Metodologia	40
3.1 SÍNTESE E TRATAMENTO DA MOF À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO	41
3.1.1 Síntese da MOF/FeBDC.....	41
3.1.2 Tratamento da MOF/FeBDC	42
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC.....	43
3.2.1 Difração de Raios X (DRX)	43
3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	44
3.2.3 Análise termogravimétrica (TG)	44
3.2.4 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	44
3.2.5 Potencial Zeta	44
3.3 APLICAÇÃO DA MOF/FeBDC NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS	45
3.3.1 Método analítico.....	45
3.3.2 Isoterma de adsorção do Diclofenaco.....	46
3.3.3 Cinética de adsorção do Diclofenaco	47
3.3.4 Testes de oxidação do Diclofenaco	47
3.3.5 Testes para obtenção das condições ótimas de oxidação	48
3.3.6 Análise de ionização por eletrospray acoplado em um detector de massas	50

3.3.7 Teste de reuso.....	50
3.3.8 Teste de toxicidade dos intermediários formados no processo oxidativo.....	51
Capítulo 4. Resultados e Discussão	53
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC.....	54
4.1.1 Difração de Raios X (DRX)	54
4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	55
4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)	57
4.1.4 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio	58
4.1.5 Potencial Zeta.....	60
4.2 APLICAÇÕES DA MOF/FeBDC NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS.....	61
4.2.1 Isoterma de adsorção de Diclofenaco	61
4.2.2 Cinética de adsorção de Diclofenaco.....	65
4.2.3 Testes de oxidação de Diclofenaco	66
4.2.4 Testes para obtenção das condições ótimas de oxidação	69
4.2.5 Teste de reuso.....	75
4.2.6 Teste de toxicidade dos intermediários formados no processo oxidativo.....	76
Capítulo 6. Conclusões	79
Referências	81
Anexos.....	101
ANEXOS.....	102

Capítulo 1. Introdução

1.0 INTRODUÇÃO

Com o passar dos anos e com a evolução tecnológica e industrial, as diferentes atividades antrópicas têm propiciado o aumento crescente da quantidade de substâncias orgânicas de origem natural e/ou sintética nos corpos hídricos.¹ Essas substâncias são chamadas de contaminantes emergentes (CEs) e incluem plastificantes, pesticidas, hormônios, produtos farmacêuticos, drogas ilícitas, produtos de higiene pessoal, retardadores de chamas bromados, toxinas de algas etc. Muitos desses compostos estão sendo amplamente detectados, em baixas concentrações, nos corpos hídricos e, a maioria, ainda não são regulamentados pelas leis ambientais.²

O aumento da população mundial, da expectativa de vida e o desenvolvimento de novos medicamentos, tem elevado, consideravelmente, o consumo de fármacos. Por isso, dentre os diferentes contaminantes emergentes, os produtos farmacêuticos têm chamado a atenção da comunidade científica e dos principais órgãos ambientais², pois, apesar de baixas concentrações, os efeitos da exposição crônica associada a misturas complexas com outros contaminantes são desconhecidos.³

Vários estudos mostraram que, em diferentes regiões do planeta, foram detectadas a maioria das classes de produtos farmacêuticos nos corpos hídricos, o que indica, em geral, que as estações de tratamento de águas residuais convencionais não são capazes de promover a remoção eficiente desses contaminantes.⁴⁻⁶

Em paralelo, uma nova classe de materiais cristalinos altamente porosos, as denominadas redes metalorgânicas (MOFs), surge como alternativa promissora para a remoção e degradação de fármacos, visto que as principais tecnologias de remoção e degradação desses contaminantes emergentes, como a adsorção e alguns processos oxidativos avançados, necessitam de materiais que apresentem alta porosidade, alta área de superfície específica⁷, estrutura estável e boa dispersão em água.⁸

Nesse âmbito, esse trabalho tem como objetivo a aplicação de MOFs à base de ácido tereftálico e ferro para o uso, tanto como adsorventes quanto como catalisadores nos processos oxidativos avançados (POAs), para a remoção e degradação eficaz de diclofenaco presente nos corpos hídricos.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Esse trabalho tem como objetivo a aplicação de uma MOF à base de ferro e ácido tereftálico para a utilização na remoção e degradação eficiente de diclofenaco como contaminante emergente dos corpos hídricos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Aplicar as MOFs à base de ferro e ácido tereftálico na remoção do diclofenaco em meio aquoso, por meio do processo de adsorção;
- Desenvolvimento de método analítico para HPLC;
- Aplicar as MOFs à base de ferro e ácido tereftálico como catalisador na degradação do CE diclofenaco, em meio aquoso, em POAs;
- Realizar testes de variação das condições de oxidação como agente oxidante (peroximonossulfato de potássio, peroxidissulfato de potássio e peróxido de hidrogênio), concentração do oxidante, concentração do fármaco e massa de catalisador a fim de encontrar a condição ótima de oxidação;
- Realizar testes para avaliar a toxicidade dos produtos da oxidação.

Capítulo 2. Revisão Bibliográfica

2.1 CONTAMINANTES EMERGENTES

A agricultura, a indústria e a população, em geral, lançam, diariamente, diversos tipos de resíduos não tratados nos corpos hídricos.¹ Essa prática causa grande preocupação global, pois várias dessas substâncias têm sido introduzidas no ambiente em larga escala, sem regulamentação, e, devido às suas propriedades físico-químicas, como persistência, volatilidade, lipofilicidade, etc., elas são amplamente distribuídas no ambiente, podendo impactar a saúde ambiental por um período de tempo relativamente longo e levar a doenças em humanos após exposição prolongada.²

Nesse contexto, o termo contaminantes emergentes (CEs) é empregado para designar esses compostos potencialmente tóxicos, sintéticos ou de origem natural, novos ou antigos, sem status regulatório, cujos efeitos no meio ambiente e nos seres humanos são ainda desconhecidos ou pouco conhecidos.^{9,10}

São inúmeras as substâncias consideradas CEs, tais como fármacos, produtos de higiene pessoal, hormônios, drogas ilícitas, sucralose e outros adoçantes artificiais, corantes, plastificantes, retardadores de chamas bromados, toxinas de algas, pesticidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, alquifenóis, entre outras.¹¹ Muitos desses compostos, mesmo em pequenas concentrações, competem com os hormônios sexuais femininos e masculinos, podendo causar diversos problemas relacionados ao sistema endócrino, tais como efeitos de feminização ou masculinização dos seres, diminuição da produção de espermatozoide, problemas de reprodução e até mesmo câncer.^{12,13}

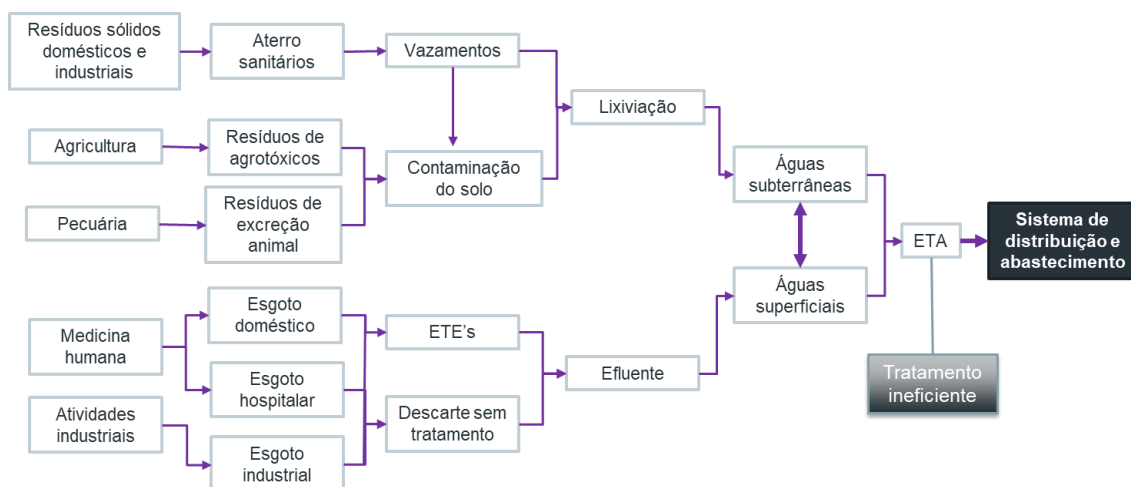
2.1.1 Rotas dos CEs no meio ambiente

Estudos mostram que, mesmo em pequenas concentrações, os CEs são encontrados nos diferentes corpos hídricos: águas residuais não tratadas, águas residuais tratadas, águas pluviais urbanas, águas pluviais agrícolas e água doce.¹⁴

A presença desses microcontaminantes na água potável está ligada às atividades antrópicas e suas origens são diversificadas. Eles podem ser oriundos do escoamento de águas pluviais, do vazamento de esgoto, do transbordamento de esgoto, de descargas

ilícitas, de efluentes das estações de tratamento de esgoto (ETE), etc., conforme representado na Figura 1.¹⁵⁻²⁰

Figura 1. Possíveis rotas dos CE's no meio ambiente



Fonte: Próprio autor, 2021.

2.1.2 Fármacos como CE's

Atualmente, com a evolução da indústria farmacêutica e com o envelhecimento das populações, milhares de drogas diferentes são utilizadas mundialmente para fins terapêuticos ou de diagnóstico.⁴

Após a administração, esses fármacos não são completamente metabolizados pelo corpo humano. Assim, esses compostos são amplamente excretados na urina e nas fezes na sua forma original ou como uma mistura de metabólitos.^{4,16}

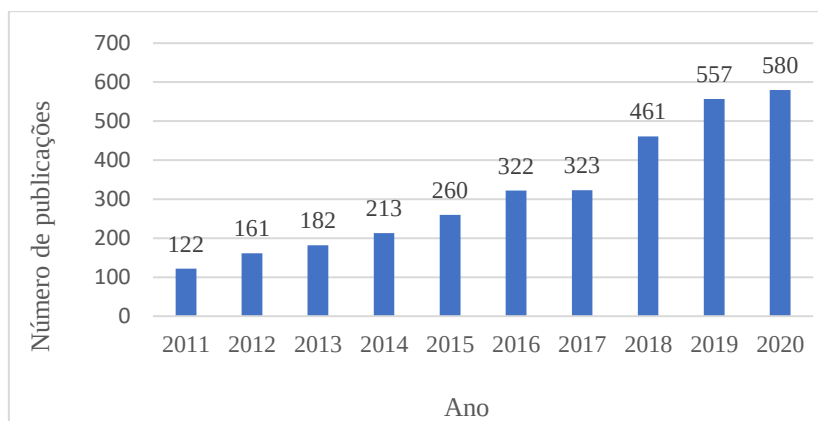
Vários estudos mostraram que a maioria das classes de produtos farmacêuticos, tais como, antibióticos, analgésicos, antissépticos, contraceptivos, hormônios, contraste de raios X etc., foram detectadas nos corpos hídricos de diferentes regiões do planeta, indicando que, em geral, as estações de tratamento de águas residuais convencionais não são capazes de promover a remoção eficiente desses contaminantes.⁴⁻⁶

Em geral, esses compostos são sintetizados para afetar a fisiologia humana e animal em quantidades muito baixas. Assim, apesar de não serem esperados efeitos letais diretos em organismos aquáticos, as concentrações extremamente baixas detectadas desses CE's nos corpos hídricos associada às ações sinérgicas plausíveis de misturas de

poluentes farmacêuticos ou metabólitos bioativos com outros micropoluentes, a longo prazo, podem representar uma ameaça potencial para os ecossistemas aquáticos e terrestres.^{21,22}

Nesse sentido, nos últimos anos, houve uma crescente preocupação da comunidade científica acerca do assunto, o que reflete no aumento significativo do número de publicações relacionadas à busca por processos eficientes de remoção de fármacos presentes nos corpos hídricos. Esses dados podem ser encontrados pesquisando, simultaneamente, os termos *removal*, *drugs* e *water* na base *Web of Science* (Figura 2).

Figura 2. Número de publicações por ano relacionadas à remoção de fármacos dos corpos hídricos nos últimos anos

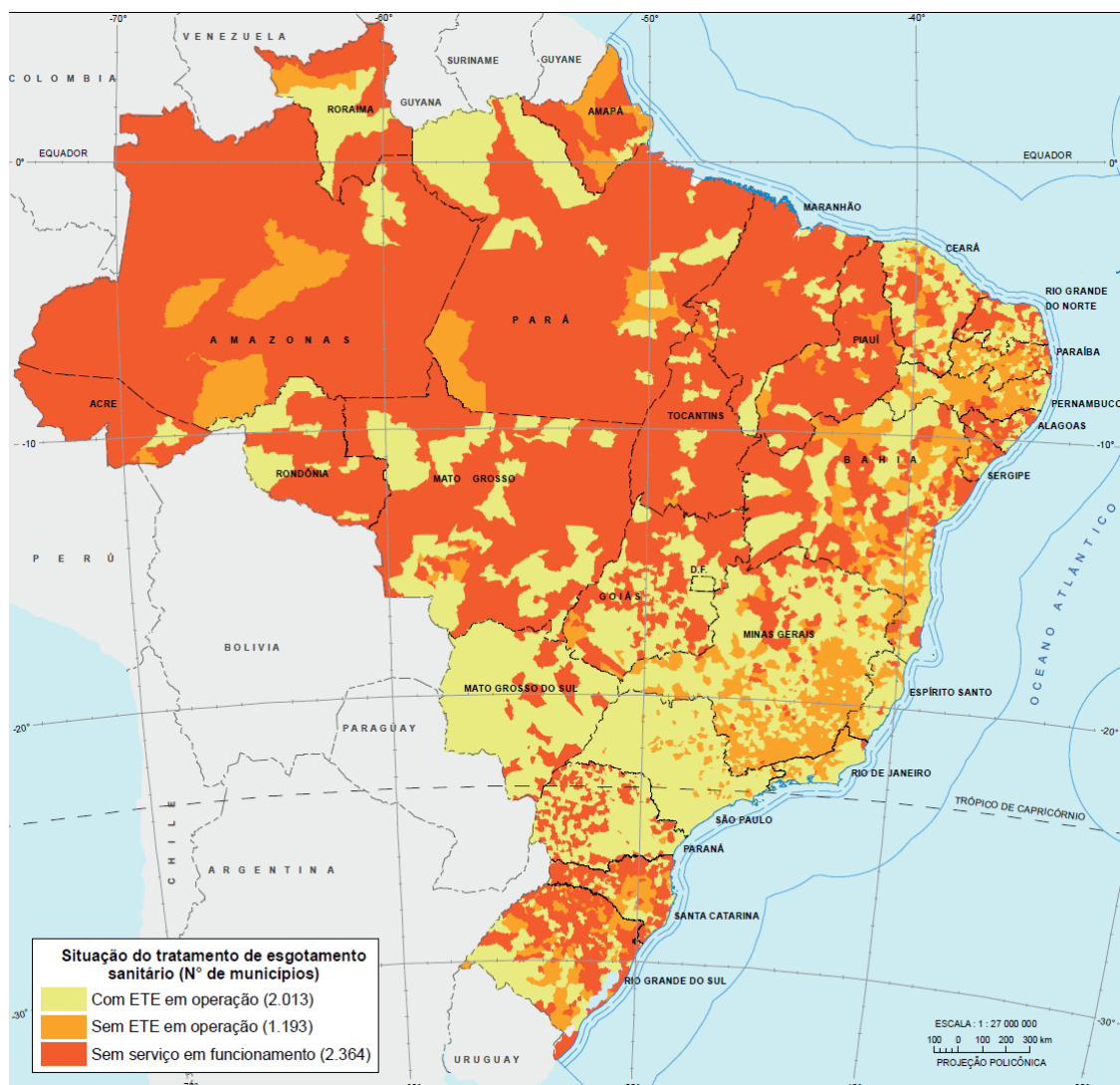


Fonte: *Web of Science*, 2021.

Dentre as mais de 10.000 drogas humanas e veterinárias produzidas pela indústria farmacêutica que contaminam o meio ambiente,²³ dois fármacos bastante detectados nos diferentes corpos hídricos em várias partes do mundo são a amoxicilina e o diclofenaco.^{6,24}

No Brasil, país em desenvolvimento no qual grande parte da população não tem acesso a saneamento básico adequado, cerca de 64% dos municípios lançam as suas águas residuais em rios sem tratamento prévio (Figura 3).²⁵

Figura 3. Tratamento de esgoto sanitário nos Municípios, com Estação de Tratamento de Esgotos – ETE em operação - 2017



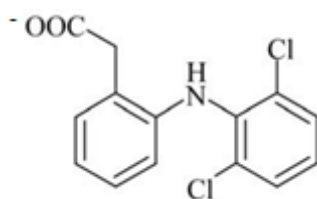
Fonte: IBGE, 2017.²⁵

Devido à falta de tratamento adequado, são esperadas maiores concentrações ambientais desses fármacos nas águas superficiais, o que aumenta os potenciais riscos desses CEs.²⁶

2.1.2.1 Diclofenaco

O diclofenaco (DFC) é um anti-inflamatório não esteroide mundialmente e amplamente usado para o tratamento de doenças dolorosas²⁷. A sua estrutura química está representada na Figura 4.

Figura 4. Estrutura do diclofenaco



Fonte: Farmacopeia Brasileira Volume II, 2019.²⁸

Devido a facilidade de compra desse medicamento e a automedicação, muito comum no Brasil, esse anti-inflamatório vêm sendo consumido rotineiramente e indiscriminadamente pela população idosa, para tratar, principalmente, sintomas de dores nas pernas e nas costas e, em alguns casos, para tratar até pequenos sintomas, como a cefaleia.²⁹

Estima-se que o consumo global desse fármaco é de, aproximadamente, 940 toneladas por ano. Após administração oral, aproximadamente 65% da dosagem de diclofenaco é excretada pela urina em um curto período (meia-vida de eliminação de cerca de 2 h).³⁰

A sua eliminação no tratamento convencional de águas residuais é ineficaz, devido ao fato desse fármaco ser difícil de biodegradar.³¹ Assim como outras drogas anti-inflamatórias, a presença de diclofenaco nos corpos hídricos representa uma ameaça potencial, uma vez que este pode manifestar efeitos toxicológicos crônicos prejudiciais em algumas espécies de peixes.^{32,33}

2.1.3 Principais métodos de remoção e/ou degradação dos CEs

Com a evolução das técnicas analíticas, a quantidade de CEs detectados na água, em concentrações que variam de ng L^{-1} a $\mu\text{g L}^{-1}$,³⁴ tem aumentado a cada dia. Assim, várias pesquisas estabeleceram diferentes técnicas não convencionais que proporcionam a remoção e/ou a degradação desses micropoluentes, tais como os métodos de mudança de fases (a adsorção, a tecnologia de membrana etc.), os processos oxidativos avançados (POAs) e os métodos biológicos.^{35,36} Dentre elas, destacam-se o método de adsorção e os POAs.

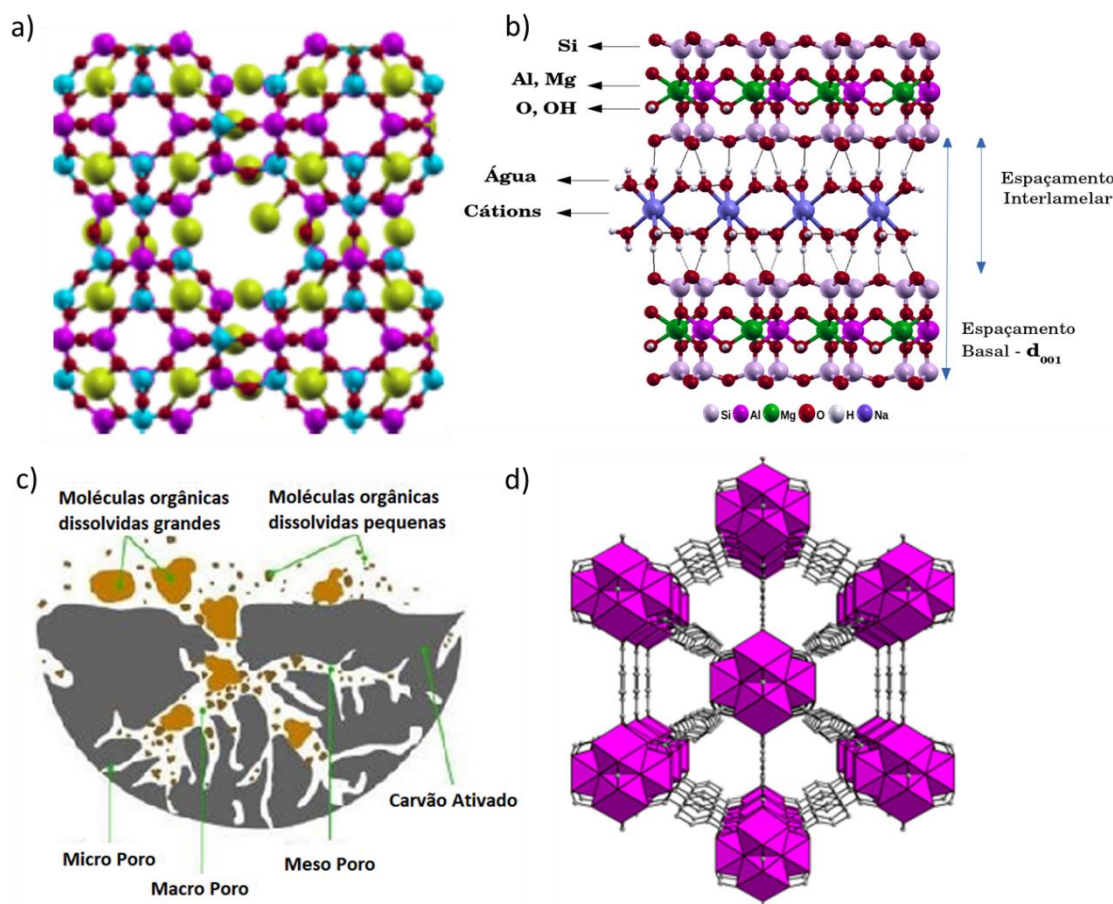
2.1.3.1 Adsorção

A adsorção corresponde ao processo no qual as espécies do adsorbato (íons ou moléculas) são acumuladas/imobilizadas na superfície de um adsorvente, geralmente sólido, a partir de interações químicas e/ou físicas.³⁷

Essa é uma técnica alternativa aos processos convencionais bastante estudada e bem-sucedida na remoção de CEs.³⁵ Devido às suas características marcantes, tais como baixo custo, elevada eficiência, simples de projetar, baixa demanda de energia, baixa ou nenhuma produção de subprodutos tóxicos³⁸ e grande variedade de adsorventes ela contribui para a acessibilidade dessa água tratada para os diversos segmentos da sociedade.³⁹

Estudos mostram que a eficiência da adsorção é afetada pelas propriedades físicas e químicas do adsorvente, tornando-os eficientes, apenas, para remoção de classes específicas de contaminantes.³⁵ Ainda, vários parâmetros podem influenciar fortemente na eficiência do processo, tais como pH, tempo de contato, concentração inicial do CEs, temperatura, etc.⁴⁰ Nessa conjuntura, diversos materiais porosos naturais ou sintéticos têm sido desenvolvidos e estudados como possíveis adsorventes de CEs, tais como zeólitas naturais ou modificadas, argilas, estruturas metalorgânicas (MOF), carvão ativado, biochar (biocarvão obtido a partir da pirólise da biomassa, de origem vegetal ou animal, realizada com baixas concentrações ou ausência de oxigênio), nanotubos de carbono, grafenos, nanocompósitos, polímeros mesoporosos, etc.^{7,38,39,41} A estrutura de alguns desses adsorventes está representada na Figura 5.

Figura 5. Exemplos de estruturas de alguns dos principais tipos de adsorventes: a) Zeolita⁴², b) argilas (montmorilonita sódica)⁴³, c) carvão ativado⁴⁴ e d) MOF (UIO-66)⁴⁵

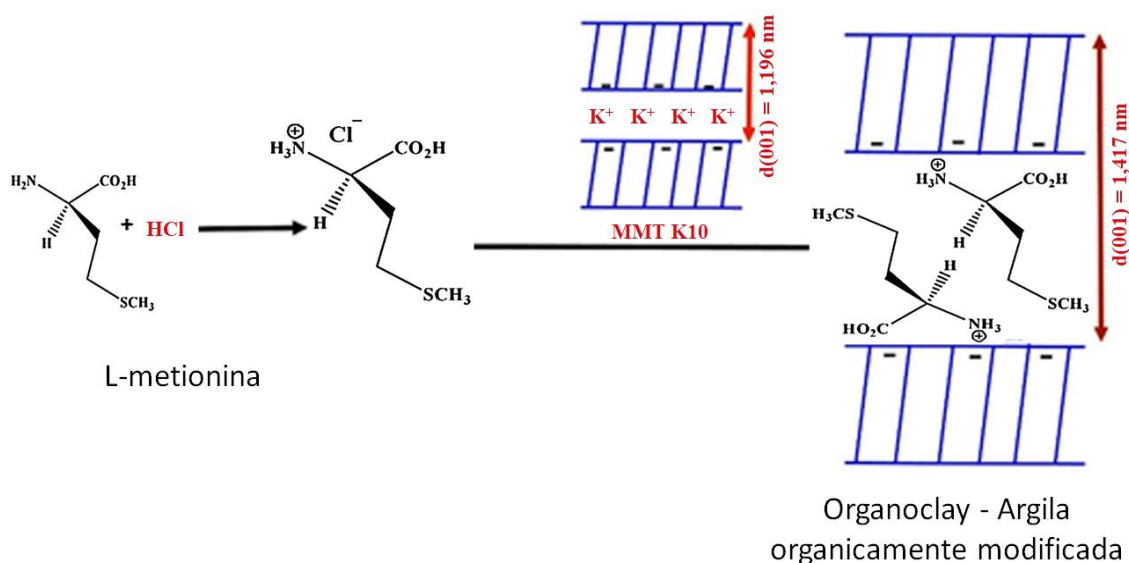


Fontes: a) e b) GFQSI – UFJF, 2021; c) Macroventa, 2016 e d) Novo MOF, 2021

Em um trabalho recente, De Luna, M. D. G. *et al.* estudaram a adsorção de diclofenaco de sódio a partir de carvão ativado derivado da casca da vagem de cacau. Os autores verificaram que a máxima eficiência de remoção do DCF foi de 93,6% para as condições ideais do experimento (pH 7, concentração inicial de DCF de 30 mg L⁻¹ e massa de adsorvente igual a 0,25 g). Contudo, esse estudo demonstrou que a capacidade de adsorção desse fármaco foi de 5,53 mg g⁻¹ no equilíbrio.⁴⁶ Portanto, apesar da elevada taxa de remoção encontrada nas condições ideais, o adsorvente produzido nesse trabalho apresenta uma baixa eficiência para adsorção de DFC em solução.

