

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**GABRIEL DE LIMA DIAS**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-  
ORGÂNICAS DE ÁCIDO GÁLICO E COBRE**

**BELO HORIZONTE**

**2025**

GABRIEL DE LIMA DIAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-  
ORGÂNICAS DE ÁCIDO GÁLICO E COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Mayra Aparecida Nascimento

BELO HORIZONTE

2025

GABRIEL DE LIMA DIAS

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ESTRUTURAS METAL-  
ORGÂNICAS DE ÁCIDO GÁLICO E COBRE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no  
Curso de Graduação em Engenharia de Materiais  
do Centro Federal de Educação Tecnológica de  
Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção  
do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em:

BANCA EXAMINADORA

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Mayra Aparecida Nascimento - Orientadora

---

Prof.<sup>a</sup> Aline Silva Magalhães

---

Prof. Ildefonso Binatti

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a minha família, meus pais, Erika e Alan, e as minhas irmãs, Maria Clara e Alice, que sempre me apoiaram, incentivaram e me fizeram ser quem sou hoje.

À minha querida Marcela, que sempre me motivou a ser uma pessoa melhor.

À minha orientadora, professora Mayra Nascimento, por todo o seu conhecimento, apoio e paciência durante essa jornada.

Aos amigos que fiz durante minha jornada e aos que sempre estiveram ao meu lado.

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais pelas oportunidades de desenvolvimento profissional.

## RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a síntese, caracterização e aplicação de estruturas metal-orgânicas (MOF) baseadas em ácido gálico e cobre, com enfoque na avaliação de sua capacidade adsortiva e de seu desempenho como suporte catalítico para liberação de hidrogênio a partir da hidrólise de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Foram inicialmente sintetizadas diferentes amostras variando-se o tempo de reação, todas utilizando o método de refluxo. A seleção do material mais promissor foi realizada com base na área superficial específica, determinada pelas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio segundo o modelo de Brunauer-Emmett-Teller (BET), bem como na estabilidade física. A amostra GaCu48-RF, sintetizada por refluxo durante 48 horas, foi selecionada para as etapas posteriores por apresentar a maior área superficial entre as condições avaliadas. A caracterização estrutural e morfológica foi realizada por técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área superficial e distribuição de poros (BET/DFT), e posteriormente aplicado em dois ensaios distintos visando avaliar seu potencial de uso: adsorção do corante azul de metileno (AM) e liberação de hidrogênio via hidrólise de  $\text{NaBH}_4$ . Nos ensaios de adsorção, a MOF apresentou capacidade adsortiva. O material foi dopado com nanopartículas metálicas de Ni, Co e Ni/Co. Os catalisadores obtidos apresentaram aumento significativo na liberação de hidrogênio, sendo a amostra dopada com cobalto a mais eficiente. Os resultados obtidos demonstram que a combinação entre síntese direcionada, caracterização detalhada e dopagem adequada é fundamental para a obtenção de materiais com propriedades otimizadas.

Palavras-chave: Hidrogênio. Síntese por refluxo. Catalisadores. Adsorção. Corante azul de metileno.

## ABSTRACT

This work aimed to synthesize, characterize, and apply metal-organic frameworks (MOFs) based on gallic acid and copper, focusing on evaluating their adsorptive capacity and their performance as catalytic supports for hydrogen evolution from the hydrolysis of sodium borohydride ( $\text{NaBH}_4$ ). Different samples were initially synthesized using the reflux method, varying the reaction time. The most promising material was selected based on its specific surface area, determined by nitrogen adsorption and desorption isotherms according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) model, as well as its physical stability. The GaCu48-RF sample, synthesized by reflux for 48 h, was selected for the subsequent steps because it presented the largest surface area among the conditions evaluated. The structural and morphological characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), near-infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and surface area and pore distribution analysis (SAT/DFT). The analysis was subsequently applied in two distinct tests to evaluate its potential use: methylene blue (MB) dye adsorption and hydrogen release via  $\text{NaBH}_4$  hydrolysis. In the adsorption tests, the MOF demonstrated adsorptive capacity. The material was doped with Ni, Co, and Ni/Co metal nanoparticles. The catalysts obtained showed a significant increase in hydrogen release, with the cobalt-doped sample being the most efficient. The results demonstrate that the combination of targeted synthesis, detailed characterization, and adequate doping is essential for obtaining materials with optimized properties.