Em outro estudo, Imanipoor, J. *et al.* prepararam, por meio do processo de troca iônica, argilas do tipo montmorilonita (MMT) K10 modificada com aminiácido L - metionina termicamente estáveis para uma rápida e eficiente adsorção de AMO de soluções aquosas. Os métodos de caracterização mostraram que o espaço interlamelar aumentou na argila modificada (Figura 6), o que facilitou a entrada das moléculas de AMO na galeria da argila para o processo de adsorção.⁴⁷

Figura 6. Diagrama esquemático de uma matriz espacial de íons de aminoácidos L-metionina protonados intercalados na argila MMT K10⁴⁷



Fonte: Imanipoor *et al.* 2021

Nesse estudo, os pesquisadores constataram que a capacidade máxima de adsorção de AMO em MMT K10 modificado em condições ideais (dosagem de adsorvente de 2 mg, $C_{\text{AMO}} = 50 \text{ mg L}^{-1}$, Temperatura = 303 K e pH = 7,5) chegou a 647,7 mg g⁻¹, capacidade muito superior à da MMT K10 e de outros adsorventes relatados na literatura. Além disso, a argila modificada preservou a sua capacidade de adsorção (95%) durante 4 ciclos. Portanto, a alta capacidade de adsorção, a rápida cinética de adsorção e a capacidade de regeneração do adsorvente MMT K10 modificado demonstrou que esse é um material adsorvente potente e promissor para a remoção de AMO presente em soluções aquosas.⁴⁷

Contudo, o método de adsorção apresenta algumas desvantagens, como a contaminação causada pela perda dos adsorventes e a dificuldade de isolá-los após a sua utilização e saturação. Ademais, a disposição final dos CEs gera grande preocupação, visto que, ao serem adsorvidos, eles apenas saem da fase líquida e vão para a sólida, mas permanecem como problema ambiental.³⁴

Assim, o principal desafio dos pesquisadores é projetar adsorventes de baixo custo que apresentem grande área de superfície específica, estrutura estável, boa dispersão em água, que sejam de fácil separação e apresentem elevada reciclabilidade em condições ótimas para a remoção de uma ampla gama de CEs.^{8,40}

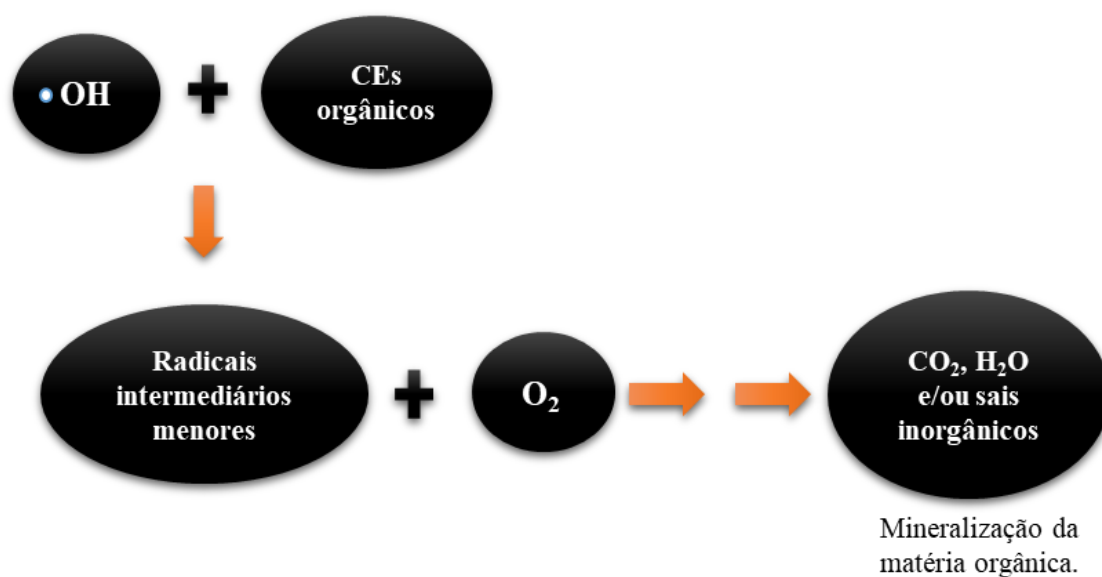
2.1.3.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POAs) são novos processos extensivamente estudados que configuram uma opção viável e eficaz para a remoção de CEs, pois apresentam vários benefícios se comparados aos métodos de mudança de fase, como adsorção e filtração por membrana.³⁵

Esses processos são baseados na geração de potentes espécies oxidantes, como os radicais hidroxil, formados na maioria dos POAs, entre outros.⁴⁸ Isso se deve ao fato dessas espécies apresentarem potencial padrão de redução muito superior aos oxidantes convencionais e serem pouco seletivas, podendo, assim, atuar na oxidação de uma grande variedade de CEs.²⁴

O estudo dos mecanismos e a eficiência das reações de oxidação envolvendo os radicais hidroxil e os microcontaminantes orgânicos são complexos, pois eles dependem da estrutura do CE e de vários parâmetros específicos do processo, como, por exemplo, a presença de outras espécies na água analisada que podem inibir a reação.⁴⁸ Contudo, em termos gerais, as espécies oxidantes promovem a formação de radicais orgânicos menores que, por sua vez, na presença de oxigênio molecular, iniciam reações oxidativas em cadeia, levando à produção de CO_2 , H_2O e sais inorgânicos - mineralização (Figura 7).²⁴

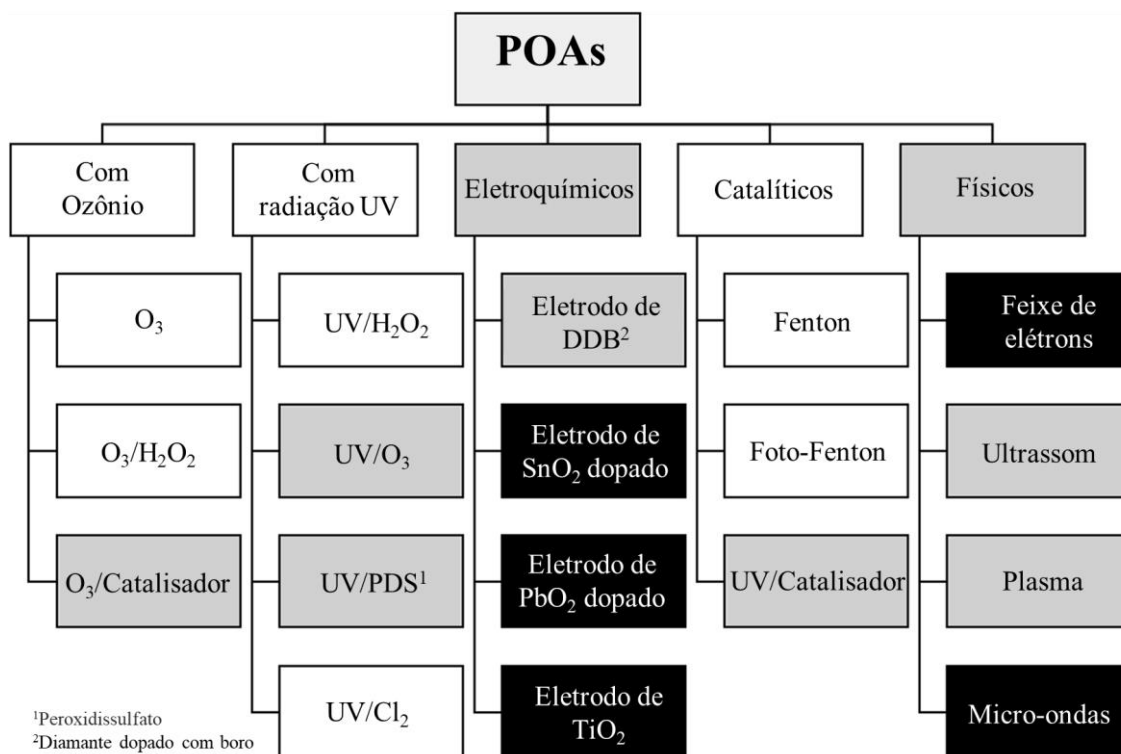
Figura 7. Esquema geral do mecanismo de oxidação de CEs orgânicos envolvendo radicais hidroxil



Fonte: Próprio autor, 2021.

Os POAs podem ser classificados de acordo com a maneira que os radicais são produzidos. Uma visão geral dos POAs estabelecidos e emergentes está representada na Figura 8.

Figura 8. Visão geral ampla e classificação de diferentes POAs. Os processos individuais são marcados como estabelecidos em escala real (branco), investigados em escala de laboratório e piloto (cinza) e testados em escala de laboratório (preto)⁴⁸



Fonte: Adaptada de Miklos *et al.* 2018

Considerando os principais POAs já bem estabelecidos relatados nas pesquisas, destacam-se os processos:

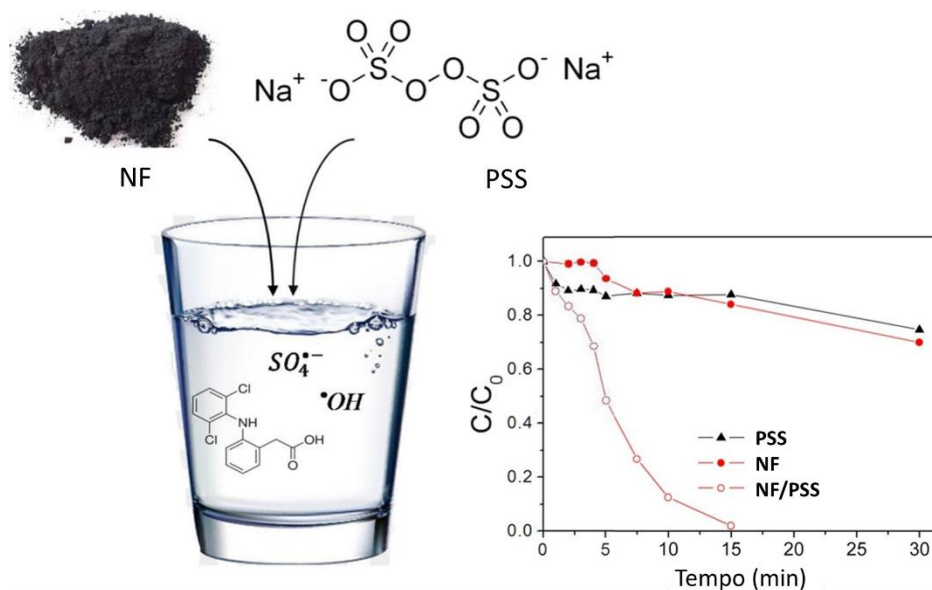
- **Fenton:** produz o $\bullet\text{OH}$ a partir da decomposição do peróxido de hidrogênio, em meio ácido, na presença de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, como catalisador;
- **Foto-Fenton:** combina o processo Fenton com a irradiação UV;
- **Fotólise:** gera os radicais $\bullet\text{OH}$ a partir da quebra homolítica do peróxido de hidrogênio, em meio alcalino, sob irradiação UV;
- **Fotocatálise heterogênea:** utiliza um semiconductor, em geral TiO_2 , ativado por radiação UV para formar os radicais $\bullet\text{OH}$ a partir da oxidação da água na presença de O_2 ;
- **Ozonização:** emprega o ozônio para a geração dos radicais $\bullet\text{OH}$.²⁴

- **Fenton-like:** substitui o catalisador homogêneo, Fe^{2+} , por outros catalisadores (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , etc.) solúveis ou insolúveis (Fenton-like heterogêneo), na geração de radicais oxidantes.⁴⁹⁻⁵²

Nos últimos anos, duas espécies que têm chamado a atenção dos pesquisadores são o peroximonossulfato, o PMS, e o peroxidissulfato (ou persulfato), PDS. Eles surgiram como oxidantes alternativos nos POAs graças a capacidade de gerarem radicais sulfatil ($E^0 = 2,5 - 3,1 \text{ V}$)⁵³. Esses radicais são oxidantes comparáveis aos radicais hidroxil ($E^0 = 1,8 - 2,7 \text{ V}$), apesar de possuírem maior tempo de meia-vida e maior seletividade. Além disso, eles apresentam algumas vantagens se comparados com o H_2O_2 , como estabilidade relativa no estado sólido, alta solubilidade em água e elevada estabilidade no ambiente, o que favorece o seu transporte, armazenamento e uso.⁵⁴ Contudo, geralmente, é necessário o uso de catalisadores para a ativação desses oxidantes, visto que a autoativação é muito lenta.⁵⁵

Em um estudo, Dimitriadou, S. *et al.* utilizaram negro de fumo como ativador heterogêneo para a conversão de persulfato de sódio em radicais reativos para a degradação de DCF. Eles testaram a capacidade de adsorção do negro de fumo e de degradação persulfato de sódio sozinhos. Diferentemente da aplicação isolada, a combinação do negro de fumo e do persulfato de sódio, PSS, levou à degradação completa de 1 mg L^{-1} DCF após 15 min, indicando que a ativação do persulfato de sódio pelo negro de fumo foi bem sucedida (Figura 9).⁵⁶

Figura 9. Resumo gráfico



Fonte: Dimitriadou *et al.* 2020

Nesse trabalho, os experimentos foram realizados em concentrações de DCF entre 0,5 e 4 mg L⁻¹, massa de negro de fumo entre 25 e 75 mg por litro de solução analisada e concentrações de persulfato de sódio entre 25 e 200 mg L⁻¹. Os pesquisadores verificaram que as taxas de degradação geralmente aumentaram com a diminuição do DCF e com o aumento das concentrações de negro de fumo. A taxa também aumentou com o aumento da concentração de persulfato de sódio até 50 mg L⁻¹, porém, diminuiu em valores mais elevados. Os estudos sobre o efeito do pH da solução inicial foram realizados entre pH 3,0 a 9,5. Estes demonstram que a degradação não era sensível ao pH. Além de experimentos em água ultrapura, os autores testaram matrizes reais. As taxas de degradação diminuíram com o aumento da complexidade matricial.⁵⁶

Foram realizados testes de reutilização para a avaliação da ativação do negro de fumo e verificou-se que após 5 ciclos, a remoção do DCF permaneceu em níveis elevados (80%) mostrando que o negro de fumo mantém sua capacidade de ativar o persulfato de sódio após uso repetido. Os autores também realizaram experimentos ativando a persulfato de sódio por radiação solar simulada ou ultrassom de 20 kHz com ou sem negro de fumo. Os resultados mostraram que esses processos favoreceram a degradação do DCF de forma sinérgica, com o nível de sinergia sendo de 45 a 50%.⁵⁶

Uma das principais preocupações em relação ao uso dos POAs é quanto aos subprodutos de oxidação, pois estes podem ser igualmente ou mais tóxicos que os micropoluentes originais.⁵⁵ Outras desvantagens são o elevado custo e a complexidade desses processos.³⁸

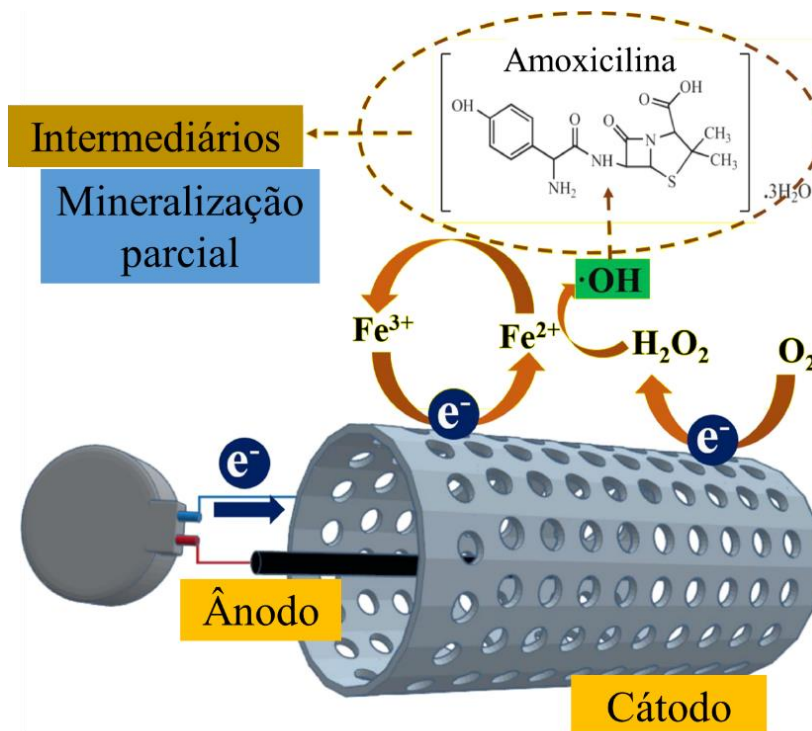
Várias pesquisas relatam que a associação dos POAs com outros processos de remoção, como adsorção, tratamento biológico, filtração por membrana etc. melhora a mineralização e a remoção dos CEs. Nesse âmbito, a busca por novos materiais capazes de realizar diferentes processos simultaneamente é uma área de pesquisa bastante investigada.^{34,38,52,55}

Um exemplo é o trabalho de Zhang, J. *et al.* que estudaram a degradação da amoxicilina (AMO) realizada pelo processo Eléto-Fenton utilizando cátodos reticulares cilíndricos de aço inoxidável e ânodos dimensionalmente estáveis semelhante a hastes de Ti/IrO₂-RuO₂.⁵⁷

Nessa pesquisa, verificou-se que, nas condições otimizadas (concentração de FeSO₄·7H₂O igual a 30 mg L⁻¹, pH 3, corrente aplicada de 200 mA e concentração inicial de AMO igual a 10 mg L⁻¹), a eficiência de degradação da AMO, após seis ciclos, foi superior a 95%, indicando que os eletrodos apresentam boa eficiência e reutilização.

O mecanismo de degradação proposto pelos autores sugere a produção *in situ* de H_2O_2 a partir da redução do oxigênio dissolvido na solução que, posteriormente, reage com o catalisador Fe^{2+} , gerando os radicais hidroxil (Figura 10).⁵⁷

Figura 10. Possível mecanismo para degradação da AMO no processo Eletro-Fenton



Fonte: Zhang *et al.* 2021

Além disso, nesse trabalho os autores identificaram sete intermediários via HPLC. Contudo, a toxicidade aguda das águas residuais AMO foi reduzida para 50% após o tratamento utilizando *Daphnia magna* como um indicador biológico. Portanto, este trabalho sugere que esse POA utilizando os eletrodos de aço inoxidável poderia ser usado no tratamento preliminar de águas residuais de AMO.⁵⁷

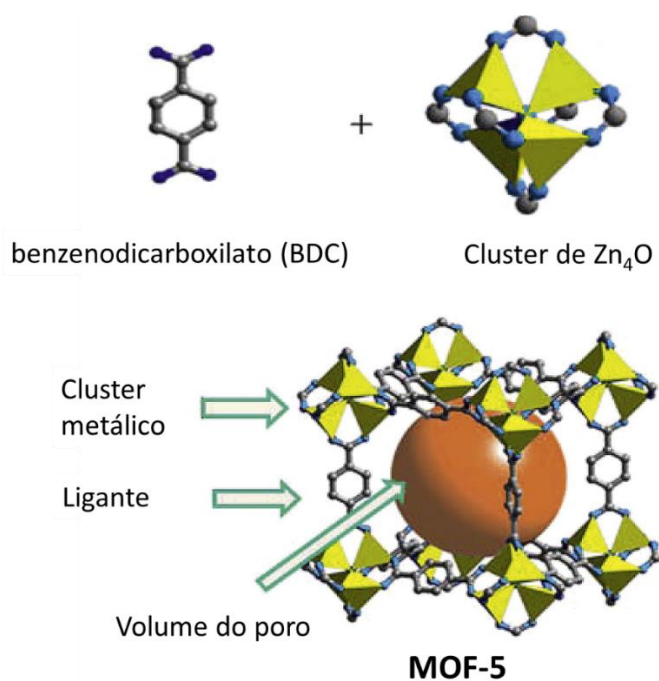
2.2 REDES METALORGÂNICAS

As redes ou estruturas metalorgânicas (*metal-organic frameworks* – MOFs) são materiais cristalinos porosos que representam uma classe de polímeros de coordenação. Suas estruturas são formadas por centros metálicos (íons metálicos ou clusters), ocupando posições nodais, coordenados a ligantes orgânicos di, tri ou polidentados⁵⁸ para formar redes metalorgânicas praticamente infinitas⁵⁹ (Figura 11).

De acordo com a divisão de Química Inorgânica da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), MOF é definida como “uma rede de coordenação com ligantes orgânicos contendo cavidades potencialmente vazias”.⁶⁰ Apesar de ampla, essa definição ressalta a necessidade de os poros estarem disponíveis e desobstruídos de moléculas.

Por se tratar de compostos de coordenação, as ligações metal-ligante existentes nas MOFs são predominantemente covalentes do tipo ácido-base de Lewis e, portanto, são mais intensas e apresentam maior direcionabilidade que as ligações de hidrogênio e outras interações fracas.⁶¹

Figura 11. Esquema da formação da MOF-5⁶²

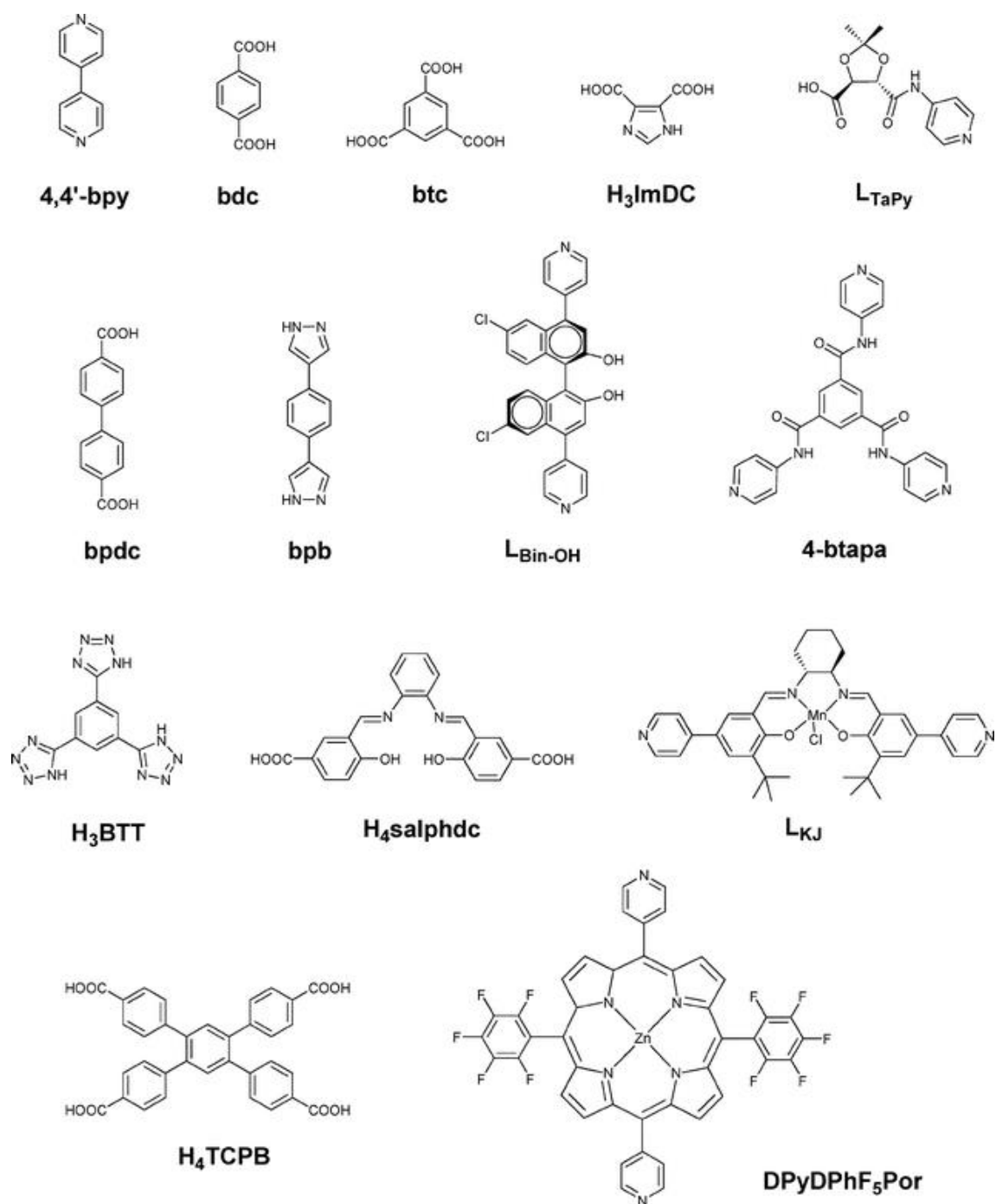


Fonte: Khan *et al.* 2015

Praticamente quase todos os cátions metálicos podem ser empregados para a preparação de MOFs⁶³. Os íons mais usuais incluem o Cu(II), o Mg(II), o Cd(II), o Zn(II), o Co(II), o Ca(II), o Fe(III), o Al(III), o Ti(III), o Ln(III) e o Zr(IV), que podem adotar diversas geometrias de coordenação, como piramidal, tetraédrica, bipiramidal, quadrada planar e octaédrica.⁶⁴

Por outro lado, a variedade de ligantes orgânicos que podem ser usados é quase infinita. Eles geralmente são moléculas aromáticas polifuncionais, ou seja, moléculas que possuem ao menos dois grupos funcionais com átomos doadores de elétrons (base de Lewis), tais como aminas, carboxilatos, sulfonatos, fenolatos, fosfatos e imidazolatos, grupamentos importantes para a construção de MOFs.⁶⁵ A Figura 12 ilustra a estrutura de alguns ligantes orgânicos aplicados na produção das MOFs.

Figura 12. Estrutura de vários ligantes orgânicos utilizados na síntese das MOFs



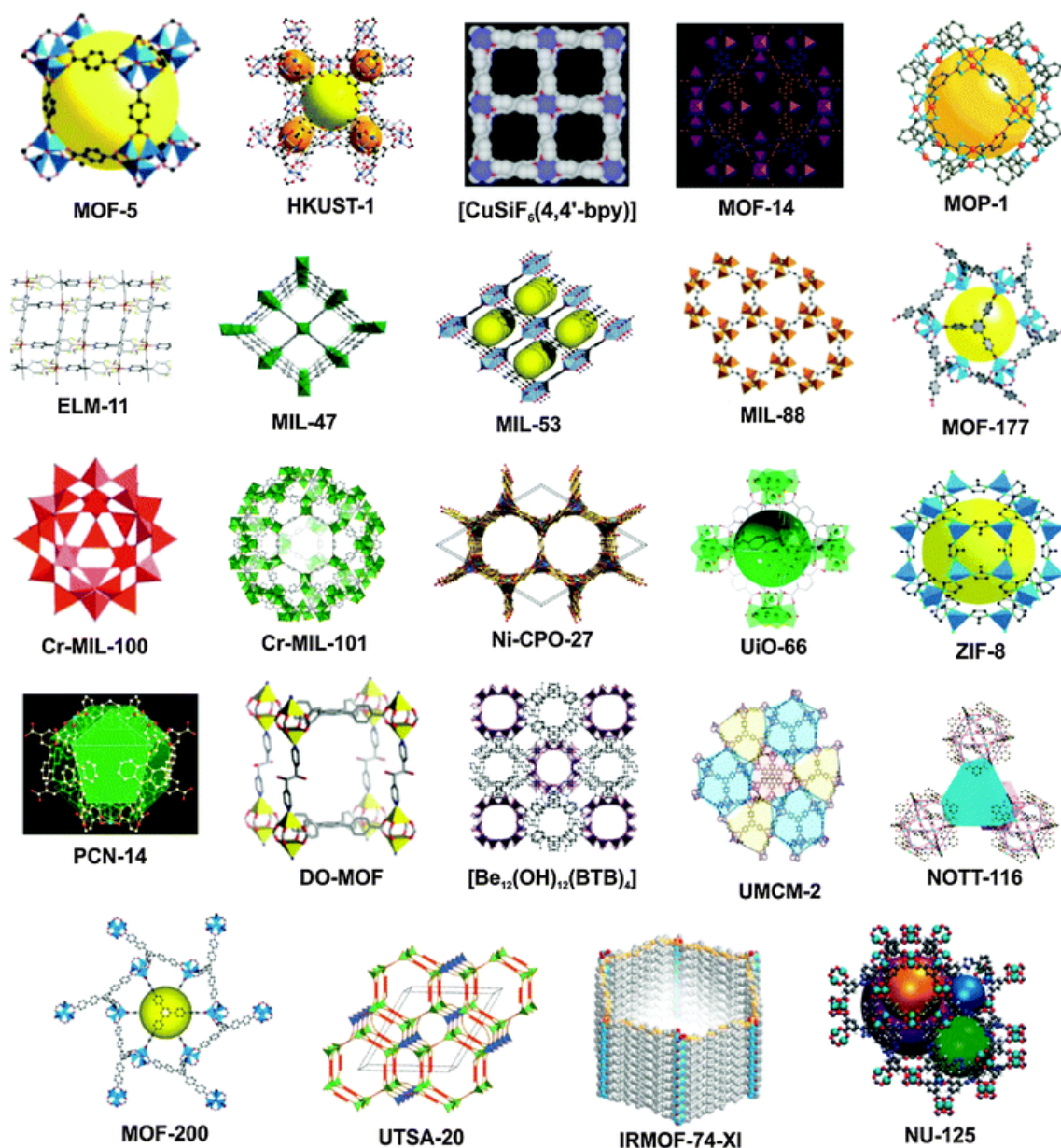
Fonte: Lee *et al.* 2009⁶⁶

Apesar do termo redes metalorgânicas, MOFs, ter surgido pela primeira vez na literatura de periódicos no ano de 1995⁶⁷, os avanços alcançados nessa área de pesquisa foram enormes.

Infinitas combinações podem ser realizadas entre os mais variados íons/aglomerados metálicos e os diferentes ligantes orgânicos, resultando em materiais com características bem distintas. Nas últimas décadas, foram relatadas mais de

70.000 MOFs na literatura⁶⁸ e, por meio de uma abordagem computacional, pesquisadores geraram mais de 137.000 MOFs hipotéticas a partir de um banco com, apenas, 102 blocos de construção, o que sugere que, ao invés de milhares, na verdade, existem milhões de MOFs possíveis.⁶⁹ A estrutura de algumas MOFs relatadas na literatura é mostrada na Figura 13.⁶³

Figura 13. MOFs preparadas por diversos grupos de pesquisa visando a acomodação/retenção de espécies químicas em seus poros



Fonte: Silva *et al.* 2015

2.2.1 Nomenclatura

O estudo das MOFs, além de recente, é um campo multidisciplinar, envolvendo a química sólida, inorgânica e de coordenação, o que levou a inúmeras sugestões de terminologias para esta classe de materiais e, portanto, a nomenclatura a ser utilizada ainda não apresenta regras bem definidas.^{70,71} No entanto, a divisão de Química Inorgânica da IUPAC publicou, em 2013, diretrizes provisórias que definem as MOFs como polímeros de coordenação.⁷²

Até o momento, após a síntese e o esclarecimento estrutural, as MOFs têm sido identificadas por siglas seguidas por um número inteiro atribuído em ordem cronológica. Essas siglas podem indicar o nome do local onde o composto foi obtido (MIL = *Matériaux de l'Institut Lavoisier*, HKUST = *Hong-Kong University of Science and Technology* ou UiO = *Universitetet i Oslo*), o tipo de material (MOF = *metal organic framework*, RPF = *rare earth polymeric framework*) ou a sua estrutura (ZMOF = MOF com estrutura similar à uma zeólita; ZIF = *zeolitic imidazole framework*; IRMOF = MOF isoreticular).⁷³

Devido à variedade de MOFs sintetizadas, muitas outras siglas são relatadas na literatura, o que torna confusa a sua representação. Assim, uma alternativa eficaz de descrevê-las é a partir de sua fórmula empírica, na qual expressa a estequiometria existente entre o metal/clusters metálicos e o(s) ligante(s) (representados pelas iniciais do nome do composto) na célula unitária, podendo aparecer, também, a molécula hospede.⁷⁰

2.2.2 Principais características

Essas estruturas híbridas oferecem características vantajosas em relação a outros materiais porosos convencionais, como zeólitas e aluminossilicatos, pois suas propriedades, como forma, tamanho de poros etc., podem ser ajustadas com precisão⁷⁴ através de uma seleção criteriosa de seus blocos de construção (metal e ligante). Além da possibilidade de modificar e funcionalizar o ligante orgânico, após a síntese, por meio de

estratégias convencionais da Química Orgânica, sem alterar a sua morfologia, permitindo, assim, adequar o material para aplicações específicas.⁶¹

Para mais, as MOFs exibem outras características excepcionais, como área superficial específica que variam de 1 000 a 10 000 m² g⁻¹,⁷⁵ volume de poros insuperável, estabilidade térmica e mecânica, excelente química hospede-hospedeiro,⁷ estrutura hierárquica e reciclabilidade.⁷⁶

2.2.3 Algumas aplicações

Devido as suas características vantajosas, as MOFs têm sido estudadas para aplicações diversificadas, tais como, adsorção e separação química^{64,77,78}, armazenamento de gás^{79,80}, catálise⁸¹⁻⁸³, armazenamento de energia⁸⁴, entrega de fármacos⁶⁵, sensores⁸⁵, etc.

2.2.3.1 MOFs aplicadas na remoção e degradação de CEs

As redes metalorgânicas surgiram como uma nova classe de materiais cristalinos porosos emergentes para atuarem na remediação eficaz de águas residuais⁵⁹, visto que as principais tecnologias de remoção e degradação de CEs, como a adsorção e alguns POAs, necessitam de materiais que apresentem alta porosidade, alta área de superfície específica⁷, estrutura estável e boa dispersão em água⁸.

Em contrapartida, a aplicação dessas redes híbridas na purificação da água exige a necessidade de estruturas estáveis em meio aquoso, isto é, que não sofrem hidrólise na presença desse solvente.⁷

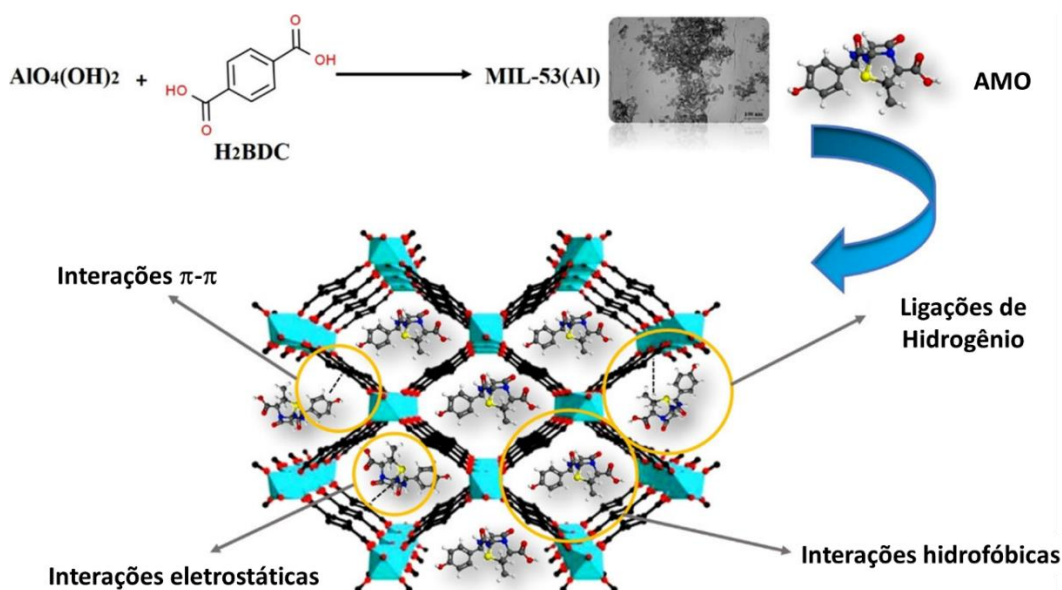
As MOFs estáveis em água possuem, geralmente, fortes ligações covalentes coordenadas metal-ligante ou impedimento estérico considerável, de forma a evitar a quebra de sua estrutura. Por isso, cátions metálicos com maiores números de coordenação, como o Zr⁴⁺ e o Fe³⁺, e ligantes orgânicos com grupos carboxilato são os mais explorados

na síntese de MOFs estáveis em água, pois a utilização desse bloco de construção forma estruturas mais rígidas e menos vulneráveis ao ataque das moléculas de água.^{7,86}

Além da escolha criteriosa do bloco de construção, várias técnicas diferentes são relatadas na literatura para estabilizar as MOFs em meio aquoso. A modificação do ligante orgânico a partir da inserção de grupos hidrofóbicos é a técnica amplamente utilizada. Essa modificação aumenta a hidrofobicidade das MOFs, o que aumenta a sua estabilidade nesse meio.⁷⁶

Em um estudo recente, Imanipoor, J. *et al.* sintetizaram, a partir do método hidrotermal, a MOF estável e com elevada área superficial MIL-53(Al) (alumínio 1,4-benzenedicarboxilato ou $\text{Al}(\text{OH})[\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2]$) e investigaram a sua capacidade de adsorção de AMO. O adsorvente produzido exibiu uma capacidade de saturação adsortiva de $758,5 \text{ mg g}^{-1}$ a 303 K e pH 7,5, valor bem superior a outros adsorventes baseados em MOF e vários outros materiais relatados na literatura. Os autores concluíram que as interações eletrostáticas, as ligações de hidrogênio, as interações π - π (Figura 14) e a elevada área de superfície específica foram os principais fatores para a alta capacidade adsortiva do adsorvente para a AMO. Além disso, o MIL-53(Al) sintetizado manteve cerca de 97% de sua capacidade inicial de adsorção após quatro ciclos de desorção de adsorção. Assim, a alta capacidade adsortiva e a boa reciclabilidade tornam o MIL-53(Al) um adsorvente promissor para a adsorção de AMO de matrizes de água.⁸⁷

Figura 14. Mecanismo de adsorção plausível de AMO em MIL-53(Al)



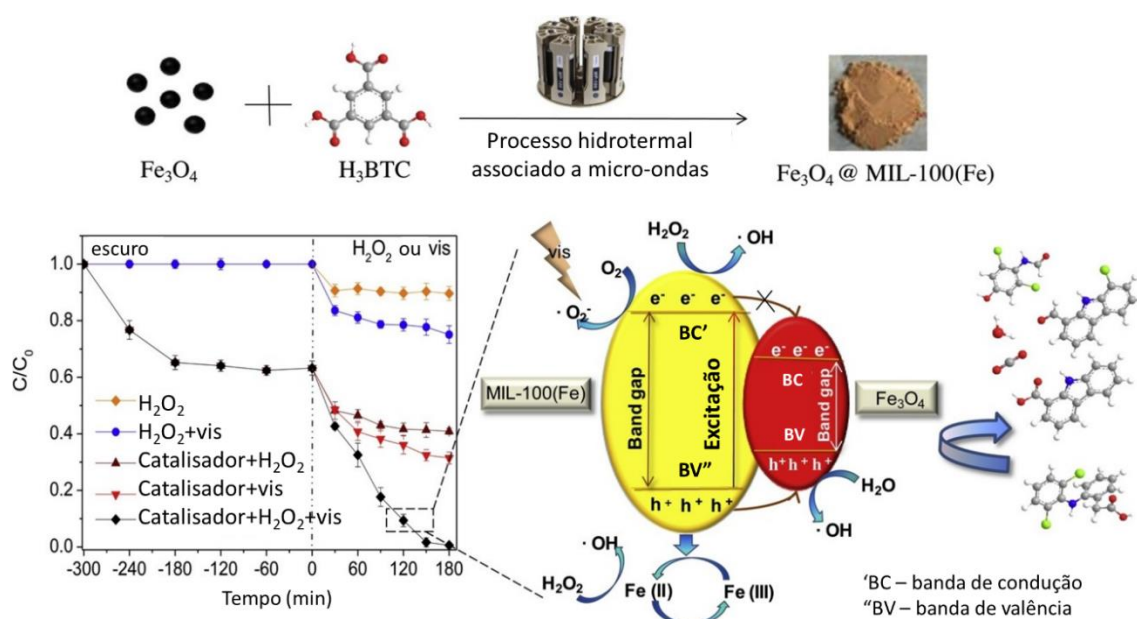
Fonte: Imanipoor *et al.* 2021

Outros problemas relatados na literatura com relação a utilização de sólidos porosos na remediação das águas é a contaminação do meio causada pelo vazamento do material (adsorvente ou catalisador) e a dificuldade de isolá-lo. Uma alternativa viável que busca superar esses problemas é a utilização de materiais magnéticos, pois estes podem ser facilmente separados do meio aquoso utilizando um campo magnético externo, sem a necessidade do uso da filtração ou centrifugação.⁵³

Em outra pesquisa, Li, S. *et al.* prepararam a MOF magnética $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ via micro-ondas, utilizando Fe_3O_4 como precursor do metal, o que proporcionou um menor tempo e alto rendimento de reação se comparado com a abordagem convencional (Figura 15).⁸⁸

Os pesquisadores testaram o material produzido tanto como adsorvente quanto como fotocatalisador para remover e degradar DFC presente na água. A capacidade máxima de adsorção do $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ nas condições otimizadas (massa de adsorvente $0,1 \text{ g L}^{-1}$ e pH inicial 6.2) foi de 400 mg g^{-1} . O estudo do uso como catalisador para a degradação do DCF foi conduzido em diferentes sistemas fotocatalíticos. A propriedade fotocatalítica do material e a reação Fenton-like foram os principais mecanismos para a degradação do DCF. Os experimentos mostraram que mais de 99,4% do DCF e 87,8% do carbono orgânico total (COT) foram removidos no $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ na dosagem de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, indicando que esta MOF pode ser aplicada para remover o DCF por adsorção e fotocatálise.⁸⁸

Figura 15. Resumo gráfico da síntese e aplicação da MOF $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ no processo Fenton-like



Fonte: Li, S. *et al.* 2019

Esse trabalho fornece um método rápido (30 min) para a preparação de MOF magnética que pode atuar como um adsorvente e/ou um catalisador de alta eficiência para a remediação ambiental.⁸⁸

Como visto nos exemplos, a utilização de MOFs estáveis em água se mostra como uma alternativa viável para a remoção e degradação de CEs.⁸⁹

A partir dessas considerações, a MOF à base de ferro e ácido tereftálico (MOF/FeBDC) surge como um material promissor para o uso, tanto como adsorvente quanto como catalisador nos POAs, para a remoção e degradação eficaz de fármacos presentes nos corpos hídricos.

Capítulo 3. Metodología

3.1 SÍNTESE E TRATAMENTO DA MOF À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO

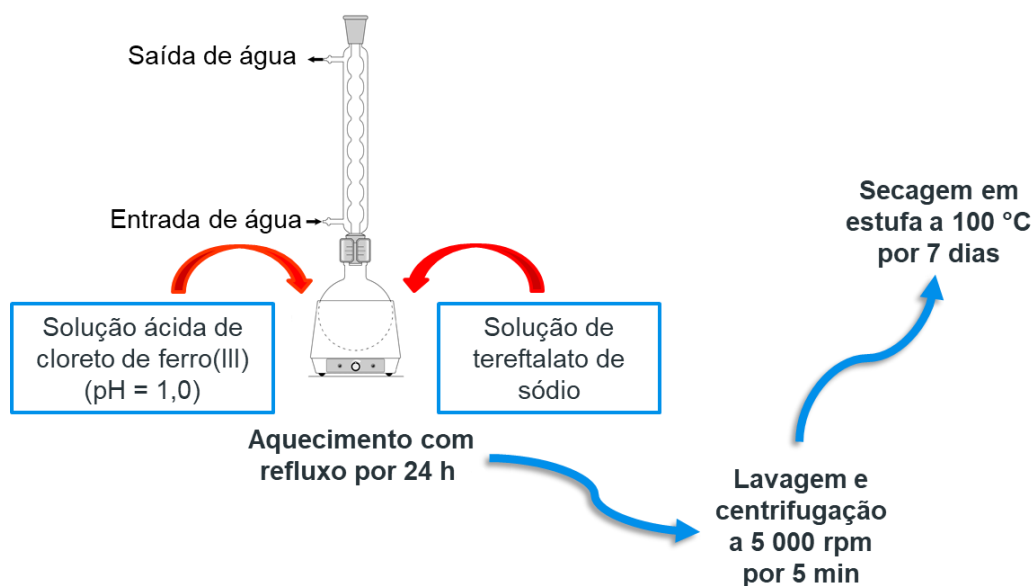
3.1.1 Síntese da MOF/FeBDC

No presente trabalho, a MOF à base de ferro e ácido tereftálico (MOF/FeBDC) foi sintetizada conforme relatado na literatura.^{90,91}

Assim, com o auxílio de uma balança de precisão, pesou-se 2,06 g de cloreto de ferro(III), FeCl_3 , em um béquer e adicionou-se água destilada até a completa dissolução. Além disso, ajustou-se o pH da solução, com o auxílio de um pHmetro, até aproximadamente 1,0, a partir da adição de ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Em outro béquer, adicionou-se 1,15 g de hidróxido de sódio, NaOH , e 2,3 g de ácido tereftálico ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$) em um pouco de água destilada. Essa mistura foi colocada no ultrassom até a completa dissolução do sólido em suspensão e consequente neutralização.

Em seguida, colocou-se a solução de FeCl_3 em um balão de fundo redondo e, com o auxílio de uma manta térmica, a mistura foi aquecida até a ebulição. A partir desse instante, adicionou-se lentamente, gota a gota, a solução de tereftalato de sódio dentro do balão. Após o término dessa adição, o balão contendo a mistura resultante foi mantido sob aquecimento com refluxo por 24 h. Ao final deste período, o material sintetizado foi lavado com água destilada, centrifugado a 5000 rpm, por 5 minutos, e seco, durante 7 dias, em uma estufa a 100 °C (Figura 16).⁹⁰ Então, após a secagem, o material produzido, foi macerado e pesado, obtendo-se 2,93 g de sólido alaranjado.

Figura 16. Esquema de síntese da MOF/FeBDC



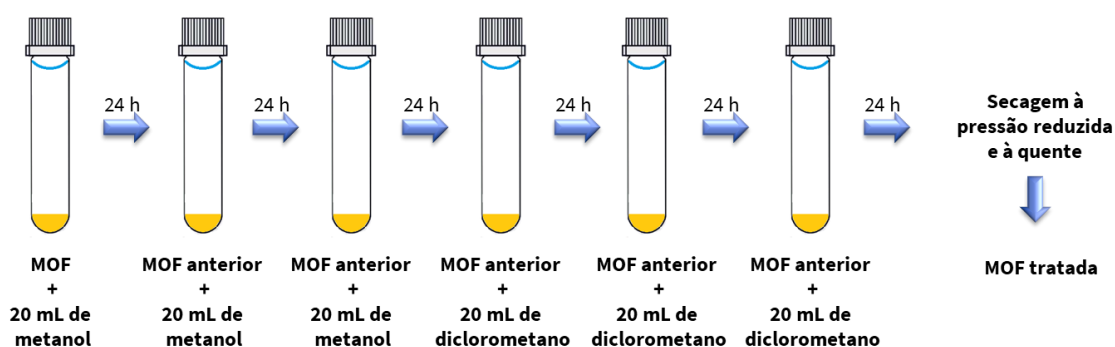
Fonte: Próprio autor, 2021.

3.1.2 Tratamento da MOF/FeBDC

Os poros da MOF/FeBDC sintetizada podem conter moléculas adsorvidas, o que, conseqüentemente, pode reduzir a área superficial total disponível da MOF. Assim, torna-se necessário a realização de procedimentos que promovam a limpeza dos poros. Para isso, utilizou-se o mesmo método de limpeza relatado no trabalho de Oliveira, N. R. *et al.* e Hu, Zhigang. *et al.*^{90,92}

Em um tubo de ensaio com tampa, adicionou-se 20 mL de metanol e 300 mg da MOF/FeBDC. Após 24 h, realizou-se a centrifugação a 5 000 rpm, por 5 minutos, e removeu-se o metanol do tubo, adicionou-se mais 20 mL de metanol e repetiu-se esse procedimento por 3 dias à temperatura ambiente. Após esse período, realizou-se o mesmo procedimento, também, durante três dias, mas com a adição de 20 mL de diclorometano no material presente no tubo. Posteriormente, realizou-se a secagem do material à pressão reduzida e à quente (Figura 17).^{90,93} Por fim, após a secagem, o material produzido, foi macerado e guardado em recipiente adequado.

Figura 17. Esquema de tratamento da MOF/FeBDC



Fonte: Próprio autor, 2021.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC

A MOF/FeBDC sintetizada foi caracterizada por difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TG) e por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) para verificar se o composto produzido correspondia aos compostos relatados na literatura.^{90,91} Além disso, realizou-se a análise da isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio e do Potencial Zeta do material.

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de Raios X (DRX) foram obtidos em um aparelho Shimadzu, modelo XRD-7000 X-Ray diffractometer, automático com tubo de Raios X de Cu, utilizando o método de pó. Os dados foram obtidos utilizando corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A varredura foi realizada nos ângulos $5^\circ < 2\theta < 80^\circ$ com velocidade de 2° min^{-1} .

3.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada com o equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando o método ATR.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica (TG) foi realizada com o equipamento DTG60H Shimadzu, sob as seguintes condições: massa da amostra entre 3 e 10 mg, fluxo de ar sintético de 50 mL min^{-1} , submetidos ao aquecimento até 900 $^{\circ}\text{C}$ com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

3.2.4 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

As análises de adsorção e dessorção de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Autosorb, da Quantachrome Corporation, no qual usou-se N_2 líquido a 77 K. Os dados obtidos foram analisados através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para a obtenção da área superficial específica e através do método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) para a obtenção do volume de poros. As amostras foram previamente degaseificadas a 200 $^{\circ}\text{C}$ por 12 h.

3.2.5 Potencial Zeta

O potencial Zeta foi medido, em diferentes valores de pH, usando o equipamento Zetasizer Nano da marca Malvern. Os dados foram obtidos a partir de 10 mL de

dispersões a 1000 ppm de MOF/FeBDC em água Milli-Q com os valores de pH ajustados para 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13. As análises foram realizadas com tempo de equilíbrio de 10 s à temperatura de 25 °C.

3.3 APLICAÇÃO DA MOF/FeBDC NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

3.3.1 Método analítico

A MOF/FeBDC foi estudada nesse trabalho em dois processos de remoção: a adsorção e a oxidação. Inicialmente, foi realizado o estudo da adsorção por meio da cinética e isoterma de adsorção. Já o estudo da oxidação foi realizado a partir da variação de agentes oxidantes como: peroximonossulfato de potássio (PMS), peroxidissulfato de potássio (PDS) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Todos os experimentos de adsorção e oxidação foram realizados sem ajuste de pH ($pH_0 \approx 7$) à temperatura ambiente.

Para tal, a partir da utilização de Diclofenaco de Sódio padrão (laboratório Sigma-Aldrich) e da análise de alguns métodos que utilizam cromatografia líquida de alta eficiência (em inglês: High performance liquid chromatography, HPLC), relatados na literatura⁹⁴⁻⁹⁸, desenvolveu-se um método rápido para identificar e quantificar o DCF em solução aquosa.

Para isso, preparou-se 500 mL de solução estoque a 1000 ppm de DCF. Nesse preparo, pesou-se 0,5 g de fármaco, com o auxílio de uma balança de precisão, e adicionou-se água Milli-Q até completar o volume do balão volumétrico de 500,00 mL. Essa solução foi armazenada em frasco âmbar em baixa temperatura.

Para a aquisição das curvas analíticas (Figura A 1) apresentadas no anexo, pipetaram-se volumes apropriados da solução estoque de DCF, em triplicata, em balões volumétricos de 10,00 mL. Completou-se o volume com água Milli-Q, até o risco de referência, de forma a obter as soluções diluídas.

A separação e resolução cromatográficas foram realizadas utilizando-se uma coluna C18 Hyperclone, 5 μm (dimensões: 150 $\times$ 4,6 mm) com uma fase móvel constituída por metanol (MeOH), acetonitrila (ACN) e solução 10% v/v de ácido

ortofosfórico em água Milli-Q na proporção de 42:31:27 em volume, respectivamente. Utilizou-se uma vazão de 1 mL minuto⁻¹, temperatura de 30 °C, volume de injeção de 20 µL e detecção UV a 250 nm⁹⁹.

3.3.2 Isoterma de adsorção do Diclofenaco

Para a obtenção da isoterma de adsorção do DCF, em cinco tubos Falcon de 15 mL, colocaram-se, em cada, 5 mg de MOF/FeBDC em contato com 10,0 mL de solução de DCF nas concentrações de 50, 100, 250, 500 e 750 ppm. Manteve-se os sistemas sob agitação constante durante 36 h. As soluções utilizadas nesse teste foram preparadas a partir da diluição de volumes apropriados da solução estoque de DCF. Além disso, todos os testes foram realizados em triplicata.

Após transcorrido o tempo total, alíquotas de, aproximadamente, 1,5 mL das soluções foram colocadas em eppendorfs, centrifugadas por 8 min e transferidas para frascos do tipo “vials” para análise no equipamento de HPLC da Shimadzu (LC-20A) com detectores UV-RID. A concentração das soluções em equilíbrio foi determinada a partir das áreas dos picos obtidos pela integração automática dos cromatogramas adquiridos no comprimento de onda de $\lambda = 250 \text{ nm}^{99}$ e através das curvas analíticas (Anexo A) obtidas utilizando-se o equipamento de HPLC da Shimadzu (LC-20A) com detectores UV-RID.

A isoterma da adsorção foi obtida por meio do cálculo da quantidade de DCF adsorvida por massa de material, $Q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$, após 36 h (Equação 1).

$$Q_e = (C_0 - C_e) V/m \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

Q_e = quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹)

C_0 = concentração inicial

C_e = concentração em equilíbrio

V = volume de solução de DCF (0,010 L)

m = massa de material utilizado (0,005 g)

3.3.3 Cinética de adsorção do Diclofenaco

Em triplicata, colocaram-se, em béqueres de 50 mL, 20 mL de solução 50 ppm de DCF em contato com 10 mg da MOF/FeBDC. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético.

A cinética de adsorção foi realizada com a retirada de alíquotas de, aproximadamente, 1,0 mL nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 min. Essas alíquotas foram centrifugadas por 8 min, transferidas para frascos do tipo “vials” e analisadas com o equipamento de HPLC da Shimadzu (LC-20A) com detectores UV-RID. As concentrações das soluções foram determinadas a partir das curvas analíticas e das áreas dos picos obtidos pela integração automática dos cromatogramas adquiridos no comprimento de onda de $\lambda = 250 \text{ nm}$ ⁹⁹.

3.3.4 Testes de oxidação do Diclofenaco

Os testes de oxidação foram realizados utilizando soluções a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ dos seguintes oxidantes: peroximonossulfato de potássio (PMS), peroxidissulfato de potássio (PDS) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2).

Inicialmente, para a realização dos testes, em triplicata, colocaram-se, em béqueres de 50 mL, 20 mL de solução de DCF em contato com 5 mg da MOF/FeBDC e deixou-os sob agitação constante durante 30 min, com o auxílio de um agitador magnético, para eliminar o efeito da adsorção. Após a eliminação do efeito de adsorção, retirou-se uma alíquota de, aproximadamente, 1,0 mL, de cada sistema, e centrifugou-as por 8 min para análise da concentração inicial.

Em todos os testes, a concentração da solução de DCF utilizada foi ajustada de modo que, após a adsorção, a concentração inicial da oxidação era, aproximadamente, igual a 50 ppm.

Em seguida, adicionaram-se 0,5 mL de solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ dos oxidantes (0,01 mmol) aos sistemas, à temperatura ambiente.

A cinética de oxidação foi realizada com a retirada de alíquotas de 1,0 mL nos tempos de 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 min. Essas alíquotas foram adicionadas a eppendorfs contendo 0,3 mL de MeOH grau HPLC, usado como inibidor da reação¹⁰⁰. Em seguida, as alíquotas foram centrifugadas, por 8 min, transferidas para frascos do tipo “vials” e analisadas com o equipamento de HPLC da Shimadzu (LC-20A) com detectores UV-RID. As concentrações das soluções foram determinadas a partir das curvas analíticas e das áreas dos picos obtidos pela integração automática dos cromatogramas adquiridos no comprimento de onda de $\lambda = 250 \text{ nm}$ ⁹⁹.

Posteriormente, foi realizado, também em triplicata, a cinética de oxidação do DCF com o PMS na ausência da MOF/FeBDC. Para isso, adicionaram-se, em um béquer de 50 mL, 20 mL de solução de DCF 50 ppm seguidos de 0,5 mL (0,01 mmol) de solução 0,02 mol L⁻¹ de PMS. A cinética de oxidação foi realizada nas mesmas condições dos testes de oxidação anteriores.

3.3.5 Testes para obtenção das condições ótimas de oxidação

A fim de determinar as condições ótimas de oxidação, realizou-se testes, em triplicata, que variaram a concentração do oxidante, a concentração de DCF e a massa de catalisador.

Antes dos testes de otimização das condições serem realizados, a capacidade catalítica do material sem tratamento foi avaliada. Inicialmente os testes de oxidação foram feitos com a MOF tratada, porém a fim de reduzir a quantidade de solventes orgânicos utilizados e etapas de tratamento, antes de iniciar os testes das condições ótimas de oxidação, realizou-se um teste preliminar no qual utilizou-se as mesmas variáveis dos testes de oxidação com PMS anteriores, mas, em um dos testes, a MOF utilizada havia sido tratada enquanto, no outro, o material utilizado estava sem tratamento.

Para avaliar o efeito da concentração do oxidante PMS na capacidade de oxidação do DCF, realizaram-se os testes, conforme metodologia adotada na sessão 3.3.5, mas utilizando 0,5 mL de solução 0,01, 0,02 ou 0,03 mol L⁻¹ de PMS nos sistemas, à temperatura ambiente.

A cinética de oxidação foi realizada com a retirada de alíquotas de 1,0 mL nos tempos de 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 min. A essas alíquotas foram adicionados 0,3 mL de metanol grau HPLC, usado como inibidor da reação¹⁰⁰. Em seguida, as alíquotas foram centrifugadas por 8 min e analisadas com o equipamento de HPLC da Shimadzu (LC-20A) com detectores UV-RID. As concentrações das soluções foram determinadas a partir das curvas analíticas e das áreas dos picos obtidos pela integração automática dos cromatogramas adquiridos no comprimento de onda de $\lambda = 250 \text{ nm}$.⁹⁹

Já para avaliar a influência da concentração de fármaco no processo oxidativo, repetiu-se o procedimento utilizando 20 mL de soluções com diferentes concentrações de DCF: 25, 50 e 75 ppm.

A cinética de oxidação foi realizada da mesma maneira que nos testes anteriores, contudo, utilizou-se 0,5 mL de solução de PMS a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, mantendo as demais variáveis constantes.

A partir das concentrações ideais determinadas de oxidante e de fármaco, realizou-se testes para avaliar a melhor dosagem do catalisador na capacidade de remoção do DCF. Para tal, repetiu-se os experimentos utilizando a dosagem de 3,0, 5,0 e 7,0 mg de catalisador, mantendo todas as demais variáveis constantes. A cinética de oxidação foi realizada da mesma maneira que nos testes anteriores.

A Tabela 1 resume as condições para os testes de otimização e obtenção das condições ótimas de oxidação.

Tabela 1. Massa de MOF/FeBDC (mg), concentração de PMS (mol L^{-1}) e concentração de DFC (ppm)

Entrada	Massa de MOF/FeBDC (mg)	Concentração de PMS (mol L^{-1})	Concentração de DFC (ppm)
1	5	0,01	50
2	5	0,02	50
3	5	0,03	50
4	5	0,03	25
5	5	0,03	50
6	5	0,03	75
7	3	0,03	50
8	5	0,03	50
9	7	0,03	50

3.3.6 Análise de ionização por eletrospray acoplado em um detector de massas

Ao final das reações, enviou-se alíquotas para análise de ionização por eletrospray, no modo negativo, acoplado em um detector de massas (ESI(-)-MS). As análises foram realizadas em um equipamento da Thermo Scientific modelo Ion-Trap LCQ Fleet. O espectro foi obtido injetando-se a fase aquosa diretamente na fonte de ionização por meio de uma microseringa de 500 μL em um fluxo de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$. Condições típicas foram empregadas no espectrofotômetro de massas: tensão capilar para o modo negativo 25 V, e do cone de 4 kV, com temperatura do capilar de 275 $^{\circ}\text{C}$, fluxo de gás secante (N_2) de 10 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$.

3.3.7 Teste de reuso

Para que uma substância seja considerada um bom catalisador é de suma importância que ela possa ser utilizada por vários ciclos. Assim, nesse trabalho, realizaram-se testes de reuso para determinar a estabilidade do material sintetizado durante o processo de oxidação de DCF.

Para isso, os procedimentos descritos na seção 3.3.4 foram realizados, após eliminar o efeito de adsorção, utilizando as condições ideais para a oxidação: 5 mg de MOF/FeBDC, 20 mL de solução 50 ppm de DCF, 0,5 mL de solução a 0,03 mol L^{-1} de PMS, temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) e sem ajuste de pH ($\text{pH}_0 \approx 7$).

Ao final dos 180 min de reação, a mistura foi transferida para tubos Falcon de 15 mL e centrifugada, por 5 min, a 5000 rpm. Em seguida, a solução já oxidada foi substituída por uma nova solução de DCF, repetindo-se as condições do primeiro uso e sem a realização de tratamento dos materiais. Esses procedimentos foram realizados por 5 vezes consecutivas.

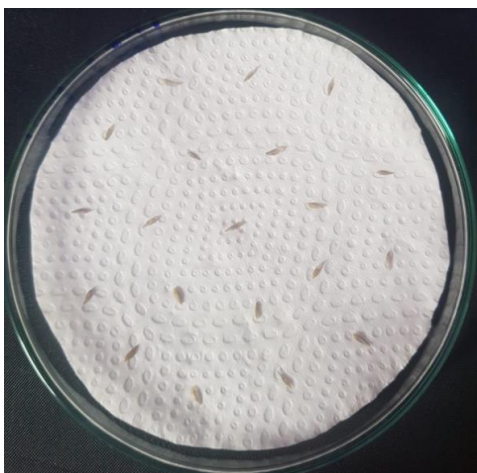
3.3.8 Teste de toxicidade dos intermediários formados no processo oxidativo

A análise da toxicidade dos intermediários formados no processo é de grande relevância, pois, em alguns processos oxidativos, os intermediários produzidos podem ser igualmente ou mais tóxicos que os micropoluentes originais.⁵⁵

Por se tratar de um método simples, rápido, confiável, barato e por não requerer equipamentos sofisticados, nesse trabalho, utilizou-se o teste de germinação de sementes de *Lactuca sativa* (sementes de alface) para testar a fitotoxicidade de intermediários formados na oxidação, uma vez que as sementes de *Lactuca sativa* são mais sensíveis à inibição do alongamento da raiz por contaminantes químicos do que outras espécies de plantas.^{101–104}

Para este estudo, em quatro placas de Petri, com 100 mm de diâmetro e 10 mm de altura, distribuiu-se, em cada, três folhas de papel absorvente que serviram de suporte. Em seguida, vinte sementes de *Lactuca sativa* (produtor ISLA[®], lote 14374-010 S2, com 84% de germinação e validade até maio de 2023) foram colocadas na superfície do suporte, conforme mostrado na Figura 18.^{105,106}

Figura 18. Foto das sementes distribuídas na placa de Petri revestida com papel absorvente



Fonte: Próprio autor, 2022.

Posteriormente, pipetou-se, em cada placa, 2,0 mL dos líquidos distintos: solução de DCF (após o teste de oxidação), solução de DCF a 50 ppm, água Milli-Q com MOF/FeBDC ou apenas água Milli-Q (para servir como teste de controle). O sistema foi mantido a temperatura ambiente, na ausência de luz. Após 24 h, adicionou-se 1 mL das respectivas soluções nas placas, para manter a umidade do meio. Repetiu-se esse último

procedimento por 5 dias consecutivos. Após esse período, 120 h, as sementes germinadas foram colhidas e seus comprimentos de raiz foram medidos utilizando uma régua milimetrada.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹

Capítulo 4. Resultados e Discussão

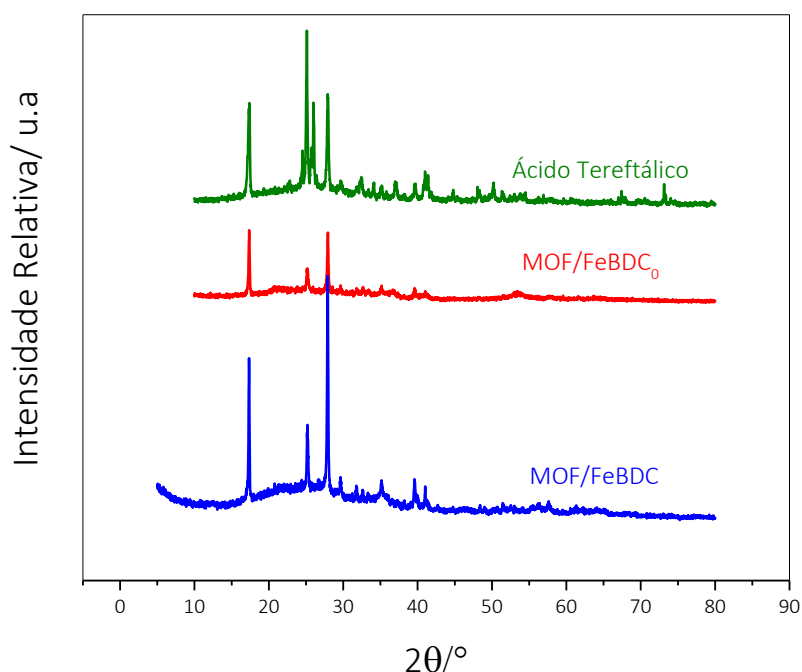
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC

Na literatura são relatados, assim como outros metais trivalentes como Cr, Sc, ou V, estudos nos quais o ferro é capaz de formar MOFs como a MIL-100(Fe)¹¹⁰ e MIL-101(Fe) (tereftalato de ferro)¹¹¹. O foco desse trabalho é verificar a aplicação da MOF/FeBDC já relatada na literatura^{90,91} para a remoção de diclofenaco presente nos corpos hídricos. Assim, a caracterização por difração de Raios X, por espectroscopia de absorção na região do infravermelho e por análise termogravimétrica do material sintetizado nesse trabalho foram realizadas, apenas, para a verificação e constatação de que se trata do mesmo material relatado em outras literaturas.

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Os padrões de difração de Raios X para a MOF sintetizada nesse trabalho (MOF/FeBDC) e para a MOF produzida no trabalho de Oliveira, N. R. *et al.*⁹⁰ (MOF/FeBDC₀) estão apresentados na Figura 19.

Figura 19. Padrões de difração de raios X para a MOF sintetizada nesse trabalho (MOF/FeBDC) e para a MOF produzida no trabalho de Oliveira, N. R. *et al.* (MOF/FeBDC₀)



Os padrões de difração de raios X do ácido tereftálico foram identificados de maneira satisfatória utilizando o banco de dados (PDF 2) do software Xpowder[®].

A partir da análise do padrão de difração de raios X das MOFs sintetizadas em meio aquoso, é possível observar a presença dos principais picos do ácido tereftálico em excesso (2θ iguais a $17,3^\circ$, 25° e $27,8^\circ$). Contudo, observa-se uma redução na intensidade do pico principal (2θ iguais a 25°). Ainda, é possível verificar uma mudança no perfil dos padrões dos materiais sintetizados se comparado ao precursor (redução da cristalinidade), evidenciando a formação de um novo material.

Tal padrão não é condizente com o de outras MOFs à base de Fe e ácido tereftálico relatadas na literatura.^{112–114} No entanto, de acordo com J. Gabriel F. *et al.*, essa diferença de cristalinidade observada é decorrente da utilização, durante a síntese, de água, como solvente, ao invés de N, N-dimetilformamida (DMF).⁹¹

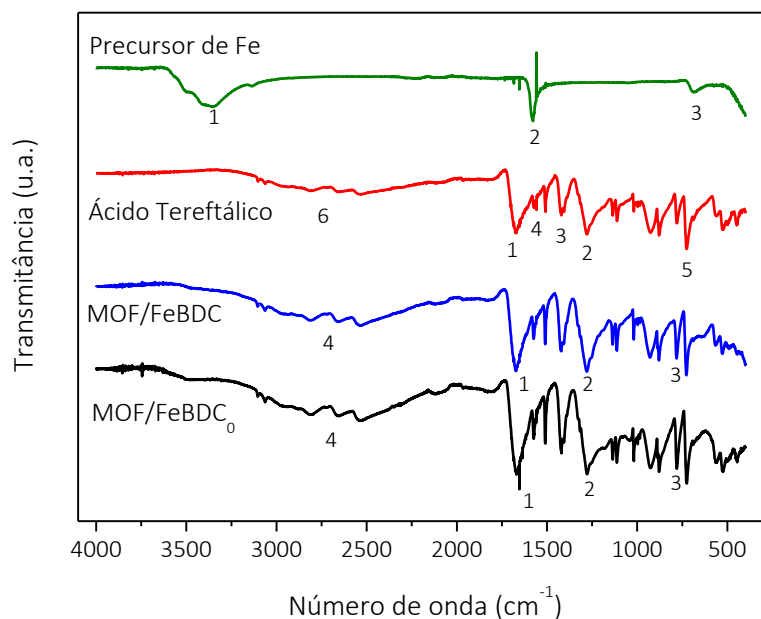
Comparando os padrões de difração referentes às MOF/FeBDC₀ e MOF/FeBDC percebe-se que os principais picos da MOF/FeBDC₀ são observados no material sintetizado nesse trabalho, indicando que houve a formação de um mesmo produto.

Após a detecção de excesso de ácido tereftálico no material, o mesmo foi passado por um processo de lavagem com solventes orgânicos a fim de retirar o excesso de ligante presente no material.

4.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 20, apresenta os espectros de absorção na região do IV, obtidos no modo ATR, para a MOF/FeBDC₀, para a MOF/FeBDC e para os seus respectivos precursores.

Figura 20. Espectros na região do IV para a MOF/FeBDC₀, a MOF/FeBDC e os seus respectivos precursores



Observa-se, no espectro do precursor FeCl₃, uma banda larga próxima ao número de onda 3420 cm⁻¹ (1), característica da deformação angular das ligações O–H, e uma banda próxima do número de onda 1635 cm⁻¹(2) referente às vibrações de estiramento das ligações H–O, o que indica a presença de moléculas de água coordenadas ao ferro^{115,116}. Além disso, observa-se, também, uma banda próxima ao número de onda 685 cm⁻¹ (3) referente às vibrações transversais das ligações Fe–Cl¹¹⁷.

Já o espectro obtido para o ácido tereftálico, identificaram-se a presença de bandas no número de onda 1674 cm⁻¹ (1), característica da deformação angular das carbonilas dissustituídas na posição para, e bandas nos números de onda 1274 cm⁻¹ (2) e 1425 cm⁻¹ (3), associadas ao estiramento da ligação C–OH acoplado com a deformação O–H, devido à presença das duas carbonilas. Ainda, é possível encontrar bandas nos números de onda 1574 (4) e 725 cm⁻¹ (5), resultantes do estiramento das ligações C=C do anel aromático e da deformação vibracional do anel para-dissustituído, respectivamente.¹¹⁸

Nos espectros na região do infravermelho referentes às MOF/FeBDC₀ e MOF/FeBDC (Figura 20), identificaram-se bandas, presentes no precursor ácido tereftálico nos números de onda 1574 e 725 cm⁻¹ associadas, respectivamente, ao estiramento C=C e à deformação vibracional do anel aromático para-dissustituído, além das bandas nos números de onda 1674 (1) e 1274 cm⁻¹ (2), características da deformação angular da ligação C=O e estiramento da ligação C–O do grupo

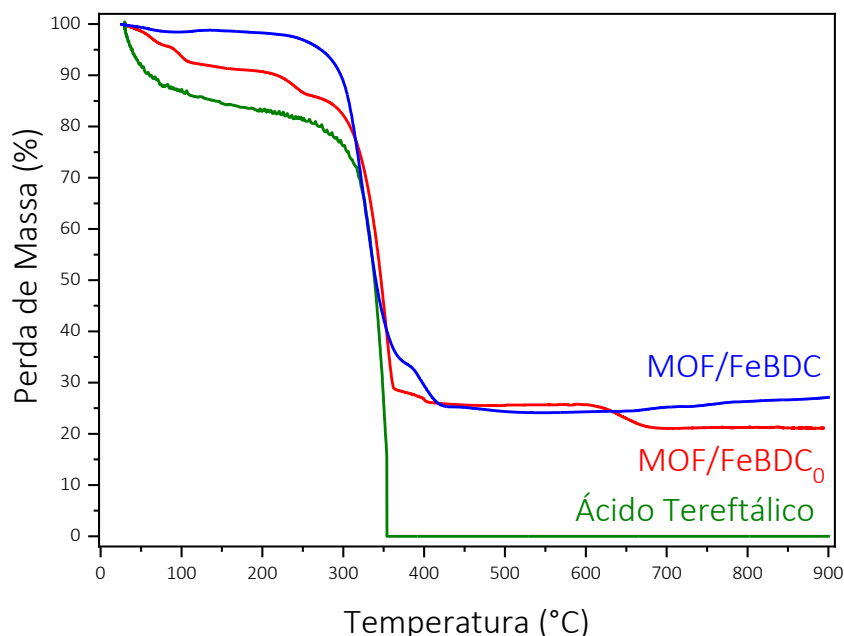
carboxilato. Para mais, verificou-se, também, a banda no número de onda 785 cm^{-1} (3) que está associada ao estiramento da ligação Fe–O resultante da coordenação entre o ligante orgânico e os cátions de ferro¹¹⁹.

A MOF/FeBDC sintetizada nesse trabalho apresentou as principais bandas de absorção na região do infravermelho que a MOF/FeBDC₀, o que indica que houve a formação do mesmo material.

4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

A Figura 21 mostra as curvas da análise termogravimétrica da MOF sintetizada nesse trabalho (MOF/FeBDC) e da MOF sintetizada no trabalho da Oliveira, N. R. *et al.* (MOF/FeBDC₀).⁹⁰

Figura 21. Análise termogravimétrica para a MOFs obtidas nesse trabalho (MOF/FeBDC) e para a obtida no trabalho da Oliveira, N. R. *et al.* (MOF/FeBDC₀)



Na curva referente ao ácido tereftálico, foi possível observar duas perdas de massa significativas. A primeira perda de 10%, em aproximadamente 100 °C, é referente à água de hidratação, já a segunda perda, em aproximadamente 260 °C, ocorre a perda completa da massa restante devido à oxidação do ácido tereftálico a gás carbônico (CO₂) e vapor d'água (H₂O)¹²⁰.

Nas curvas referentes às MOFs sintetizadas, entre 100 e 250 °C, observa-se uma perda de massa, cerca de 3% para MOF/FeBDC e 14% para MOF/FeBDC₀, relativa à saída de solventes fracamente adsorvidos na superfície das MOFs. Em aproximadamente 260 °C, observa-se a perda de massa relativa à oxidação de tereftalatos coordenados ao ferro. Nas duas curvas é observado uma massa residual devido aos óxidos metálicos formados. Nota-se, também, uma pequena diferença na massa residual das duas sínteses.

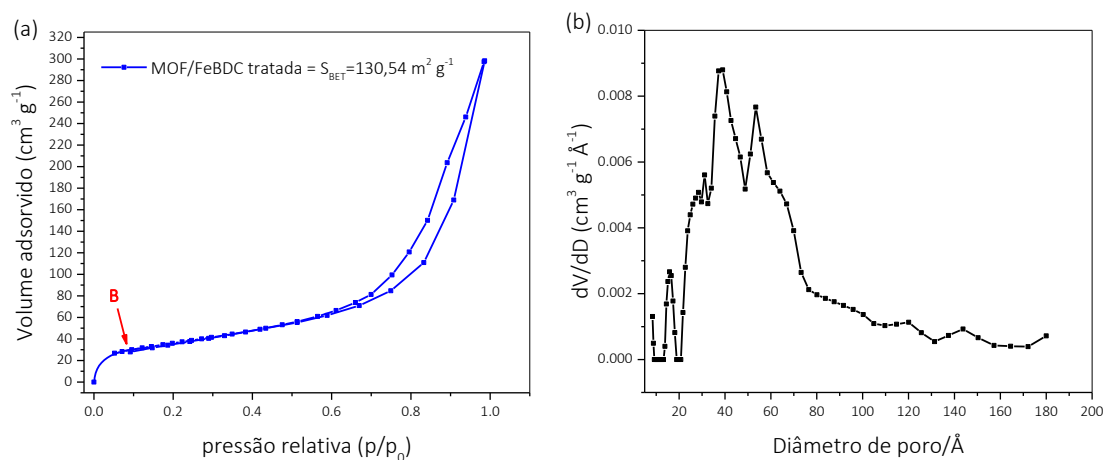
Após a análise das duas curvas, referentes às MOFs MOF/FeBDC e MOF/FeBDC₀ (Figura 21), verificou-se uma similaridade entre as curvas da TG, indicando, assim, que o produto obtido na síntese de trabalhos anteriores e nesse trabalho foi o mesmo, como também é assinalado nos padrões de difração de raios X e nos espectros de absorção na região do infravermelho.

Após a síntese, a MOF/FeBDC foi testada tanto em processos adsortivos quanto oxidativos, devido ao fato desse material apresentar elevado potencial para o uso, tanto como adsorvente quanto como catalisador nos POAs, para a remoção e degradação eficaz do diclofenaco presente nas diferentes matrizes aquosas.

4.1.4 Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

A área de superfície específica BET e a distribuição do tamanho de poros para a MOF/FeBDC foram examinados a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ conforme Figura 22.

Figura 22. Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio (a) e correspondente distribuição do tamanho de poro (b) para a MOF/FeBDC



Ao analisar a curva da isoterma de adsorção e dessorção de N_2 da MOF/FeBDC (Figura 22(a)) percebe-se que, de acordo com a classificação da IUPAC, esta é uma isoterma do tipo IV^{121–123}, característica de materiais mesoporos, que exhibe histerese na pressão relativa na faixa de $p/p_0 = 0,7$ a $0,9$. Em baixas pressões, primeiro a monocamada de adsorvato é formada na superfície do poro, que é seguido pela formação de multicamadas. O ponto $p/p_0 = 0,1$ indica o estágio em que a cobertura da monocamada está completa (ponto B, marcado no gráfico da Figura 22(a)).

Com base na curva de distribuição do tamanho de poro, os diâmetros dos poros, calculados pelo método BJH, variaram entre 10 e 180 Å (1 a 18 nm), indicando que há uma distribuição heterogênea de diâmetro de poro no material. Verifica-se, também, de acordo com o gráfico da Figura 22(b), que o material apresenta, majoritariamente, microporos, com diâmetro próximo a 16 Å e mesoporos com, aproximadamente, 28, 39 e 53 Å de diâmetro.

Por fim, obteve-se uma área de superfície específica, calculada pelo método BET, igual a $130,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Essa área é bem inferior a encontrada para algumas MOFs Fe-BDC^{91,124}. Tal redução pode decorrer da alteração do solvente utilizado durante a síntese, uma vez que nesse estudo utilizou-se água enquanto nos outros trabalhos utilizou-se DMF.⁹¹ Contudo, apesar de ser uma área superficial relativamente baixa para uma MOF, esta é próxima ou superior a área de superfície específica de outros materiais baseados em redes metalorgânicas contendo ferro relatados na literatura, conforme é mostrado na Tabela 2.

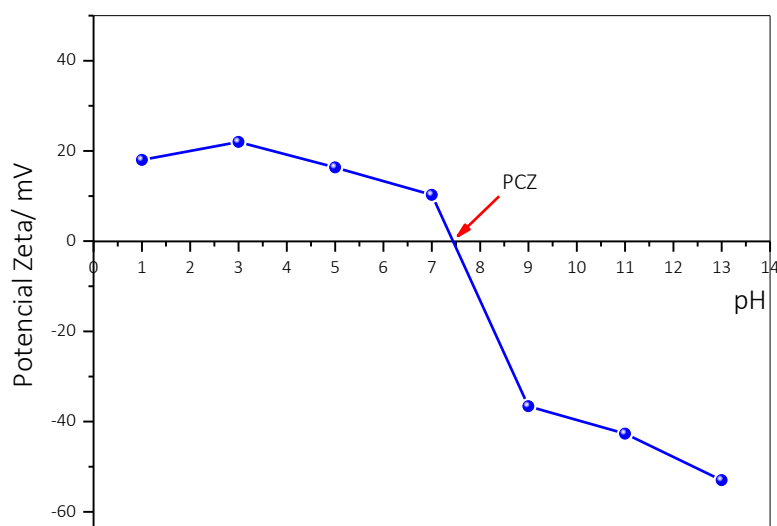
Tabela 2. Área de superfície específica de algumas MOFs à base de ferro e ácido tereftálico

Absorvente	Área de superfície BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
MIL-53(Fe) ¹²²	25
MIL-101(Fe) ¹²⁵	101,65
MOF/FeBDC (esse trabalho)	130,54
Fe_3O_4 @MOF-100(Fe) ¹¹⁴	198,47
Fe-BDC-DMF-100 ⁹¹	926
Fe-BDC ¹²⁴	2240

4.1.5 Potencial Zeta

Para determinar a carga superficial da MOF/FeBDC, foram realizadas medições do potencial Zeta em diferentes pH. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 23.

Figura 23. Potencial Zeta para a MOF/FeBDC



Verifica-se, no gráfico da Figura 23, que a superfície da MOF/FeBDC apresenta carga positiva em meio ácido, ponto de carga zero (PCZ) em pH próximo a 7,5, e, em meio básico, com pH maior que 7,5, a sua superfície torna-se negativa.

Acredita-se que as cargas superficiais do material em diferentes valores de pH estão relacionadas com os grupos carboxilatos, oriundos do tereftalato, e com a carga do cátion metálico presentes em sua superfície. O meio ácido favorece a protonação dos

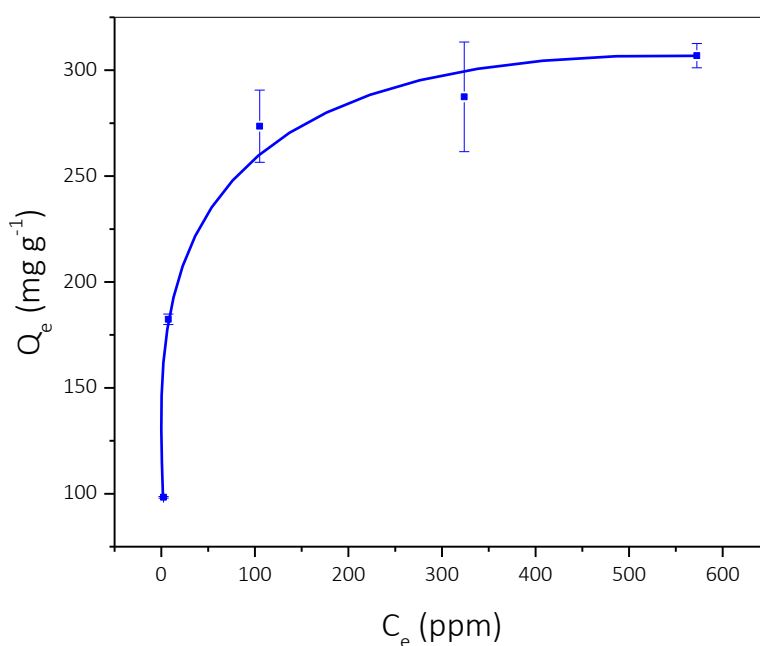
grupos carboxilatos. Assim, a carga positiva, predominante na superfície do material, em pH abaixo de 7,5 pode ser devida à carga dos cátions de ferro. Já em pH acima de 7,5 a superfície do material adquire carga negativa. Tal fato pode ser decorrente de, em meio básico, a desprotonação das carboxilas ser favorecida. No pH do PCZ, a quantidade de cargas positivas e negativas são iguais, o que torna a superfície do material eletricamente neutra.

4.2 APLICAÇÕES DA MOF/FeBDC NA REMOÇÃO DE FÁRMACOS

4.2.1 Isoterma de adsorção de Diclofenaco

Os testes de adsorção de DCF foram realizados, todos em triplicata, nas concentrações de 50, 100, 250, 500 e 750 ppm e o material ficou em contato com a solução durante 36 horas com agitação. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 24.

Figura 24. Isoterma de Adsorção de DCF na presença da MOF/FeBDC à temperatura ambiente, $\text{pH}_0 \approx 7$ e com agitação



No gráfico da Figura 24, verifica-se que à medida que se aumenta a concentração da solução de DCF, a massa de fármaco adsorvida por grama da MOF elevou-se, o que indica que a MOF/FeBDC apresenta uma boa capacidade de adsorção.

Existem dois modelos de isothermas principais utilizados para descrever os processos de adsorção: o modelo de Langmuir e o de Freundlich.

O modelo de isoterma de Langmuir considera que o adsorvente apresenta uma superfície com sítios homogêneos de ligação, que as energias de sorção são semelhantes e que não há interações entre as espécies adsorvidas e, portanto, que a cobertura da superfície do adsorvente ocorre em monocamada.^{114,126} Assim, a adsorção aumenta linearmente até um valor constante conforme a Equação 2.

$$C_e/Q_e = 1/(Q \times K_L) + C_e/Q \quad \text{(Equação 2)}$$

Em que:

C_e = concentração de equilíbrio do DCF, após o equilíbrio [mg L^{-1}];

Q_e = massa de DCF adsorvido por massa de adsorvente [mg g^{-1}];

K_L = constante de Langmuir relacionada com a energia de adsorção [g mg^{-1}];

Q = capacidade máxima de adsorção [mg g^{-1}].

As constantes Q e K_L correspondem à inclinação e ao coeficiente linear da equação.

Já o modelo de Freundlich baseia-se na ideia de que o adsorvente apresenta superfície heterogênea e que as partículas do adsorbato podem acumular-se em multicamadas. Assim, a isoterma de Freundlich baseia-se em uma distribuição exponencial de sítios de adsorção e de energias, conforme mostra a Equação (empírica) 3¹²⁷:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(Equação 3)}$$

A equação de Freundlich pode ser escrita na forma logarítmica conforme a Equação 4:

$$\log Q_e = \log K_F + 1/n \times \log C_e \quad \text{(Equação 4)}$$

Em que:

K_F = constante de Freundlich relacionada com a capacidade de adsorção;

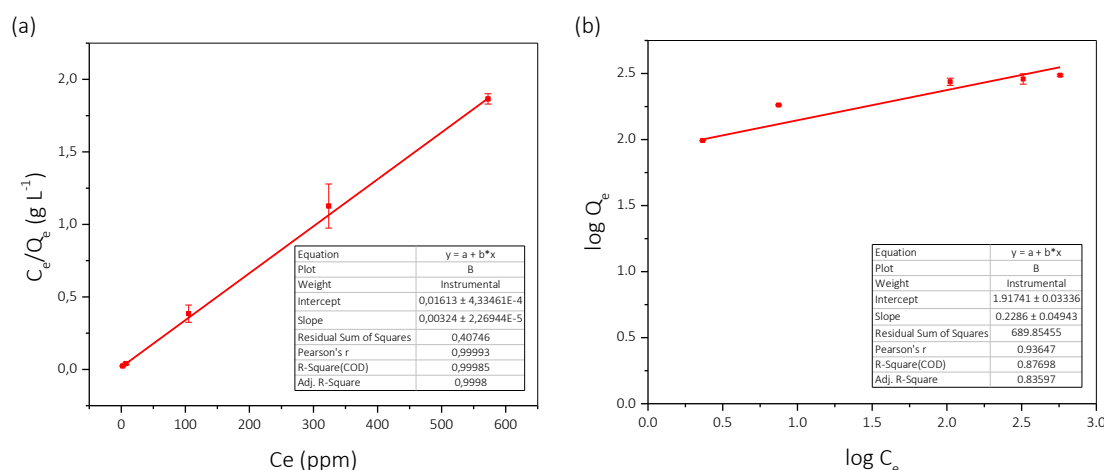
$1/n$ = indica a intensidade de adsorção.

Se:

- $1/n < 1 \rightarrow$ indica uma adsorção favorável;
- $1/n = 1 \rightarrow$ a isoterma é idêntica à isoterma linear.^{128,129}

Os resultados obtidos foram ajustados segundo esses modelos de isoterma conforme representado na Figura 25.

Figura 25. Ajustes para a (a) Isoterma de Langmuir e a (b) Isoterma de Freundlich



A Tabela 3, apresenta os valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes realizados.

Tabela 3. Parâmetros de Langmuir e Freundlich para a adsorção de DCF na MOF/FeBDC

Absorbato	Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
	Q (mg g ⁻¹)	K _L	R ²	n	K _F	R ²
DCF	308,64	0,201	0,9998	4,37	82,68	0,83597

De acordo com os parâmetros obtidos para cada modelo, verifica-se que os resultados de R² melhores se adequaram ao modelo de Langmuir. Uma vez que, de acordo com esse modelo, a cobertura da superfície do adsorvente ocorre até a saturação da monocamada, esses resultados indicam que o mecanismo de adsorção de DCF envolve a formação de fortes interações adsorvente-adsorbato e interações adsorbato-adsorbato irrelevantes.

De acordo com Siveira, C. *et al.*, em valores de pH entre 4,2 e 10, o diclofenaco apresenta-se dissociado e, portanto, carregado negativamente.¹³⁰ Como as soluções estudadas apresentam pH ≈ 7 , a superfície da MOF/FeBDC está carregada positivamente, já que esta apresenta PCZ em pH 7,5, como visto na sessão 4.1.5. Assim, o mecanismo de adsorção ocorre a partir de, predominantemente, fortes interações de atração eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorbato. É possível, também, a ocorrência de

interações π - π , já que tanto a estrutura do DCF (Figura 4) quanto a da MOF/FeBDC apresentam anel aromático. Ainda é possível que ocorra a formação de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os átomos de oxigênio dos grupos carboxilato presentes na MOF e os átomos de hidrogênio do grupo amino (H-N) presente na estrutura do DCF.^{131,132}

Por fim, obteve-se que a capacidade máxima de adsorção foi igual a 308,64 mg de DCF por grama de MOF/FeBDC. Tal capacidade de adsorção pode ser resultante do pequeno tamanho de partícula, da presença de mesoporos (sessão 4.1.4) e da carga presente na superfície do material em meio neutro, podendo, assim, fornecer mais locais ativos para a adsorção de diclofenaco.

Vale ressaltar que essa capacidade de adsorção encontrada para a MOF/FeBDC, à temperatura ambiente e $\text{pH} \approx 7$, é coerente com a capacidade adsorptiva de outras MOFs relatadas na literatura, mas é bem mais elevada que a de outros materiais adsorventes, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Capacidade de adsorção de DCF para diferentes adsorventes

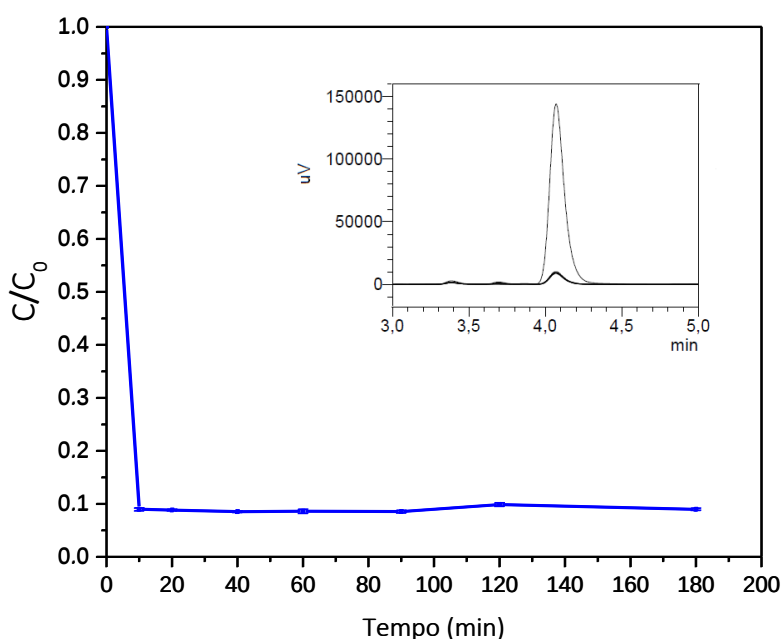
Tipo	Absorvente	Área de superfície BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Capacidade de adsorção de DCF (mg g^{-1})
Biocarvões	BC-PW ¹³³	-	0,11
	BC-PM ¹³³	-	0,24
Nanotubos de carbono	MWCNTs ¹³⁴	189,77	8,64
	CNT ¹³²	-	31,27
Argilas orgânicas	BDTA-MT ¹³⁵	-	56,27
	HDTMA-MT ¹³⁵	-	45,90
MOFs	ZIF-8 ¹³⁶	1073	100
	UiO-66-NH ₂ ¹³⁷	383,1	237
	Fe ₃ O ₄ @MOF-100(Fe) ¹¹⁴	198,47	377,36
	Fe ₃ O ₄ @MIL-100(Fe) ⁸⁸	1244,6	400
	MOF/FeBDC (esse trabalho)	130,54	308,64

Esses resultados evidenciam que a MOF/FeBDC apresenta elevado potencial para a remoção de DCF dos corpos hídricos por meio do processo de adsorção.

4.2.2 Cinética de adsorção de Diclofenaco

Os testes para a cinética de adsorção de diclofenaco na presença da MOF foram realizados, em triplicata, com soluções de DCF (50 ppm). A cinética de adsorção foi realizada com a retirada de alíquotas de, aproximadamente, 1,0 mL nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 min. Os resultados estão representados na Figura 26.

Figura 26. Cinética de adsorção de DCF (50 ppm) na presença da MOF/FeBDC (10 mg), a temperatura ambiente e em $\text{pH}_0 \approx 7$, em destaque os cromatogramas obtidos durante a cinética



Verifica-se no gráfico representado na Figura 26, que, após 10 min, a concentração de DCF reduziu drasticamente, em, aproximadamente, 90% da concentração inicial e permaneceu nessa faixa nos demais intervalos de tempo, atingindo o equilíbrio de adsorção.

O tempo de equilíbrio de adsorção da MOF/FeBDC, 10 min, é bem menor que o de outros materiais testados para a remoção de DCF relatados na literatura. Como, por exemplo, o carvão ativado obtido da casca da vagem de cacau (80 – 100 min)⁴⁶, a MOF-808 (1 h)¹³⁸, as MOFs à base de zircônio, produzidas no trabalho de Younes H., *et al.* (72 h)¹³¹, a MOF dopada com ligante triazolato de prata (40 a 80 min)¹³⁹, a MOF NH₂-MIL-53(Al) (40 min)¹⁴⁰ etc.

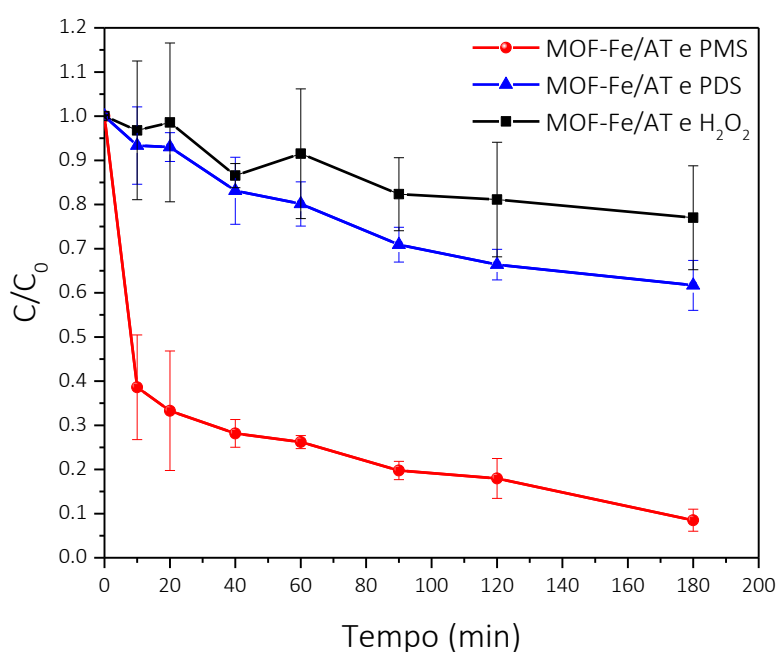
Esses resultados demonstram que, além de apresentar um elevado potencial adsorptivo para as moléculas de DCF, a MOF/FeBDC atinge rapidamente o equilíbrio de adsorção.

Para a realização dos testes de oxidação do DCF, eliminou-se o efeito da adsorção deixando a solução em contato com o material durante 30 min antes de iniciar a reação.¹⁰⁰

4.2.3 Testes de oxidação de Diclofenaco

Para avaliar a atividade da MOF/FeBDC para catalisar diferentes oxidantes, o material foi utilizado para ativar peroximonossulfato de potássio (PMS), peroxidissulfato de potássio (PDS) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em testes de degradação do DCF. Todos os experimentos foram realizados em triplicata à temperatura ambiente e sem ajuste de pH. Para isso, utilizou-se o mesmo volume de soluções, de mesma molaridade, dos oxidantes. A cinética de oxidação foi realizada com a retirada de alíquotas nos tempos de 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120 e 180 min. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 27.

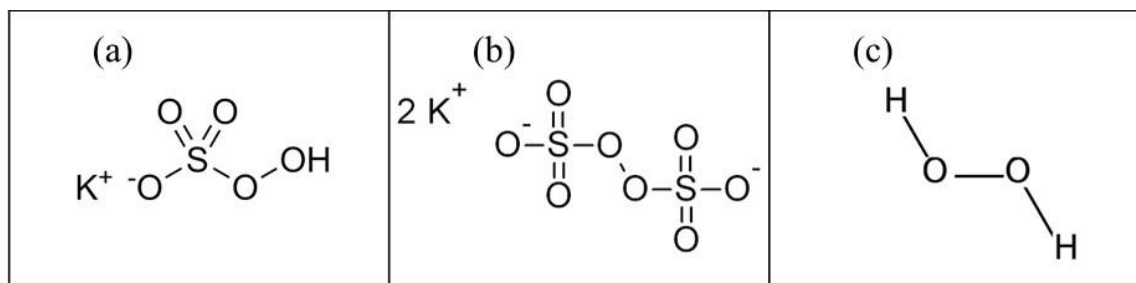
Figura 27. Cinética de oxidação do DCF, a temperatura ambiente e $pH \approx 7$, a partir da utilização de diferentes oxidantes em contato com a MOF/FeBDC



Conforme mostrado no gráfico representado na Figura 27, verifica-se que o percentual de degradação do DCF, após 180 minutos de reação, na presença da MOF/FeBDC e do oxidante PMS (aproximadamente, 91%) foi bem superior quando comparado aos percentuais encontrados quando se utiliza a mesma massa da MOF e mesma quantidade (0,01 mmol) dos outros oxidantes, aproximadamente, 39% para o PDS e 23% para o H_2O_2 .

De acordo com a literatura, o comprimento das ligações O–O no PMS (HSO_5^-), (Figura 28 (a)), no PDS ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) (Figura 28(b)) e no H_2O_2 (Figura 28(c)) são, respectivamente, 1,460, 1,497 e 1,453 Å¹⁴¹. Já a energia dessa ligação foi estimada, no PDS, em 140 kJ mol^{-1} ,¹⁴² enquanto no H_2O_2 foi relatado um valor igual a $210,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.¹⁴³ Assim, a energia da ligação O–O no PMS deve apresentar um valor intermediário, entre 140 e $210,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Contudo, embora a energia da ligação O–O no PMS possa ser mais elevada que a do PDS, o PMS possui uma estrutura assimétrica¹⁴⁴, o que favorece a formação de radicais sulfatil ($\text{SO}_4\bullet^-$) e hidroxil ($\text{OH}\bullet$), enquanto a cisão homolítica da ligação O–O no PDS, por apresentar estrutura simétrica, forma, apenas, o radical sulfatil ($\text{SO}_4\bullet^-$)^{83,145}.

Figura 28. Fórmula estrutural dos oxidantes (a) PMS¹⁴⁶, (b) PDS e (c) H_2O_2



Fonte: (a)Ardent Scientific, 2021, (b) e (c) Oliveira, N. *et al.*, 2019

De modo geral, o radical sulfatil apresenta vantagens nos POAs se comparado ao radical hidroxil. Enquanto o $\text{OH}\bullet$ reage com contaminantes orgânicos, preferencialmente, por abstração de hidrogênio ou reação de adição, o $\text{SO}_4\bullet^-$ reage por transferência de elétrons, o que aumenta o seu tempo de meia-vida. Outra vantagem desse radical é o fato dele ser relativamente mais estável e sofrer uma menor influência do pH do meio⁸³. Além disso, os radicais hidroxil reagem por vias não seletivas de várias etapas, reduzindo a sua eficiência nos POAs em matrizes aquosas complexas contendo ânions inorgânicos, tais como carbonato e bicarbonato, e matéria orgânica dissolvida¹⁴⁷.

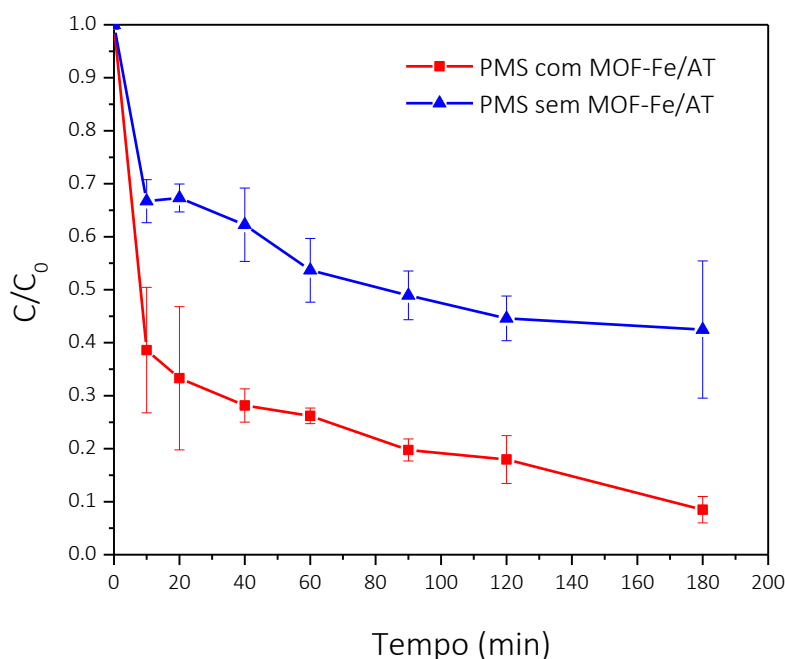
Assim, o PDS e o PMS são dois oxidantes de baixo custo bastante utilizados para a produção do radical sulfatil. Contudo, por formar ambos os radicais ($\text{SO}_4\bullet^-$ e $\text{OH}\bullet$) e por

apresentar maior resistência às variações de pH e de composição das matrizes aquosas, a ativação e utilização do PMS para as reações de oxidação radicalar se mostra a mais adequada para a degradação do DCF presente nos corpos hídricos.¹⁴⁸

A partir desses resultados, devido à maior atividade catalítica, os demais testes oxidativos foram realizados utilizando apenas o PMS como oxidante.

Ainda, para verificar a capacidade da MOF/FeBDC de ativar o PMS, realizou-se o teste oxidativo na ausência da MOF e fez o comparativo com os resultados obtidos na presença do material (Figura 29).

Figura 29. Gráfico comparativo da capacidade oxidativa do PMS na presença e na ausência da MOF/FeBDC



No gráfico representado na Figura 29, verifica-se que o percentual de degradação do DCF, após 180 minutos de reação, na presença da MOF/FeBDC e do oxidante PMS (91%) foi superior ao percentual de degradação desse fármaco na ausência da MOF (aproximadamente, 57%). Além do fato da degradação ocorrer mais rapidamente na presença da MOF.

Esses resultados demonstram que a MOF/FeBDC, além de ser um excelente adsorvente para o DCF, ela apresenta a capacidade de atuar como catalisador no processo oxidativo desse fármaco, ativando o PMS.

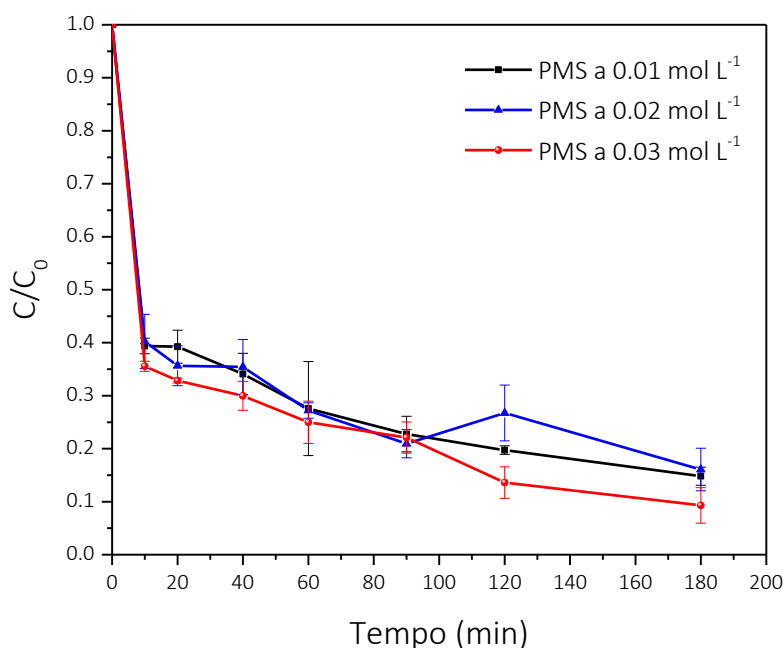
4.2.4 Testes para obtenção das condições ótimas de oxidação

Inicialmente, o teste para avaliar a capacidade catalítica do material sem tratamento para ativação dos poros foi realizado e os resultados comparativos desses testes são apresentados nos Anexos (Figura A 2).

Tal procedimento demonstrou que a diferença do percentual de DCF degradado utilizando o material tratado (93,5%) e o não tratado (91%) foi muito pequena. Essa redução é irrelevante se comparada ao ganho ambiental causado pela redução do consumo de metanol e diclorometano usado no tratamento. Assim, após essa constatação, todos os demais testes foram realizados com a MOF/FeBDC sem tratar.

Para avaliar as melhores condições de oxidação, o material foi testado em diferentes condições reacionais. Inicialmente, avaliou-se o efeito da concentração de PMS, mantendo-se as demais variáveis constantes (entradas 1 a 3 – Tabela 1). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30. Testes para análise do efeito da concentração de PMS na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 5 mg de MOF/FeBDC, 0,5 mL de solução de PMS, $\text{pH}_0 \approx 7$ e temperatura ambiente

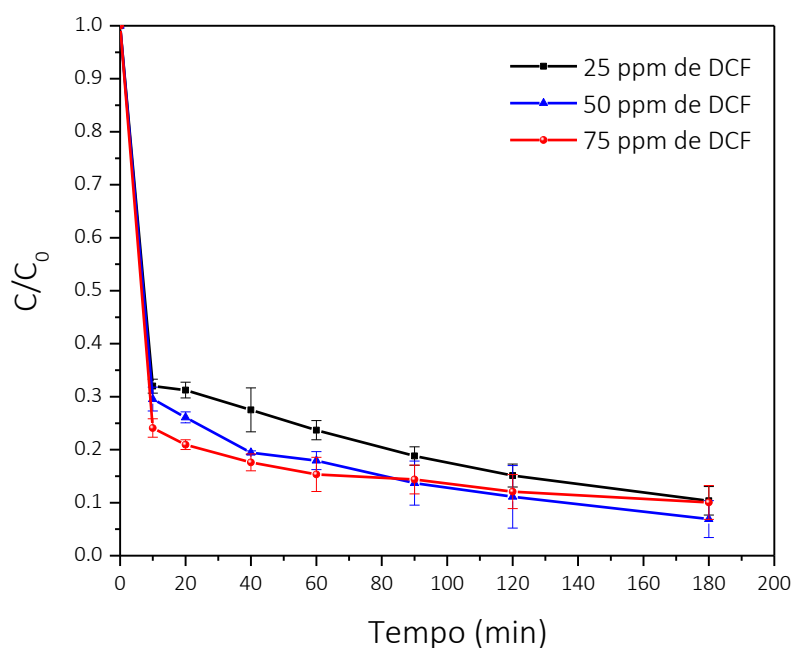


A análise do gráfico representado na Figura 30 nos permite inferir que a elevação da concentração do oxidante PMS, de 0,01 para 0,03 mol L⁻¹, aumentou o percentual de degradação do DCF em meio aquoso, de 85 para 91%, respectivamente. Isso se deve ao

fato de o aumento da concentração desse oxidante acarretar a geração de mais radicais sulfatil e hidroxil no meio, favorecendo a oxidação.

Após a análise do efeito da concentração de PMS, realizou-se testes para averiguar o efeito da concentração de DCF na oxidação. Para isso, utilizou-se a melhor concentração de PMS encontrada nos testes anteriores e manteve-se as demais variáveis constante (Entradas 4 a 6 – Tabela 1). Os resultados estão representados na Figura 31.

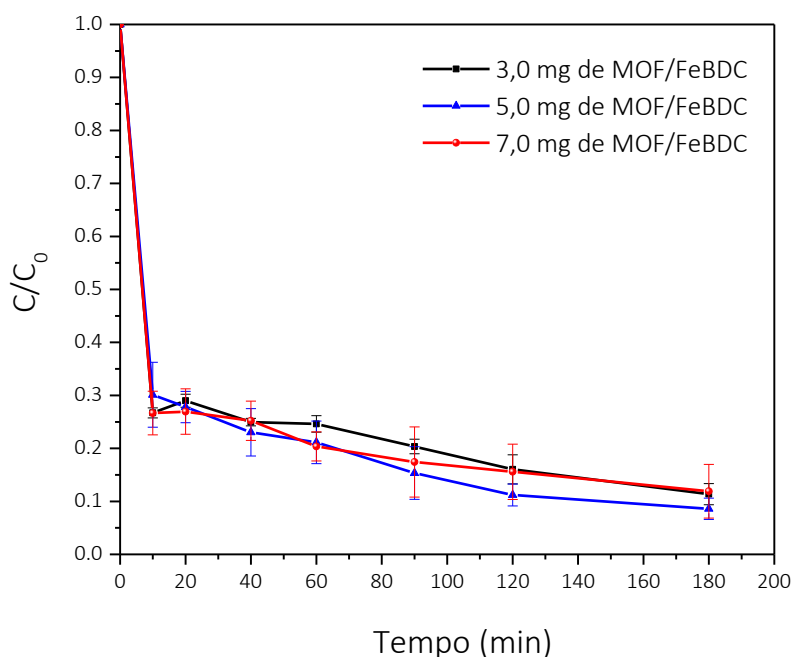
Figura 31. Testes para análise do efeito da concentração de DCF na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF, 5 mg de MOF/FeBDC, 0,5 mL de solução de PMS a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}_0 \approx 7$ e temperatura ambiente



Verifica-se, a partir da análise do gráfico da Figura 31, que, em 180 min de reação, a solução a 75 ppm apresentou um percentual de degradação (89,7%) semelhante ao da solução a 25 ppm (89,9%) e menor que o da solução a 50 ppm (93,1%). Tal fato sugere que um excesso de DCF não poderia melhorar o percentual de degradação.⁸⁸ Uma possível explicação para esse resultado é o fato de o aumento da concentração de DCF promover, por consequência, o aumento da concentração dos subprodutos formados durante a sua degradação, o que poderia resultar na competição entre o DCF e os subprodutos por radicais $\bullet\text{OH}$ e $\bullet\text{SO}_4^-$ nas reações de oxidação.^{149,150}

Posteriormente, utilizando as melhores concentrações de PMS e DCF determinadas nos experimentos anteriores, realizou-se testes para averiguar o efeito da dosagem de catalisador (entradas 7 a 9 – Tabela 1). Os resultados estão representados na Figura 32.

Figura 32. Testes para análise do efeito da massa de MOF/FeBDC na oxidação a partir de 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 0,5 mL de solução de PMS a 0,03 mol L⁻¹, pH₀ ≈ 7 e temperatura ambiente



Observa-se, no gráfico da Figura 32, que o aumento da dosagem da MOF/FeBDC de 3,0 para 5,0 mg, aumentou a velocidade e o percentual de degradação do DCF (de 88,6 para 91,4%). Isso ocorre, pois, o aumento da massa de catalisador eleva a quantidade de sítios ativos disponíveis para ativação do PMS. No entanto, o aumento adicional na dosagem de catalisador, de 5,0 para 7,0 mg, promoveu uma redução na porcentagem de degradação (de 91,4 para 88,0%).

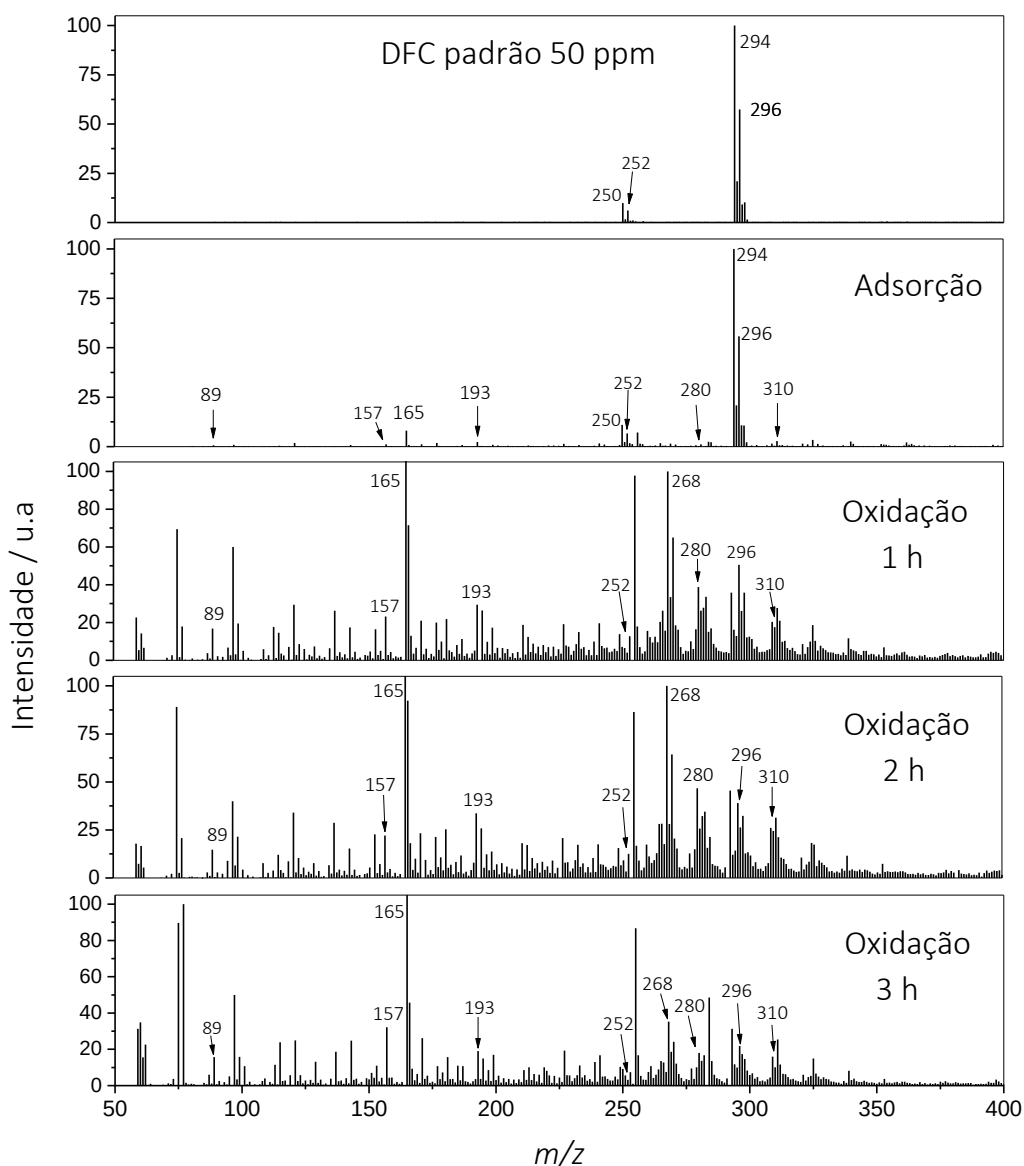
Espera-se que com o aumento da massa do catalisador haja um aumento da atividade catalítica, pois ao aumentar a massa de catalisador há mais sítios ativos disponíveis no meio para promover a oxidação. Observa-se, porém, que, nesse teste, a variação da atividade foi insignificante. Esse fato possivelmente está relacionado com a concentração de PMS disponível no meio. O aumento da atividade catalítica está diretamente relacionado à quantidade de radicais gerados na reação e se o aumento da massa de catalisador no meio não gerou um aumento da atividade, possivelmente não há, na reação, PMS disponível para sofrer a ação do catalisador.

É importante destacar que a pequena diferença de rendimento das reações encontrada nesses testes pode estar dentro dos erros experimentais acumulativos (erro da balança, vidraria, pipetas, instrumento de análise etc.). Contudo, apesar dessa pequena

variação de atividade, optou-se por trabalhar com as melhores condições encontradas, visto que estas utilizam baixas concentrações de DCF e de PMS, além de pequena massa de MOF/FeBDC.

Após a reação de degradação do DCF, alíquotas foram enviadas para análises de espectroscopia de massas por ionização por eletrospray, no modo negativo, acoplado em um detector de massas (ESI(-)-MS). Os resultados obtidos para as reações são mostrados na Figura 33.

Figura 33. Resultados da análise ESI-MS das alíquotas da degradação do DCF



Na Figura 33, verifica-se que o espectro do padrão de DCF apresenta sinais que indicam a presença do íon $[M - H]^-$, com sinal máximo em m/z igual a 294 (isótopos de ^{35}Cl e ^{12}C).^{151,152} Além deste grupo principal, também foram detectados sinais

correspondentes ao fragmento formado pela perda de CO₂ [M – H – CO₂][–], com sinal máximo em *m/z* 250.¹⁵³

O sinal em *m/z* 310, pouco intenso, mas presente nos espectros, corresponde ao DCF hidroxilado (DCF-OH)¹⁵⁴.

Comparando o espectro obtido após a adsorção com o do padrão, observa-se, além dos sinais em *m/z* 250, 294 e 310 do DCF, a presença de novos sinais em *m/z* 89, 157, 193, 252, 280 e 296, indicando, assim, que a MOF/FeBDC pode ter oxidado uma pequena parte do anti-inflamatório.

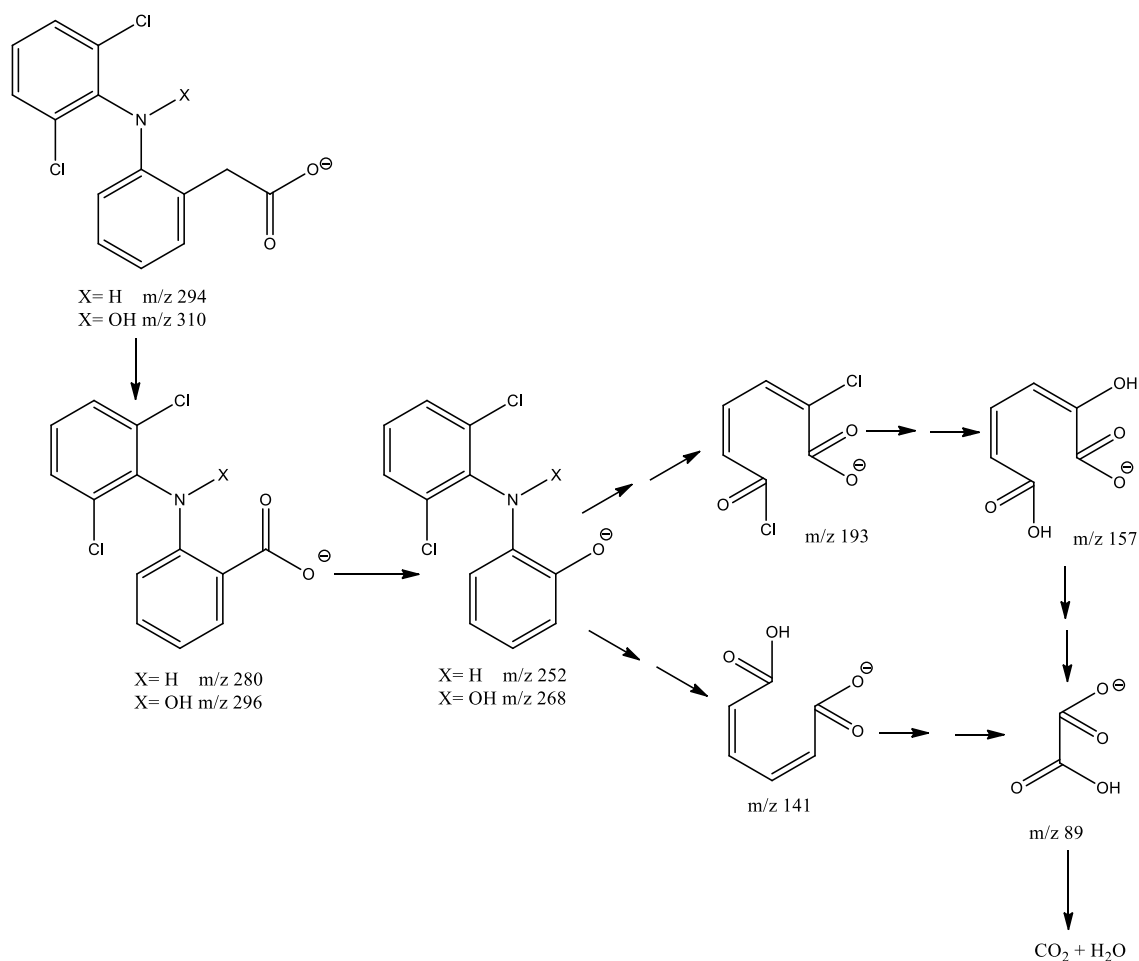
Já ao comparar os espectros de oxidação com o do padrão, os sinais *m/z* 250 e 294 do DCF praticamente não são detectáveis, indicando que o DCF presente na solução é degradado quase em sua totalidade.

Além disso, tanto no espectro de adsorção quanto nos de oxidação, verificou-se o surgimento do sinal em *m/z* 165, característico do ácido tereftálico. Esses resultados corroboram com as análises de DRX, que mostraram a presença dessa substância adsorvida na estrutura da MOF/FeBDC, indicando, assim, que a síntese do material ocorreu com excesso de ácido tereftálico e, mesmo após a lavagem com solventes, ainda há um resíduo do ligante no material.

A partir da identificação dos sinais de razão *m/z* nos espectros, foi possível propor o mecanismo de degradação do DCF com os possíveis intermediários do processo de oxidação.

O mecanismo proposto considera que, a partir da descarboxilação do DCF (*m/z* 294) e do DCF-OH (*m/z* 310) formam-se, respectivamente, os compostos de *m/z* 280 e *m/z* 296. Estes compostos com *m/z* 280 e *m/z* 296 sofrem uma segunda descarboxilação resultando nos compostos de *m/z* 252 e *m/z* 268, respectivamente. Após sucessivas oxidações, ambos os compostos resultam na oxidação do grupo amino presente no DCF, lavando à quebra das ligações entre átomo de nitrogênio oxidado e ambos os anéis. Posteriormente, os anéis são oxidados e rompidos, perdendo, assim, a aromaticidade. Nesse processo, são, possivelmente, formados dois novos produtos, um derivado diclorado com *m/z* 193 e outro intermediário oxigenado de *m/z* 141 (não identificado no espectro), que, após sucessivas oxidações seguidas de descarboxilação, irão convergir para formação de um produto comum, o ácido etanodioico de *m/z* 89. Este último ao ser oxidado, sofre mineralização gerando água e gás carbônico (Figura 34).

Figura 34. Proposta de mecanismo da oxidação do DCF a partir de 5,0 mg de MOF/FeBDC, 20 mL de solução de DCF a 50 ppm, 0,5 mL de solução de PMS a 0,03 mol L⁻¹, pH₀ ≈ 7 e temperatura ambiente

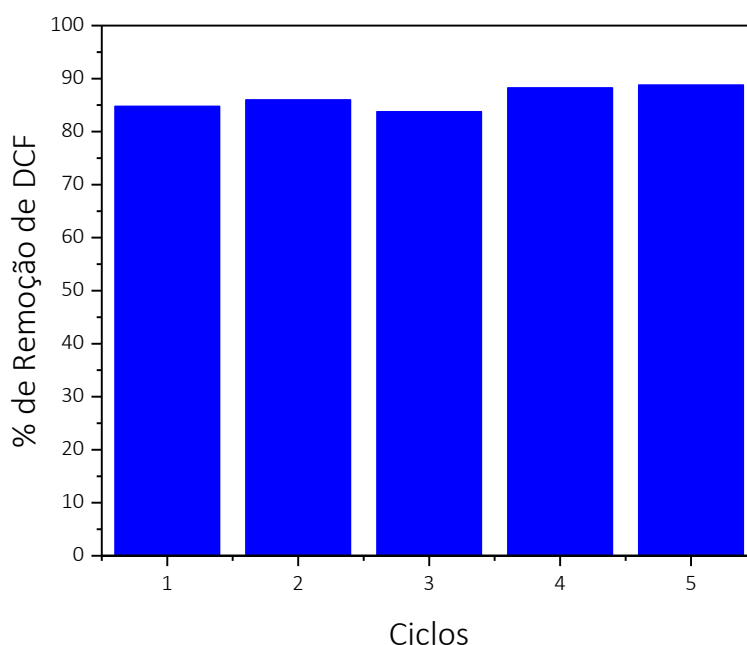


As amostras foram analisadas sem ajuste de diluição e esse é um fator importante a ser considerado, pois, após 1 hora de adsorção, a intensidade do pico de razão *m/z* já era 100 vezes menor que o padrão e as alíquotas de oxidação até 1000 vezes menor do que a intensidade do padrão. Portanto, ao observar os espectros, nota-se vários picos de razão *m/z* desconhecidos, possivelmente porque a concentração dos intermediários é bastante baixa e esses picos devem-se ao efeito de memória do equipamento. Esses resultados sugerem uma mineralização da solução de DFC.

4.2.5 Teste de reuso

Realizaram-se os testes de reuso do material utilizando as condições ótimas de oxidação e sem a realização de nenhum tratamento prévio. Os resultados foram obtidos após 180 minutos de reação e estão apresentados na Figura 35.

Figura 35. Reusos da MOF/FeBDC nas melhores condições de oxidação



Observou-se, na Figura 35, que a MOF/FeBDC teve a sua atividade inicial reduzida de 91% para 85% no primeiro reuso, aumentou de 85% para 86% no segundo e caiu para 84% no terceiro reuso. Contudo, no quarto e quinto reusos, ela manteve sua atividade catalítica acima de 88% de degradação.

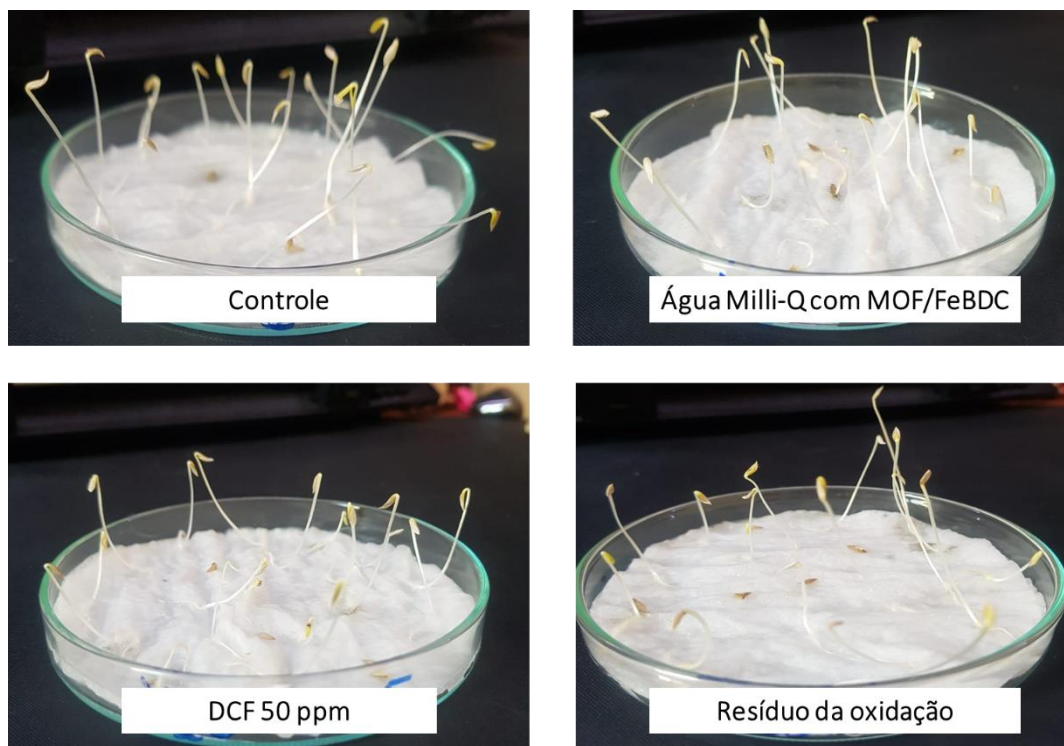
As reduções de atividades observadas nos reusos em relação à primeira utilização do material podem ser decorrentes da perda de massa do material durante o processo, da inativação dos sítios, ou, ainda, da lixiviação dos metais durante a oxidação. Já o aumento observado após o terceiro ciclo pode ser decorrente da regeneração de algumas fases ativas durante a reação. Contudo, vale destacar que as variações observadas nos reusos foram muito pequenas, e, portanto, elas podem ser inerentes dos erros experimentais.

Esses resultados indicam que a MOF/FeBDC não é degradada pelo PMS e, portanto, é bastante estável, podendo ser utilizada em vários ciclos catalíticos.

4.2.6 Teste de toxicidade dos intermediários formados no processo oxidativo

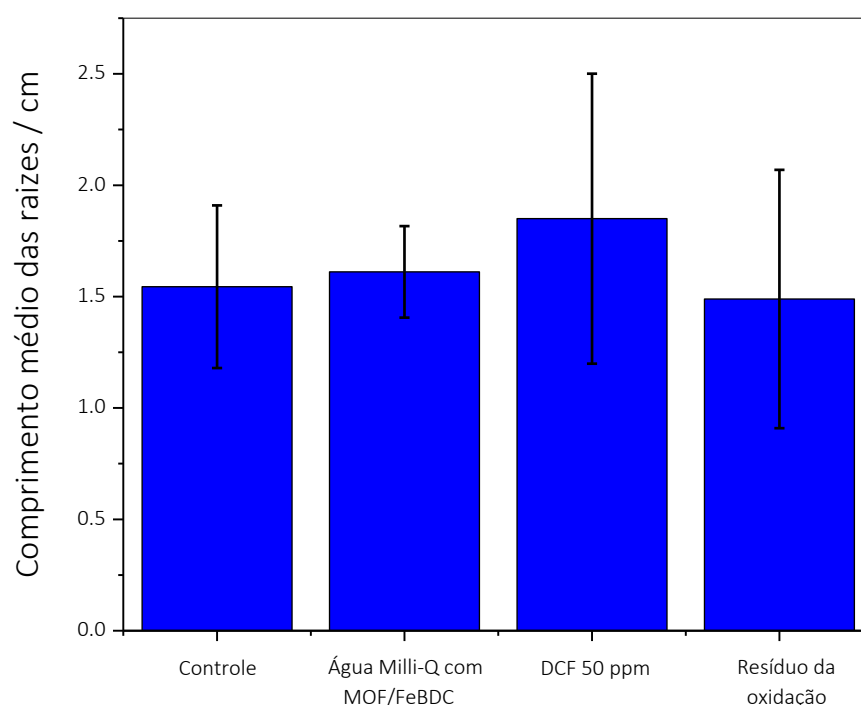
Para avaliar a toxicidade dos produtos formados no processo de oxidação do DCF, realizaram-se testes de germinação de sementes de *Lactuca Sativa* (alface) em contato com diferentes líquidos: água Milli-Q (controle), água Milli-Q com MOF/FeBDC, DCF 50 ppm e resíduo da oxidação. Após cinco dias (120 h), as sementes germinadas (Figura 36) foram colhidas e o comprimento das raízes foram medidos com o auxílio de uma placa de vidro e uma régua milimetrada.

Figura 36. Sementes germinadas após 120 h



Os valores do comprimento médio das raízes estão representados na Figura 37.

Figura 37. Comprimento médio das raízes



A partir do número de sementes germinadas e do comprimento médio das raízes, determinaram-se o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação (IG%) percentual conforme as equações 5 e 6.

$$\text{ICR} = L_a / L_c \quad \text{(Equação 5)}$$

$$\text{IG\%} = (G_a / G_c) \times \text{ICR} \times 100 \quad \text{(Equação 6)}$$

Em que:

G_a = Número de sementes que germinaram na amostra, adimensional

L_a = Comprimento das raízes nas amostras, em cm

G_c = Número de sementes que germinaram na água Milli-Q (controle), adimensional

L_c = Comprimento das raízes no controle (água Milli-Q), em cm ^{106–109,155}

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos nos testes, o índice de crescimento relativo e o índice de germinação percentual.

Tabela 5. Resultados do teste de germinação obtidos na ausência de luz a temperatura ambiente, o índice de crescimento relativo e o índice de germinação percentual

Amostra	Número de sementes germinadas	Média do comprimento da raiz (cm)	ICR	IG (%)
Controle (Água Milli-Q)	18	1,54	1	100
Água Milli-Q com MOF/FeBDC	18	1,61	1,04	104
DCF 50 ppm	18	1,85	1,2	120
Resíduo da oxidação	18	1,49	0,97	97

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, verifica-se que o teste controle e o teste com a solução resíduo da oxidação apresentaram um crescimento médio de, aproximadamente, 1,5 cm de raiz, o que indica que os produtos formados após a oxidação não apresentam toxicidade ao meio ambiente. Já quando as sementes foram umedecidas com a dispersão de água Milli-Q com MOF/FeBDC e com a solução de DCF a 50 ppm, observou-se um aumento no crescimento das raízes, de 1,5 para 1,6 e 1,8 cm, respectivamente. Entretanto, variações de até $\pm 20\%$ no ICR não correspondem a efeitos significativos¹⁵⁶ e, por isso, esses resultados não podem ser associados ao efeito estimulador de crescimento da raiz.

Vale ressaltar que o IG% encontrado foi igual ao $ICR \times 100$, uma vez que o número de sementes germinadas nas amostras foi o mesmo.

Capítulo 6. Conclusões

Este trabalho teve como finalidade verificar a viabilidade da utilização de uma MOF à base de ferro e ácido tereftálico, já desenvolvida pelo nosso grupo de pesquisa, na remoção de DFC, presente nos corpos hídricos. A remoção foi realizada a partir da adsorção do contaminante com a subsequente oxidação na presença de PMS.

Para isso, foi necessário sintetizar a MOF/FeBDC para a pesquisa e, através da análise termogravimétrica, espectroscopia de absorção na região do Infravermelho e da difração de raios X, foi possível inferir que o material sintetizado nesse trabalho foi o mesmo que o produzido no trabalho de Oliveira, N. R. *et al.*⁹⁰

Após aplicações nos testes adsorptivos de DCF, pode-se inferir que, apesar do material desse estudo apresentar área superficial específica BET relativamente baixa ($130,54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), ele possui uma boa cinética (10 min) e boa capacidade de adsorção de DCF (aproximadamente, 308,6 mg do fármaco por grama de MOF/FeBDC).

Já nos processos oxidativos, a MOF/FeBDC conseguiu degradar, aproximadamente, 91% do fármaco, formando intermediários, em baixas concentrações, conforme observado no ESI(-)-MS, sugerindo que no processo ocorreu uma mineralização do DFC presente na solução. Estes intermediários, por sua vez, não apresentaram toxicidade considerável ao meio ambiente. Além disso, a MOF/FeBDC manteve-se ativa, com atividade acima de 88% de remoção de DCF, após 5 ciclos de reuso, indicando que o material desse estudo é bastante estável, podendo ser utilizado em vários ciclos catalíticos.

Esses resultados indicam que a MOF/FeBDC produzida nesse trabalho apresenta uma elevada capacidade para atuar como catalisador para a ativação do oxidante PMS em processos oxidativos avançados.

Referências

- (1) Campanha, M. B.; Awan, A. T.; de Sousa, D. N. R.; Grosseli, G. M.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S. A 3-Year Study on Occurrence of Emerging Contaminants in an Urban Stream of São Paulo State of Southeast Brazil. *Environmental Science and Pollution Research* **2015**, 22 (10), 7936–7947. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>.
- (2) Machado, K. C.; Grassi, M. T.; Vidal, C.; Pescara, I. C.; Jardim, W. F.; Fernandes, A. N.; Sodr , F. F.; Almeida, F. V.; Santana, J. S.; Canela, M. C.; Nunes, C. R. O.; Bichinho, K. M.; Severo, F. J. R. A Preliminary Nationwide Survey of the Presence of Emerging Contaminants in Drinking and Source Waters in Brazil. *Science of the Total Environment* **2016**, 572, 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.
- (3) Sposito, J. C. V.; Montagner, C. C.; Casado, M.; Navarro-Martín, L.; Jut Sol rzano, J. C.; Pi a, B.; Grisolia, A. B. Emerging Contaminants in Brazilian Rivers: Occurrence and Effects on Gene Expression in Zebrafish (Danio Rerio) Embryos. *Chemosphere* **2018**, 209, 696–704. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.06.046>.
- (4) Al Aukidy, M.; Verlicchi, P.; Jelic, A.; Petrovic, M.; Barceló, D. Monitoring Release of Pharmaceutical Compounds: Occurrence and Environmental Risk Assessment of Two WWTP Effluents and Their Receiving Bodies in the Po Valley, Italy. *Science of the Total Environment* **2012**, 438, 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.061>.
- (5) Santos, L. H. M. L. M.; Gros, M.; Rodriguez-Mozaz, S.; Delerue-Matos, C.; Pena, A.; Barceló, D.; Montenegro, M. C. B. S. M. Contribution of Hospital Effluents to the Load of Pharmaceuticals in Urban Wastewaters: Identification of Ecologically Relevant Pharmaceuticals. *Science of the Total Environment* **2013**, 461–462, 302–316. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.077>.
- (6) Verlicchi, P.; al Aukidy, M.; Zambello, E. Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment-A Review. *Science of the Total Environment* **2012**, 429, 123–155. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.028>.
- (7) Rego, R. M.; Kuriya, G.; Kurkuri, M. D.; Kigga, M. MOF Based Engineered Materials in Water Remediation: Recent Trends. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 403, 123605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123605>.

- (8) Ma, J.; Li, S.; Wu, G.; Arabi, M.; Tan, F.; Guan, Y.; Li, J.; Chen, L. Preparation of Magnetic Metal-Organic Frameworks with High Binding Capacity for Removal of Two Fungicides from Aqueous Environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *90*, 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.010>.
- (9) Rego, R. M.; Kuriya, G.; Kurkuri, M. D.; Kigga, M. MOF Based Engineered Materials in Water Remediation: Recent Trends. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, *403* (August 2020), 123605. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123605>.
- (10) Deblonde, T.; Cossu-Leguille, C.; Hartemann, P. Emerging Pollutants in Wastewater: A Review of the Literature. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* **2011**, *214* (6), 442–448. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2011.08.002>.
- (11) Montagner, C. C.; Vidal, C.; Acayaba, R. D. Contaminantes Emergentes Em Matizes Aquáticas Do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. *Quimica Nova* **2017**, *40*, 1094–1110. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>.
- (12) Fontenele, E. G. P.; Manoel, R. A. M.; Quidute, A. R. P.; Montenegro, R. M. Contaminantes Ambientais e Os Interferentes Endócrinos. *Arquivos Brasileiros de Endocrinologia e Metabologia* **2010**, *54* (1), 6–16. <https://doi.org/10.1590/s0004-27302010000100003>.
- (13) Ghiselli, G.; Jardim, W. F. Interferentes Endócrinos No Ambiente. *Quimica Nova* **2007**, *30* (3), 695–706. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300032>.
- (14) Cheng, N.; Wang, B.; Wu, P.; Lee, X.; Xing, Y.; Chen, M.; Gao, B. Adsorption of Emerging Contaminants from Water and Wastewater by Modified Biochar: A Review. *Environmental Pollution* **2021**, *273*, 116448. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116448>.
- (15) Tran, N. H.; Reinhard, M.; Khan, E.; Chen, H.; Nguyen, V. T.; Li, Y.; Goh, S. G.; Nguyen, Q. B.; Saeidi, N.; Gin, K. Y. H. Emerging Contaminants in Wastewater, Stormwater Runoff, and Surface Water: Application as Chemical Markers for Diffuse Sources. *Science of the Total Environment* **2019**, *676*, 252–267. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.160>.
- (16) Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in the Aquatic Environment: Investigations on the Behaviour of Carbamazepine in Wastewater Treatment and during Groundwater Infiltration.

- Water Research* **2004**, *38* (4), 947–954.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.058>.
- (17) Palmer, P. M.; Wilson, L. R.; O’Keefe, P.; Sheridan, R.; King, T.; Chen, C. Y. Sources of Pharmaceutical Pollution in the New York City Watershed. *Science of the Total Environment* **2008**, *394* (1), 90–102.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.01.011>.
- (18) Bai, X.; Lutz, A.; Carroll, R.; Keteles, K.; Dahlin, K.; Murphy, M.; Nguyen, D. Occurrence, Distribution, and Seasonality of Emerging Contaminants in Urban Watersheds. *Chemosphere* **2018**, *200*, 133–142.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.106>.
- (19) Tran, N. H.; Reinhard, M.; Gin, K. Y. H. Occurrence and Fate of Emerging Contaminants in Municipal Wastewater Treatment Plants from Different Geographical Regions-a Review. *Water Research* **2018**, *133*, 182–207.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>.
- (20) Tran, N. H.; Gin, K. Y. H. Occurrence and Removal of Pharmaceuticals, Hormones, Personal Care Products, and Endocrine Disrupters in a Full-Scale Water Reclamation Plant. *Science of the Total Environment* **2017**, *599–600*, 1503–1516. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.097>.
- (21) Al-Khateeb, L. A.; Almotiry, S.; Salam, M. A. Adsorption of Pharmaceutical Pollutants onto Graphene Nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal* **2014**, *248*, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.023>.
- (22) Rodríguez-Gil, J. L.; Catalá, M.; Alonso, S. G.; Maroto, R. R.; Valcárcel, Y.; Segura, Y.; Molina, R.; Melero, J. A.; Martínez, F. Heterogeneous Photo-Fenton Treatment for the Reduction of Pharmaceutical Contamination in Madrid Rivers and Ecotoxicological Evaluation by a Miniaturized Fern Spores Bioassay. *Chemosphere* **2010**, *80* (4), 381–388.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.045>.
- (23) Ay, F.; Kargi, F. Advanced Oxidation of Amoxicillin by Fenton’s Reagent Treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *179* (1–3), 622–627.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.03.048>.
- (24) Melo, S. A. S.; Trovó, A. G.; Bautitz, I. R.; Nogueira, R. F. P. Degradação de Fármacos Residuais Por Processos Oxidativos Avançados. *Química Nova* **2009**, *32* (1), 188–197. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000100034>.

- (25) IBGE. *Pesquisa Nacional de Saneamento Básico 2017: Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário*; Rio de Janeiro, 2020.
- (26) Böger, B.; Surek, M.; Vilhena, R. de O.; Fachi, M. M.; Junkert, A. M.; Santos, J. M.; Domingos, E. L.; Cobre, A. de F.; Momade, D. R.; Pontarolo, R. Occurrence of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Subtropical Urban Rivers in Brazil. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 402, 123448. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123448>.
- (27) Martins, G. A.; Acurcio, F. de A.; Franceschini, S. do C. C.; Priore, S. E.; Ribeiro, A. Q. Uso de Medicamentos Potencialmente Inadequados Entre Idosos Do Município de Viçosa, Minas Gerais, Brasil: Um Inquérito de Base Populacional. *Cadernos de Saude Publica* **2015**, 31 (11), 2401–2412. <https://doi.org/10.1590/0102-311X00128214>.
- (28) ANVISA. Farmacopeia Brasileira Volume II – Monografias Insumos Farmacêuticos e Especialidades. *Farmacopeia Brasileira* **2019**, 2, 1–1504.
- (29) Silva Lima, R.; Rocha Rodrigues, M. J.; Rodrigues da Silva, T.; Novais, C.; Naves, P. Uso Indiscriminado de Diclofenaco de Potássio Pela População Idosa Na Cidade de Anápolis, No Estado de Goiás, Brasil Em 2014. *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas* **2015**, 44 (2), 179–188. <https://doi.org/10.15446/rcciquifa.v44n2.56292>.
- (30) Zhang, Y.; Geißen, S. U.; Gal, C. Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere* **2008**, 73 (8), 1151–1161. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.07.086>.
- (31) Zhuan, R.; Wang, J. Degradation of Diclofenac in Aqueous Solution by Ionizing Radiation in the Presence of Humic Acid. *Separation and Purification Technology* **2020**, 234 (August 2019), 116079. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116079>.
- (32) Aguinaco, A.; Beltrán, F. J.; García-Araya, J. F.; Oropesa, A. Photocatalytic Ozonation to Remove the Pharmaceutical Diclofenac from Water: Influence of Variables. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 189–190, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.072>.
- (33) Chen, J.; Qian, Y.; Liu, H.; Huang, T. Oxidative Degradation of Diclofenac by Thermally Activated Persulfate: Implication for ISCO. *Environmental Science and Pollution Research* **2016**, 23 (4), 3824–3833. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5630-0>.

- (34) Rodriguez-Narvaez, O. M.; Peralta-Hernandez, J. M.; Goonetilleke, A.; Bandala, E. R. Treatment Technologies for Emerging Contaminants in Water: A Review. *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V. September 1, 2017, pp 361–380. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.04.106>.
- (35) Rathi, B. S.; Kumar, P. S.; Show, P. L. A Review on Effective Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Systems: Current Trends and Scope for Further Research. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 409, 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.
- (36) Mohan, H.; Rajput, S. S.; Jadhav, E. B.; Sankhla, M. S.; Sonone, S. S.; Jadhav, S.; Kumar, R. Ecotoxicity, Occurrence, and Removal of Pharmaceuticals and Illicit Drugs from Aquatic Systems. *Biointerface Research in Applied Chemistry* **2021**, 11 (5), 12530–12546. <https://doi.org/10.33263/BRIAC115.1253012546>.
- (37) Alves, F. C. Estudo Dos Processo de Adsorção Utilizando Argilas Como Adsorventes Para Remoção Do Corante Verde Malaquita. **2013**, 102.
- (38) Smiljanić, D.; de Gennaro, B.; Izzo, F.; Langella, A.; Daković, A.; Germinario, C.; Rottinghaus, G. E.; Spasojević, M.; Mercurio, M. Removal of Emerging Contaminants from Water by Zeolite-Rich Composites: A First Approach Aiming at Diclofenac and Ketoprofen. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 298, 110057. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110057>.
- (39) Vieira, W. T.; de Farias, M. B.; Spaoloni, M. P.; da Silva, M. G. C.; Vieira, M. G. A. Removal of Endocrine Disruptors in Waters by Adsorption, Membrane Filtration and Biodegradation. A Review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, 18 (4), 1113–1143. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01000-1>.
- (40) Kyzas, G. Z.; Fu, J.; Lazaridis, N. K.; Bikiaris, D. N.; Matis, K. A. New Approaches on the Removal of Pharmaceuticals from Wastewaters with Adsorbent Materials. *Journal of Molecular Liquids* **2015**, 209, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.025>.
- (41) Weber, K.; Quicker, P. Properties of Biochar. *Fuel* **2018**, 217, 240–261. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2017.12.054>.
- (42) Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces – GFQSI <https://www.ufjf.br/gfqsi/linhas-de-pesquisa/materiais-nanoporosos/zeolitos/> (accessed 2021 -06 -06).

- (43) Grupo de Físico-Química de Sólidos e Interfaces – GFQSI
<https://www.ufjf.br/gfqsi/linhas-de-pesquisa/materiais-lamelares/montmorillonitas/> (accessed 2021 -06 -06).
- (44) Macroventa Soluções em Ventilação <http://www.macroventa.com.br/carvao-ativado.php> (accessed 2021 -11 -17).
- (45) UiO-66 | novoMOF <https://novomof.com/metal-organic-frameworks/uio-66/> (accessed 2021 -06 -06).
- (46) de Luna, M. D. G.; Murniati; Budianta, W.; Rivera, K. K. P.; Arazo, R. O. Removal of Sodium Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorbents Derived from Cocoa Pod Husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2017**, 5 (2), 1465–1474. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.02.018>.
- (47) Imanipoor, J.; Ghafelebashi, A.; Mohammadi, M.; Dinari, M.; Ehsani, M. R. Fast and Effective Adsorption of Amoxicillin from Aqueous Solutions by L-Methionine Modified Montmorillonite K10. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2021**, 611, 125792. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125792>.
- (48) Miklos, D. B.; Remy, C.; Jekel, M.; Linden, K. G.; Drewes, J. E.; Hübner, U. Evaluation of Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment – A Critical Review. *Water Research* **2018**, 139, 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- (49) Garrido-Ramírez, E. G.; Theng, B. K. G.; Mora, M. L. Clays and Oxide Minerals as Catalysts and Nanocatalysts in Fenton-like Reactions - A Review. *Applied Clay Science* **2010**, 47 (3–4), 182–192. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.044>.
- (50) Thomas, N.; Dionysiou, D. D.; Pillai, S. C. Heterogeneous Fenton Catalysts: A Review of Recent Advances. *Journal of Hazardous Materials* **2021**, 404, 124082. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2020.124082>.
- (51) Ensing, B.; Buda, F.; Baerends, E. J. Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis by Fe(III) and H₂O₂. *Journal of Physical Chemistry A* **2003**, 107 (30), 5722–5731. <https://doi.org/10.1021/JP0267149>.
- (52) Wang, J.; Zhuan, R. Degradation of Antibiotics by Advanced Oxidation Processes: An Overview. *Science of the Total Environment* **2020**, 701, 135023. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.
- (53) Andrew Lin, K. Y.; Chen, B. C. Efficient Elimination of Caffeine from Water Using Oxone Activated by a Magnetic and Recyclable Cobalt/Carbon

- Nanocomposite Derived from ZIF-67. *Dalton Transactions* **2016**, 45 (8), 3541–3551. <https://doi.org/10.1039/c5dt04277a>.
- (54) Ding, X.; Gutierrez, L.; Croue, J. P.; Li, M.; Wang, L.; Wang, Y. Hydroxyl and Sulfate Radical-Based Oxidation of RhB Dye in UV/H₂O₂ and UV/Persulfate Systems: Kinetics, Mechanisms, and Comparison. *Chemosphere* **2020**, 253, 126655. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126655>.
 - (55) Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I. Comparison of Sulfate and Hydroxyl Radical Based Advanced Oxidation of Phenol. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 224 (1), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.007>.
 - (56) Dimitriadou, S.; Frontistis, Z.; Petala, A.; Bampos, G.; Mantzavinos, D. Carbocatalytic Activation of Persulfate for the Removal of Drug Diclofenac from Aqueous Matrices. *Catalysis Today* **2020**, 355, 937–944. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.025>.
 - (57) Zhang, J.; Zheng, C.; Dai, Y.; He, C.; Liu, H.; Chai, S. Efficient Degradation of Amoxicillin by Scaled-up Electro-Fenton Process: Attenuation of Toxicity and Decomposition Mechanism. *Electrochimica Acta* **2021**, 381, 138274. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138274>.
 - (58) Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Corma, A.; Garcia, H. Delineating Similarities and Dissimilarities in the Use of Metal Organic Frameworks and Zeolites as Heterogeneous Catalysts for Organic Reactions. *Dalton Transactions* **2011**, 40 (24), 6344–6360. <https://doi.org/10.1039/c1dt10354g>.
 - (59) Lee, Y. R.; Kim, J.; Ahn, W. S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2013**, 30 (9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
 - (60) Frem, R. C. G.; Arroyos, G.; Da Silva Flor, J. B.; Alves, R. C.; Lucena, G. N.; Da Silva, C. M.; Coura, M. F. Mofs (Metal-Organic Frameworks): A Fascinating Class of Porous Inorganic Materials. *Quimica Nova* **2018**, 41 (10), 1178–1191. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>.
 - (61) Corma, A.; García, H.; Llabrés I Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews* **2010**, 110 (8), 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
 - (62) Khan, N. A.; Jung, S. H. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Microwave or Ultrasound: Rapid Reaction, Phase-Selectivity, and Size Reduction.

- Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *285*, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.10.008>.
- (63) Silva, P.; Vilela, S. M. F.; Tomé, J. P. C.; Almeida Paz, F. A. Multifunctional Metal-Organic Frameworks: From Academia to Industrial Applications. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (19), 6774–6803. <https://doi.org/10.1039/c5cs00307e>.
- (64) Lv, S. W.; Liu, J. M.; Wang, Z. H.; Ma, H.; Li, C. Y.; Zhao, N.; Wang, S. Recent Advances on Porous Organic Frameworks for the Adsorptive Removal of Hazardous Materials. *Journal of Environmental Sciences (China)* **2019**, *80*, 169–185. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.12.010>.
- (65) Horcajada, P.; Gref, R.; Baati, T.; Allan, P. K.; Maurin, G.; Couvreur, P.; Férey, G.; Morris, R. E.; Serre, C. Metal-Organic Frameworks in Biomedicine. *Chemical Reviews* **2012**, *112* (2), 1232–1268. <https://doi.org/10.1021/cr200256v>.
- (66) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal-Organic Framework Materials as Catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450–1459. <https://doi.org/10.1039/b807080f>.
- (67) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (41), 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- (68) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal-Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2618–2625. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00441>.
- (69) Wilmer, C. E.; Leaf, M.; Lee, C. Y.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Hupp, J. T.; Snurr, R. Q. Large-Scale Screening of Hypothetical Metal-Organic Frameworks. *Nature Chemistry* **2012**, *4* (2), 83–89. <https://doi.org/10.1038/nchem.1192>.
- (70) Dantas Ramos, A. L.; Tanase, S.; Rothenberg, G. Redes Metalorgânicas e Suas Aplicações Em Catálise. *Química Nova* **2014**, *37* (1), 123–133. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422014000100021>.
- (71) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal-Organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14* (9), 3001–3004. <https://doi.org/10.1039/c2ce06488j>.

- (72) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X. M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O’Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Terminology of Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715–1724. <https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-11-20>.
- (73) Saeed, T.; Naeem, A.; Ud Din, I.; Alotaibi, M. A.; Alharthi, A. I.; Wali Khan, I.; Huma Khan, N.; Malik, T. Structure, Nomenclature and Viable Synthesis of Micro/Nanoscale Metal Organic Frameworks and Their Remarkable Applications in Adsorption of Organic Pollutants. *Microchemical Journal* **2020**, *159*, 105579. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105579>.
- (74) Hu, P.; Morabito, J. V.; Tsung, C. K. Core-Shell Catalysts of Metal Nanoparticle Core and Metal-Organic Framework Shell. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (12), 4409–4419. <https://doi.org/10.1021/cs5012662>.
- (75) Wang, C.; Luan, J.; Wu, C. Metal-Organic Frameworks for Aquatic Arsenic Removal. *Water Research* **2019**, *158*, 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.043>.
- (76) Dhaka, S.; Kumar, R.; Deep, A.; Kurade, M. B.; Ji, S. W.; Jeon, B. H. Metal–Organic Frameworks (MOFs) for the Removal of Emerging Contaminants from Aquatic Environments. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *380*, 330–352. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.10.003>.
- (77) Bhadra, B. N.; Jhung, S. H. Adsorptive Removal of Wide Range of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water Using Bio-MOF-1 Derived Porous Carbon. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *270* (March), 102–108. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.05.005>.
- (78) Zhuang, S.; Cheng, R.; Wang, J. Adsorption of Diclofenac from Aqueous Solution Using UiO-66-Type Metal-Organic Frameworks. *Chemical Engineering Journal* **2019**, *359* (July 2018), 354–362. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.11.150>.
- (79) Li, B.; Wen, H. M.; Zhou, W.; Xu, J. Q.; Chen, B. Porous Metal-Organic Frameworks: Promising Materials for Methane Storage. *Chem* **2016**, *1* (4), 557–580. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.009>.
- (80) DeCoste, J. B.; Weston, M. H.; Fuller, P. E.; Tovar, T. M.; Peterson, G. W.; LeVan, M. D.; Farha, O. K. Metal-Organic Frameworks for Oxygen Storage. *Angewandte Chemie - International Edition* **2014**, *53* (51), 14092–14095. <https://doi.org/10.1002/anie.201408464>.

- (81) Wu, C. De; Zhao, M. Incorporation of Molecular Catalysts in Metal–Organic Frameworks for Highly Efficient Heterogeneous Catalysis. *Advanced Materials* **2017**, 29 (14). <https://doi.org/10.1002/adma.201605446>.
- (82) Wang, J. S.; Jin, F. Z.; Ma, H. C.; Li, X. B.; Liu, M. Y.; Kan, J. L.; Chen, G. J.; Dong, Y. Bin. Au@Cu(II)-MOF: Highly Efficient Bifunctional Heterogeneous Catalyst for Successive Oxidation-Condensation Reactions. *Inorganic Chemistry* **2016**, 55 (13), 6685–6691. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b00925>.
- (83) Li, H.; Wan, J.; Ma, Y.; Wang, Y.; Chen, X.; Guan, Z. Degradation of Refractory Dibutyl Phthalate by Peroxymonosulfate Activated with Novel Catalysts Cobalt Metal-Organic Frameworks: Mechanism, Performance, and Stability. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 318, 154–163. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.058>.
- (84) Zhang, S.; Liu, X.; Yang, Q.; Su, Z.; Gao, W.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S. A New Strategy for Storage and Transportation of Sensitive High-Energy Materials: Guest-Dependent Energy and Sensitivity of 3D Metal-Organic-Framework- Based Energetic Compounds. *Chemistry - A European Journal* **2014**, 20 (26), 7906–7910. <https://doi.org/10.1002/chem.201402783>.
- (85) Talin, A. A.; Centrone, A.; Ford, A. C.; Foster, M. E.; Stavila, V.; Haney, P.; Kinney, R. A.; Szalai, V.; El Gabaly, F.; Yoon, H. P.; Léonard, F.; Allendorf, M. D. Tunable Electrical Conductivity in Metal-Organic Framework Thin-Film Devices. *Science* **2014**, 343 (6166), 66–69. <https://doi.org/10.1126/science.1246738>.
- (86) Burtch, N. C.; Jasuja, H.; Walton, K. S. Water Stability and Adsorption in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews* **2014**, 114 (20), 10575–10612. <https://doi.org/10.1021/cr5002589>.
- (87) Imanipoor, J.; Mohammadi, M.; Dinari, M.; Ehsani, M. R. Adsorption and Desorption of Amoxicillin Antibiotic from Water Matrices Using an Effective and Recyclable MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Adsorbent. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2021**, 66 (1), 389–403. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.0c00736>.
- (88) Li, S.; Cui, J.; Wu, X.; Zhang, X.; Hu, Q.; Hou, X. Rapid in Situ Microwave Synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) for Aqueous Diclofenac Sodium Removal through Integrated Adsorption and Photodegradation. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 373, 408–416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.102>.

- (89) Ma, J.; Li, S.; Wu, G.; Arabi, M.; Tan, F.; Guan, Y.; Li, J.; Chen, L. Preparation of Magnetic Metal-Organic Frameworks with High Binding Capacity for Removal of Two Fungicides from Aqueous Environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *90*, 178–189. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.07.010>.
- (90) Oliveira, N. R.; do Pim, W. D.; Mambrini, R. v. Síntese e Caracterização de MOFs à Base de Ácido Tereftálico Obtido Através Do PET e Sua Utilização Na Remoção de Contaminantes Do Petróleo. *CEFET/MG*. Belo Horizonte 2019, pp 1–122.
- (91) Flores, J. G.; Delgado-García, R.; Sánchez-Sánchez, M. Semiamorphous Fe-BDC: The Missing Link between the Highly-Demanded Iron Carboxylate MOF Catalysts. *Catalysis Today* **2021**. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.11.004>.
- (92) Hu, Z.; Nalaparaju, A.; Peng, Y.; Jiang, J.; Zhao, D. Modulated Hydrothermal Synthesis of UiO-66(Hf)-Type Metal–Organic Frameworks for Optimal Carbon Dioxide Separation. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (3), 1134–1141. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B02312>.
- (93) Truffault, L.; Ta, M. T.; Devers, T.; Konstantinov, K.; Harel, V.; Simmonard, C.; Andreazza, C.; Nevirkovets, I. P.; Pineau, A.; Veron, O.; Blondeau, J. P. Application of Nanostructured Ca Doped CeO₂ for Ultraviolet Filtration. *Materials Research Bulletin* **2010**, *45* (5), 527–535. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2010.02.008>.
- (94) Salama, F. M.; Attia, K. A.; Abouserie, A. A.; El-Olemy, A.; Abolmagd, E. Application of HPLC-DAD and Spectrophotometric Continuous Wavelet Transform Methods for Simultaneous Determination of Amoxicillin and Diclofenac in Their Pure and Capsule Dosage Forms. *Analytical Methods* **2018**, *10* (22), 2588–2594. <https://doi.org/10.1039/C8AY00621K>.
- (95) Siciliano, A.; Guida, M.; Libralato, G.; Saviano, L.; Luongo, G.; Previtera, L.; Fabio, G. di; Zarrelli, A. Amoxicillin in Water: Insights into Relative Reactivity, Byproduct Formation, and Toxicological Interactions during Chlorination. **2021**. <https://doi.org/10.3390/app11031076>.
- (96) Correia, J. V.; Silva, P. H. da; Peron, K. A.; Vieira, E. M. Determinação Das Condições Cromatográficas Para a Análise de Diclofenaco, Ibuprofeno e Naproxeno Em Efluentes / Determination of Chromatographical Conditions for the

- Analysis of Diclofenac, Ibuprofen and Naproxen in Effluents. *Brazilian Journal of Development* **2020**, 6 (6), 33624–33629. <https://doi.org/10.34117/BJDV6N6-061>.
- (97) Oliveira, C. M. da R. C. M. de; Cardoso, K. M.; Souza, M. M. de; Santos, J. S. dos; Santos, M. L. P. dos. Validação de Um Método Prático Para Determinação de Níveis de Amoxicilina Em Águas Naturais Por CLAE-UV e Sua Aplicação Na Qualidade Ambiental. *Revista do Instituto Adolfo Lutz* **2015**, 74 (4), 361–370.
- (98) Romano, L. E. Desenvolvimento de Metodologia Para Determinação de Diclofenaco Em Águas Superficiais. **2018**.
- (99) Salama, F. M.; Attia, K. A.; Abouserie, A. A.; El-Olemy, A.; Abolmagd, E. Application of HPLC-DAD and Spectrophotometric Continuous Wavelet Transform Methods for Simultaneous Determination of Amoxicillin and Diclofenac in Their Pure and Capsule Dosage Forms. *Analytical Methods* **2018**, 10 (22), 2588–2594. <https://doi.org/10.1039/C8AY00621K>.
- (100) Wu, M.; Fu, K.; Deng, H.; Shi, J. Cobalt Tetracarboxyl Phthalocyanine-Manganese Octahedral Molecular Sieve (OMS-2) as a Heterogeneous Catalyst of Peroxymonosulfate for Degradation of Diclofenac. *Chemosphere* **2019**, 219, 756–765. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.12.030>.
- (101) Lyu, J.; Park, J.; Kumar Pandey, L.; Choi, S.; Lee, H.; de Saeger, J.; Depuydt, S.; Han, T. Testing the Toxicity of Metals, Phenol, Effluents, and Receiving Waters by Root Elongation in *Lactuca Sativa* L. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2018**, 149, 225–232. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2017.11.006>.
- (102) Park, J.; Yoon, J. hyun; Depuydt, S.; Oh, J. W.; Jo, Y. min; Kim, K.; Brown, M. T.; Han, T. The Sensitivity of an Hydroponic Lettuce Root Elongation Bioassay to Metals, Phenol and Wastewaters. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2016**, 126, 147–153. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2015.12.013>.
- (103) Charles, J.; Sancey, B.; Morin-Crini, N.; Badot, P. M.; Degiorgi, F.; Trunfio, G.; Crini, G. Evaluation of the Phytotoxicity of Polycontaminated Industrial Effluents Using the Lettuce Plant (*Lactuca Sativa*) as a Bioindicator. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2011**, 74 (7), 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.07.025>.
- (104) Wang, W.; Williams, J. M. The Use of Phytotoxicity Tests (Common Duckweed, Cabbage, and Millet) for Determining Effluent Toxicity. *Environmental Monitoring and Assessment* **1990**, 14 (1), 45–58. <https://doi.org/10.1007/BF00394356>.

- (105) Diniz, C. v.; Nascimento, J. v.; Binatti, I.; Freitas, P. E.; Mambrini, R. v. Hybrid Catalysts Based on Waste Electrical and Electronic Equipment Supported on Bentonite for the Removal of Contaminants Compounds in Liquid Phase. *Catalysis Today* **2020**, *344*, 75–83. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2018.10.030>.
- (106) Fjällborg, B.; Li, B.; Nilsson, E.; Dave, G. Toxicity Identification Evaluation of Five Metals Performed with Two Organisms (*Daphnia Magna* and *Lactuca Sativa*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **2006**, *50* (2), 196–204. <https://doi.org/10.1007/S00244-005-7017-6/FIGURES/10>.
- (107) Tam, N. F. Y.; Tiquia, S. Assessing Toxicity of Spent Pig Litter Using a Seed Germination Technique. *Resources, Conservation and Recycling* **1994**, *11* (1–4), 261–274. [https://doi.org/10.1016/0921-3449\(94\)90094-9](https://doi.org/10.1016/0921-3449(94)90094-9).
- (108) Brito-Pelegrini, N. N. de; Paterniani, J. E. S.; Brota, G. A.; Santos, M. E. dos; Bochi, N. S.; Pelegrini, R. T. Ensaios Biológicos Com Sementes Para Avaliar a Redução Da Toxicidade Do Chorume Tratado Por Processo Fotoquímico. *Pesquisa e Tecnologia MINERVA* **6** (3), 219–228.
- (109) Andrade, V. T. de. *Avaliação Da Toxicidade de Água Produzida Tratada Por Processo Evaporativo Com a Finalidade de Reúso Em Solo*; Rio de Janeiro, 2009.
- (110) Horcajada, P.; Surblé, S.; Serre, C.; Hong, D. Y.; Seo, Y. K.; Chang, J. S.; Grenèche, J. M.; Margiolaki, I.; Férey, G. Synthesis and Catalytic Properties of MIL-100(Fe), an Iron(III) Carboxylate with Large Pores. *Chemical Communications* **2007**, No. 27, 2820–2822. <https://doi.org/10.1039/B704325B>.
- (111) Taylor-Pashow, K. M. L.; della Rocca, J.; Xie, Z.; Tran, S.; Lin, W. Postsynthetic Modifications of Iron-Carboxylate Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Imaging and Drug Delivery. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (40), 14261–14263. https://doi.org/10.1021/JA906198Y/SUPPL_FILE/JA906198Y_SI_001.PDF.
- (112) Zhu, T. T.; Zhang, Z. M.; Chen, W. L.; Liu, Z. J.; Wang, E. B. Encapsulation of Tungstophosphoric Acid into Harmless MIL-101(Fe) for Effectively Removing Cationic Dye from Aqueous Solution. *RSC Advances* **2016**, *6* (85), 81622–81630. <https://doi.org/10.1039/C6RA16716K>.
- (113) Mahdipoor, H. R.; Halladj, R.; Ganji Babakhani, E.; Amjad-Iranagh, S.; Sadeghzadeh Ahari, J. Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption Properties of Metal Organic Framework Fe-BDC. *RSC Advances* **2021**, *11* (9), 5192–5203. <https://doi.org/10.1039/D0RA09292D>.

- (114) Zheng, X.; Wang, J.; Xue, X.; Liu, W.; Kong, Y.; Cheng, R.; Yuan, D. Facile Synthesis of Fe₃O₄@MOF-100(Fe) Magnetic Microspheres for the Adsorption of Diclofenac Sodium in Aqueous Solution. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, 25 (31), 31705–31717. <https://doi.org/10.1007/S11356-018-3134-4>.
- (115) Phoka, S.; Laokul, P.; Swatsitang, E.; Promarak, V.; Seraphin, S.; Maensiri, S. Synthesis, Structural and Optical Properties of CeO₂ Nanoparticles Synthesized by a Simple Polyvinyl Pyrrolidone (PVP) Solution Route. *Materials Chemistry and Physics* **2009**, 115 (1), 423–428. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.12.031>.
- (116) Calvache-Muñoz, J.; Prado, F. A.; Rodríguez-Páez, J. E. Cerium Oxide Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Tentative Mechanism of Particle Formation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, 529, 146–159. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2017.05.059>.
- (117) Pereira, E.; Oliveira, L. C. A.; Vallone, A.; Sapag, K.; Pereira, M. Preparação de Carvão Ativado Em Baixas Temperaturas de Carbonização a Partir de Rejeitos de Café: Utilização de FeCl₃ Como Agente Ativante. *Química Nova* **2008**, 31 (6), 1296–1300. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422008000600004>.
- (118) Buchholz, M.; Xu, M.; Noei, H.; Weidler, P.; Nefedov, A.; Fink, K.; Wang, Y.; Wöll, C. Interaction of Carboxylic Acids with Rutile TiO₂(110): IR-Investigations of Terephthalic and Benzoic Acid Adsorbed on a Single Crystal Substrate. *Surface Science* **2016**, 643, 117–123. <https://doi.org/10.1016/J.SUSC.2015.08.006>.
- (119) Oliveira, S. J. de; de, S. J. Obtenção de Catalisadores de Óxidos de Ferro Contendo Magnésio Para a Síntese de Estireno. **2012**.
- (120) Lin, S. Y.; Lin, T. H.; Cheng, Y. C.; Hsueh, K. H.; Shu, C. M. Assessment of Dust Explosion with Adipic Acid and P-Terephthalic Acid in the Powdered Resin Process. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2016**, 43, 92–97. <https://doi.org/10.1016/J.JLP.2016.05.003>.
- (121) Touny, A. H.; Sikder, P.; Saleh, M. M.; Bhaduri, S. B. Facile Synthesis and Characterization of Biphasic Magnesium Phosphate Bioceramic Nanosheets by a Reflux Approach. *Materials Research Express* **2019**, 6 (9), 095007. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/AB2BB5>.
- (122) Mahdipoor, H. R.; Halladj, R.; Ganji Babakhani, E.; Amjad-Iranagh, S.; Sadeghzadeh Ahari, J. Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption

- Properties of Metal Organic Framework Fe-BDC. *RSC Advances* **2021**, *11* (9), 5192–5203. <https://doi.org/10.1039/D0RA09292D>.
- (123) 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 and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117/PDF>.
- (124) Knyazeva, M. K.; Shkolin, A. v.; Fomkin, A. A.; Tsivadze, A. Y.; Solovtsova, O. v.; Platonova, N. P.; Pulin, A. L.; Men'shchikov, I. E.; Shiryaev, A. A.; Vysotskii, V. v.; Kiselev, M. R. Synthesis and Structural-Energy Characteristics of Fe-BDC Metal-Organic Frameworks. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* **2018**, *54* (6), 1004–1009. <https://doi.org/10.1134/S2070205118060151/TABLES/5>.
- (125) Yan, D.; Hu, H.; Gao, N.; Ye, J.; Ou, H. Fabrication of Carbon Nanotube Functionalized MIL-101(Fe) for Enhanced Visible-Light Photocatalysis of Ciprofloxacin in Aqueous Solution. *Applied Surface Science* **2019**, *498*, 143836. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.143836>.
- (126) Li, Y.; Liu, F.; Xia, B.; Du, Q.; Zhang, P.; Wang, D.; Wang, Z.; Xia, Y. Removal of Copper from Aqueous Solution by Carbon Nanotube/Calcium Alginate Composites. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *177* (1–3), 876–880. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2009.12.114>.
- (127) Xia, L. X.; Shen, Z.; Vargas, T.; Sun, W. J.; Ruan, R. M.; Xie, Z. da; Qiu, G. Z. Attachment of Acidithiobacillus Ferrooxidans onto Different Solid Substrates and Fitting through Langmuir and Freundlich Equations. *Biotechnology Letters* **2013**, *35* (12), 2129–2136. <https://doi.org/10.1007/S10529-013-1316-1/TABLES/2>.
- (128) Yamamura, A. P. G.; Yamaura, M. Estudo Da Cinética e Das Isotermas de Adsorção de U Pelo Bagaço de Cana-de-Açúcar. *2005 International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2005* **2005**, 1–6.
- (129) Costa Sá, L. M.; Orlanda, J. F. F. Estudo Da Cinética Da Sorção de Cromo Hexavalente Por Biomassa Fúngica de Aspergillus Ochraceus. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* **2015**, *7* (4), 382–390. <https://doi.org/10.17807/ORBITAL.V7I4.727>.
- (130) Silveira, C.; Shimabuku-Biadola, Q. L.; Silva, M. F.; Vieira, M. F.; Bergamasco, R. Development of an Activated Carbon Impregnation Process with Iron Oxide

- Nanoparticles by Green Synthesis for Diclofenac Adsorption. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, 27 (6), 6088–6102. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07329-7/FIGURES/11>.
- (131) Younes, H. A.; Taha, M.; Mahmoud, R.; Mahmoud, H. M.; Abdelhameed, R. M. High Adsorption of Sodium Diclofenac on Post-Synthetic Modified Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks: Experimental and Theoretical Studies. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, 607, 334–346. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2021.08.158>.
- (132) Czech, B.; Oleszczuk, P. Sorption of Diclofenac and Naproxen onto MWCNT in Model Wastewater Treated by H₂O₂ and/or UV. *Chemosphere* **2016**, 149, 272–278. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2015.12.057>.
- (133) Lonappan, L.; Rouissi, T.; Brar, S. K.; Verma, M.; Surampalli, R. Y. Adsorption of Diclofenac onto Different Biochar Microparticles: Dataset – Characterization and Dosage of Biochar. *Data in Brief* **2018**, 16, 460–465. <https://doi.org/10.1016/J.DIB.2017.10.041>.
- (134) Hu, X.; Cheng, Z. Removal of Diclofenac from Aqueous Solution with Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified by Nitric Acid. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2015**, 23 (9), 1551–1556. <https://doi.org/10.1016/J.CJCHE.2015.06.010>.
- (135) de Oliveira, T.; Guégan, R.; Thiebault, T.; Milbeau, C. le; Muller, F.; Teixeira, V.; Giovanela, M.; Boussafir, M. Adsorption of Diclofenac onto Organoclays: Effects of Surfactant and Environmental (PH and Temperature) Conditions. *Journal of Hazardous Materials* **2017**, 323, 558–566. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2016.05.001>.
- (136) Bhadra, B. N.; Ahmed, I.; Kim, S.; Jhung, S. H. Adsorptive Removal of Ibuprofen and Diclofenac from Water Using Metal-Organic Framework-Derived Porous Carbon. *Chemical Engineering Journal* **2017**, 314, 50–58. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2016.12.127>.
- (137) Zhuang, S.; Cheng, R.; Wang, J. Adsorption of Diclofenac from Aqueous Solution Using UiO-66-Type Metal-Organic Frameworks. *Chemical Engineering Journal* **2019**, 359, 354–362. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2018.11.150>.
- (138) Prasetya, N.; Li, K. MOF-808 and Its Hollow Fibre Adsorbents for Efficient Diclofenac Removal. *Chemical Engineering Journal* **2021**, 417, 129216. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.129216>.

- (139) Miao, H.; Hou, H.; Zhang, W.; Yang, G. A Ligand-Doped Silver Triazolate MOF on the Removal of Diclofenac Sodium via Anion Exchange. *ChemistrySelect* **2020**, 5 (38), 11948–11954. <https://doi.org/10.1002/SLCT.202000998>.
- (140) Xiaobing, W.; Xiuyi, S.; Xingjun, Z.; Xiuzhen, Q.; Wenguan, L. Adsorption Behavior of Metal-Organic Framework NH₂-MIL-53(Al) for Diclofenac Sodium in Aqueous Solution. *CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE* **2018**, 39 (2), 206. <https://doi.org/10.7503/CJCU20170378>.
- (141) Flanagan, J.; Griffith, W. P.; Skapski, A. C. The Active Principle of Caro's Acid, HSO₅–: X-Ray Crystal Structure of KHSO₅·H₂O. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, No. 23, 1574–1575. <https://doi.org/10.1039/C39840001574>.
- (142) Kolthoff, I. M.; Miller, I. K. The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium¹. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 73 (7), 3055–3059. <https://doi.org/10.1021/JA01151A024>.
- (143) Gray, P. Chemistry of Free Radicals Containing Oxygen: Part 2. - Thermochemistry of the Hydroxyl and Hydroperoxyl Radicals. *Transactions of the Faraday Society* **1959**, 55, 408–417. <https://doi.org/10.1039/TF9595500408>.
- (144) Rao, Y.; Han, F.; Chen, Q.; Wang, D.; Xue, D.; Wang, H.; Pu, S. Efficient Degradation of Diclofenac by LaFeO₃-Catalyzed Peroxymonosulfate Oxidation--Kinetics and Toxicity Assessment. *Chemosphere* **2019**, 218, 299–307. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2018.11.105>.
- (145) Olmez-Hanci, T.; Arslan-Alaton, I. Comparison of Sulfate and Hydroxyl Radical Based Advanced Oxidation of Phenol. *Chemical Engineering Journal* **2013**, 224 (1), 10–16. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2012.11.007>.
- (146) Monopersulfate - OXONE <https://www.argentscientific.com/product/oxone-monopersulfate/> (accessed 2021 -11 -08).
- (147) Brienza, M.; Katsoyiannis, I. A. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. *Sustainability* **2017**, Vol. 9, Page 1604 **2017**, 9 (9), 1604. <https://doi.org/10.3390/SU9091604>.
- (148) Song, H.; Yan, L.; Wang, Y.; Jiang, J.; Ma, J.; Li, C.; Wang, G.; Gu, J.; Liu, P. Electrochemically Activated PMS and PDS: Radical Oxidation versus Nonradical

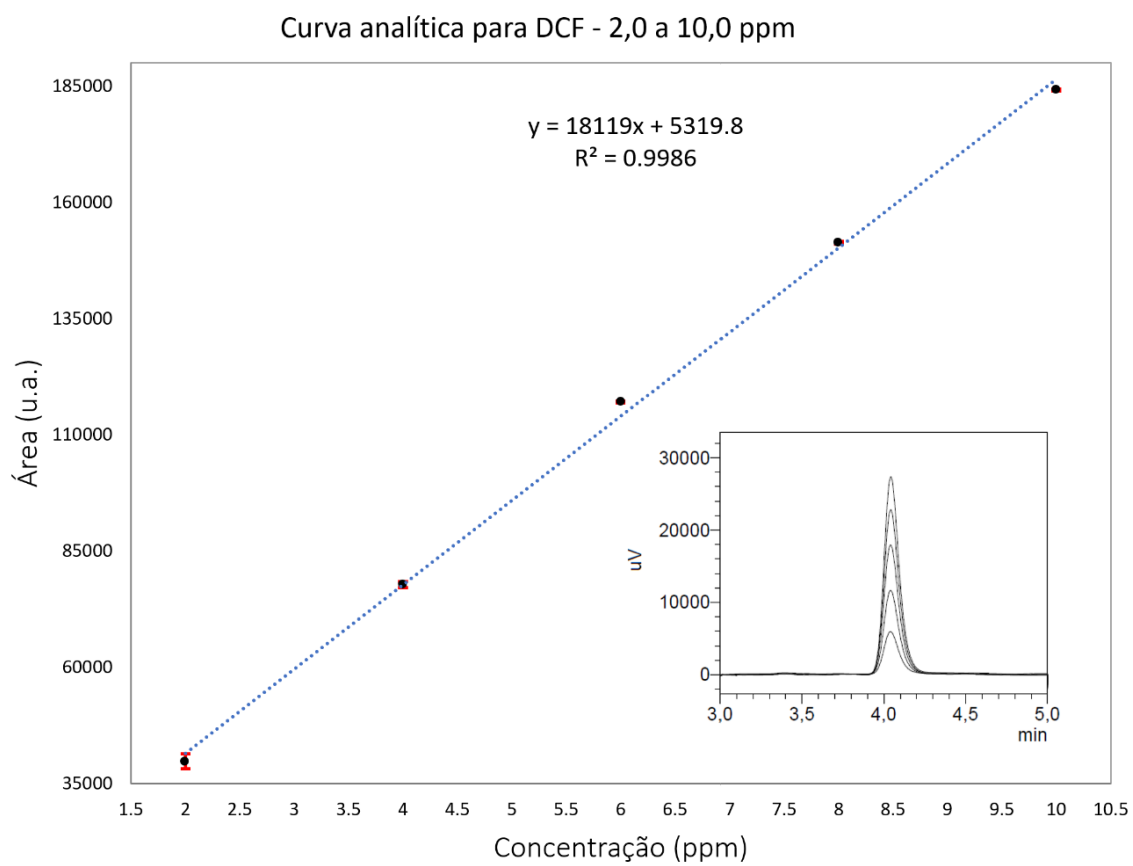
- Oxidation. *Chemical Engineering Journal* **2020**, 391, 123560. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2019.123560>.
- (149) Liu, Y.; He, X.; Fu, Y.; Dionysiou, D. D. Degradation Kinetics and Mechanism of Oxytetracycline by Hydroxyl Radical-Based Advanced Oxidation Processes. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 284, 1317–1327. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.09.034>.
- (150) Wang, H.; Wang, S.; Liu, Y.; Fu, Y.; Wu, P.; Zhou, G. Degradation of Diclofenac by Fe(II)-Activated Bisulfite: Kinetics, Mechanism and Transformation Products. *Chemosphere* **2019**, 237, 124518. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.124518>.
- (151) Alharbi, S. K.; Kang, J.; Nghiem, L. D.; van de Merwe, J. P.; Leusch, F. D. L.; Price, W. E. Photolysis and UV/H₂O₂ of Diclofenac, Sulfamethoxazole, Carbamazepine, and Trimethoprim: Identification of Their Major Degradation Products by ESI–LC–MS and Assessment of the Toxicity of Reaction Mixtures. *Process Safety and Environmental Protection* **2017**, 112, 222–234. <https://doi.org/10.1016/J.PSEP.2017.07.015>.
- (152) Agüera, A.; Perez Estrada, L. A.; Ferrer, I.; Thurman, E. M.; Malato, S.; Fernandez-Alba, A. R. Application of Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Analysis of Phototransformation Products of Diclofenac in Water under Natural Sunlight. *Journal of Mass Spectrometry* **2005**, 40 (7), 908–915. <https://doi.org/10.1002/JMS.867>.
- (153) Malá, Z.; Gebauer, P.; Boček, P. Capillary Isotachophoresis with ESI-MS Detection: Methodology for Highly Sensitive Analysis of Ibuprofen and Diclofenac in Waters. *Analytica Chimica Acta* **2016**, 907, 1–6. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2015.11.040>.
- (154) Michael, I.; Achilleos, A.; Lambropoulou, D.; Torrens, V. O.; Pérez, S.; Petrović, M.; Barceló, D.; Fatta-Kassinos, D. Proposed Transformation Pathway and Evolution Profile of Diclofenac and Ibuprofen Transformation Products during (Sono)Photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 147, 1015–1027. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.10.035>.
- (155) Souza, C. C.; Aquino, S. F.; de Queiroz Silva, S. Toxicological Tests Applied to the Analysis of Water Contaminated by Drugs. *Engenharia Sanitária e Ambiental* **2020**, 25 (2), 217–228. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522020183632>.

- (156) Young, B. J.; Riera, N. I.; Beily, M. E.; Bres, P. A.; Crespo, D. C.; Ronco, A. E. Toxicity of the Effluent from an Anaerobic Bioreactor Treating Cereal Residues on *Lactuca Sativa*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **2012**, 76 (1), 182–186. <https://doi.org/10.1016/J.ECOENV.2011.09.019>.

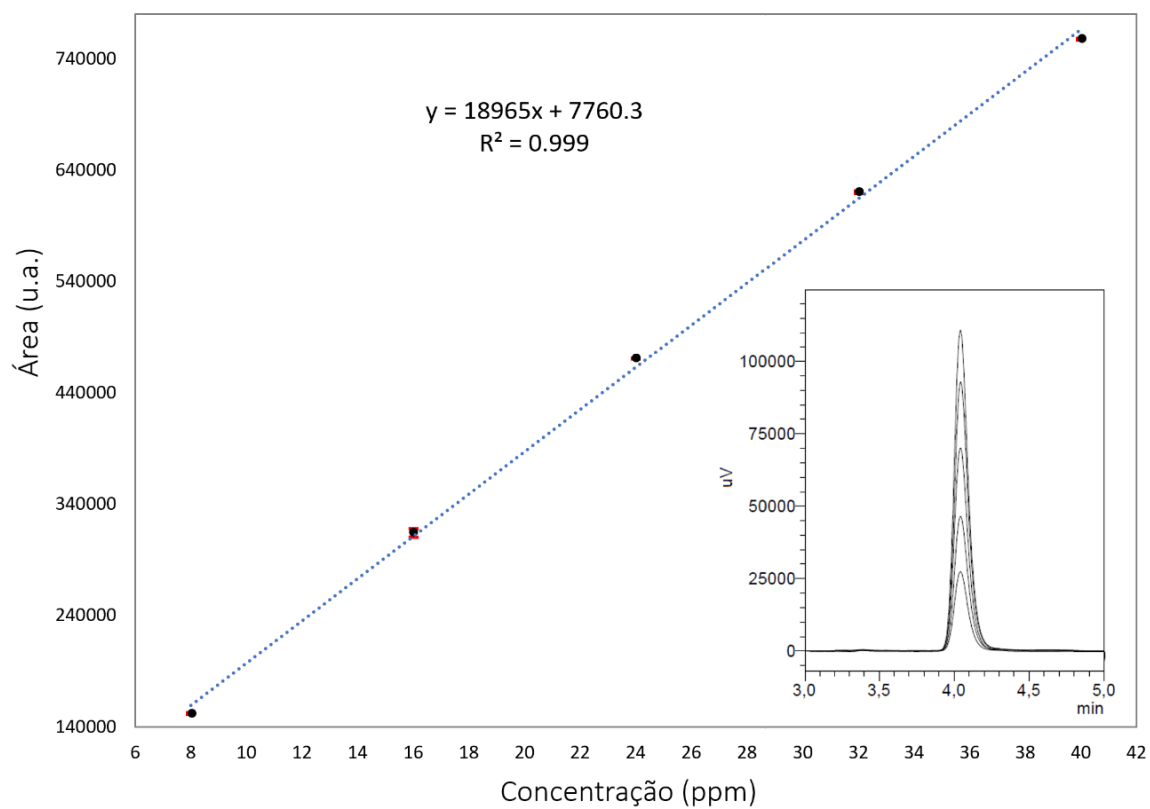
Anexos

ANEXOS

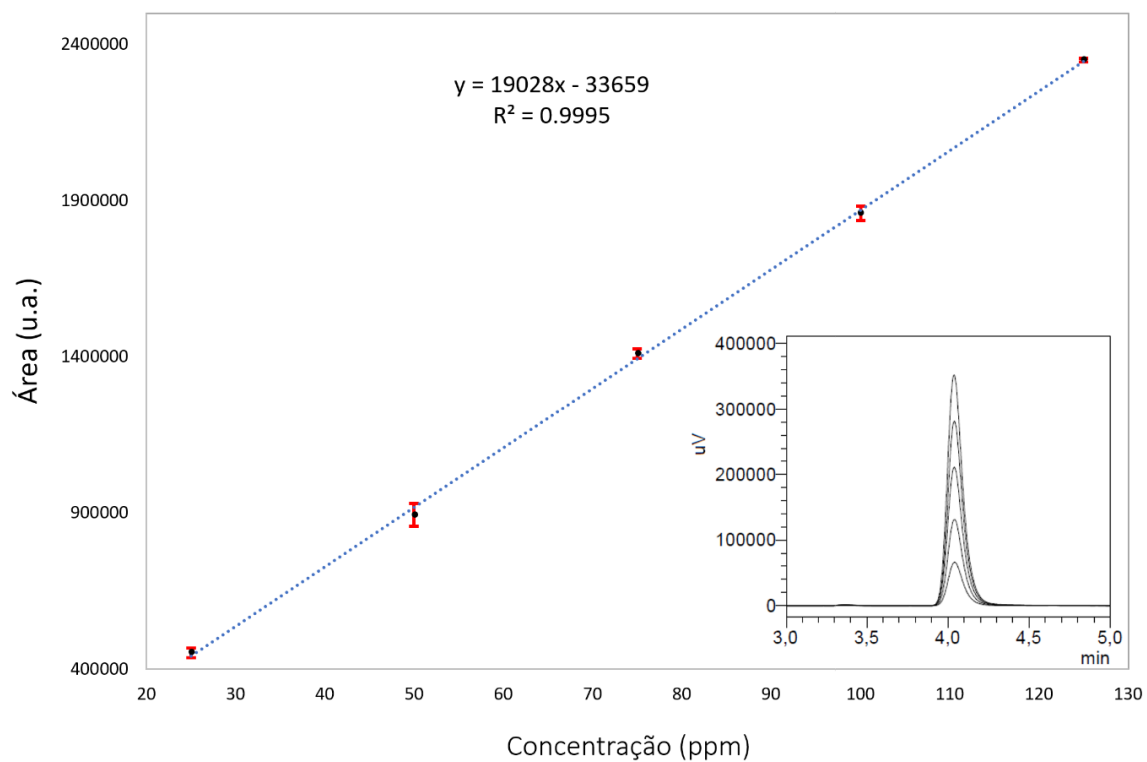
Figura A 1. Curvas analíticas utilizadas nos cálculos da concentração de DCF.



Curva analítica para DCF - 8,0 a 40,0 ppm



Curva analítica para DCF – 25,0 a 125,0 ppm



Curva analítica para DCF – 125,0 a 875,0 ppm

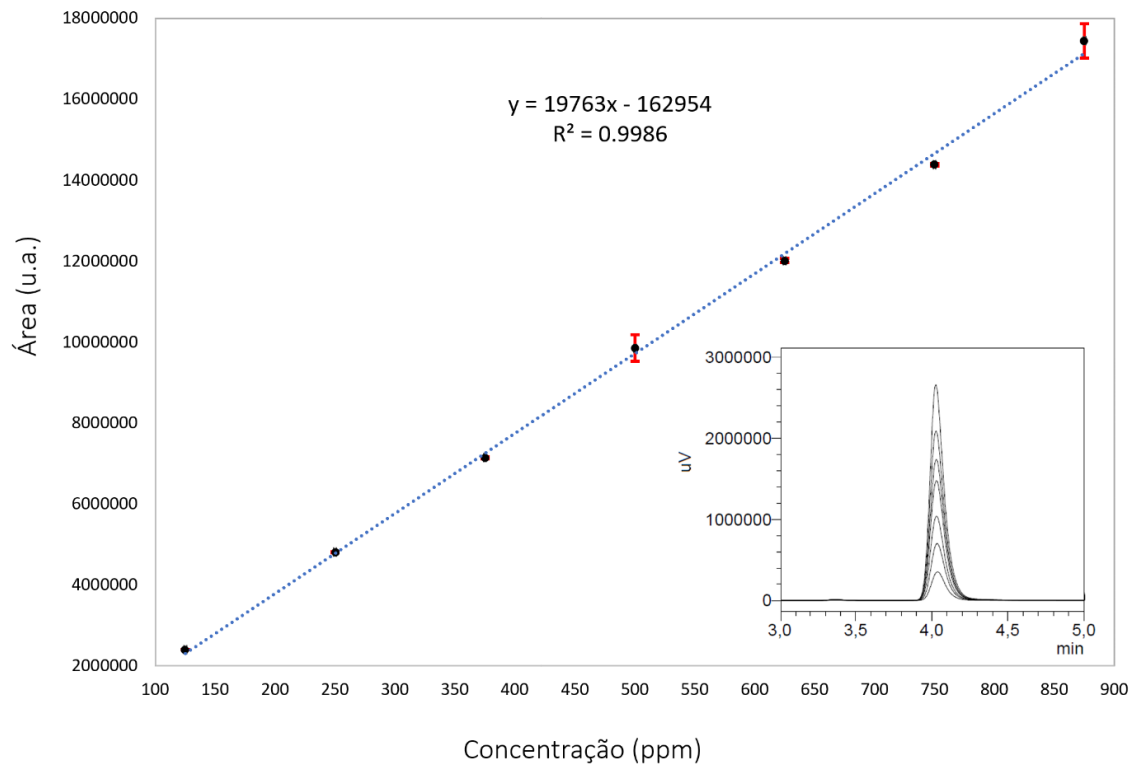


Figura A 2. Teste de oxidação utilizando MOF/FeBDC tratada e sem tratar