Keywords: Hydrogen. Reflux synthesis. Catalysts. Adsorption. Methylene blue dye.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Diagrama de formação de MOFs.....	15
Figura 2- Formação de camadas de MOFs.....	15
Figura 3 - Alterações na estrutura ao modificar o pH.....	16
Figura 4 - Métodos de Fabricação das MOFs .....	18
Figura 5- Síntese por refluxo .....	20
Figura 6- Dopagem da MOF PCN-224 com Fe (III).....	22
Figura 7 – Fluxograma representando as etapas do procedimento experimental.....	25
Figura 8 - Fluxograma síntese das MOFs.....	26
Figura 9 - Diagrama as aplicações realizadas na MOF com maior área superficial .....	28
Figura 10 - Diagrama do sistema de liberação de hidrogênio .....	32
Figura 11 - Amostra CuGa24-RF .....	34
Figura 12 - Amostra CuGa48-RF .....	34
Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra GaCu48-RF .....	35
Figura 14 - Classificação das isotermas de fisissorção. ....	36
Figura 15 - Classificação das histereses. ....	37
Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra GaCu24-RF.....	38
Figura 17 - MEV da amostra GaCu48-RF nas ampliações de (a) 500× e (b) 100× .....	40
Figura 18 - Padrões de DRX para a amostra GaCu48-RF.....	42
Figura 19 – FTIR GaCu48-RF .....	43
Figura 20 – Tempo de equilíbrio da amostra GaCu48-RF .....	44
Figura 21 - Isoterma de Langmuir para a adsorção do corante AM pelas MOFs.....	46
Figura 22- Isoterma de Freundlich para a adsorção do corante AM pelas MOFs. ....	47
Figura 23 - Volume deslocado na coluna de água x tempo .....	49

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros das sínteses das MOFs de Cu (II) com ácido gálico .....	27
Tabela 2 - Comparação entre resultados da análise da área superficial.....	39

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MOF - Metal-Organic Framework (Estrutura Metal-orgânica)

DMF - N,N-Dimetilformamida

HER - Hydrogen Evolution Reaction (Reação de Evolução de Hidrogênio)

DRX - Difração de Raios X

FTIR - Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

SBU - Secondary Building Units (Unidades Secundárias de Construção)

AG - Ácido Gálico

$\mu\text{m}$  - Micrômetro

nm - Nanômetro

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards

## Sumário

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	OBJETIVOS .....	13
2.1	Objetivo geral .....	13
2.2	Objetivos Específicos .....	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
3.1	Estruturas Metalorgânicas.....	14
3.2	Rotas gerais de síntese das MOFs .....	17
3.2.1	Síntese Solvotérmica.....	18
3.2.2	Síntese eletroquímica .....	19
3.2.3	Síntese assistida por micro-ondas .....	19
3.2.4	Síntese mecanoquímica.....	19
3.2.5	Síntese sonoquímica.....	19
3.2.6	Síntese por refluxo .....	19
3.3	Dopagem de MOFs.....	21
3.4	Mecanismo de produção de hidrogênio .....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS .....	25
4.1	Materiais e Reagentes .....	25
4.2	Métodos .....	26
4.2.1	Síntese das Estruturas Metal-orgânicas.....	26
4.2.2	Caracterização das Estruturas Metalorgânicas .....	27
4.2.3	Aplicação da MOF CuGa48-RF.....	28
4.2.4	Adsorção do Azul de Metileno.....	29
4.2.5	Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em MOFs.....	30
4.2.6	Hidrólise de borohidreto para evolução de hidrogênio .....	31

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	34
5.1	Sínteses das MOFs.....	34
5.2	Análise da área superficial.....	35
5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura .....	40
5.4	Difração de Raios X.....	41
5.5	FTIR.....	43
5.6	Adsorção do Corante Azul de Metileno.....	44
5.6.1	Tempo de equilíbrio .....	44
5.6.2	Isotermas de adsorção .....	45
5.7	Hidrólise de borohidreto para evolução de hidrogênio.....	49
6	CONCLUSÕES .....	51
7	REFERÊNCIAS.....	53

## 1 INTRODUÇÃO

As estruturas metal-orgânicas (MOFs, do inglês *Metal-Organic Frameworks*) formam uma classe de sólidos porosos cristalinos compostos por íons metálicos interligados por ligantes orgânicos (KASKEL, 2016). Esses materiais apresentam elevada área superficial e estruturas ajustáveis, destacando-se em aplicações como adsorção de poluentes, catálise e armazenamento de gases. Em particular, MOFs baseados em ligantes naturais, como o ácido gálico, vêm ganhando interesse por aliarem sustentabilidade e alto desempenho funcional (ISMAIL; BUSTAM; YEONG, 2020).

Entre esses materiais, MOFs de cobre com ácido gálico (Cu-GA MOFs) combinam um metal abundante e cataliticamente ativo (cobre) com um ligante polifenólico (ácido gálico), formando redes porosas com múltiplos sítios de interação. Embora métodos solvotérmicos sejam comuns, neste trabalho adotou-se uma rota de síntese em refluxo, variando-se o tempo de reação para otimizar a formação do Cu-GA MOF. Após caracterização da área superficial por BET, a amostra de melhor desempenho foi selecionada para aplicações ambientais e energéticas.

No contexto ambiental, MOFs vêm sendo explorados como adsorventes para remoção de contaminantes orgânicos em água. O corante azul de metileno (AM), foi escolhido como molécula modelo, dada sua presença frequente em efluentes e fácil detecção. Portanto, utilizou-se o AM como sonda para testar a capacidade adsortiva do Cu-GA MOF, buscando demonstrar sua eficácia na remoção de poluentes recalcitrantes.

No contexto energético, o hidrogênio destaca-se como combustível limpo, e fontes químicas de  $H_2$  como o borohidreto de sódio ( $NaBH_4$ ) vêm sendo estudadas para geração de hidrogênio. O  $NaBH_4$  possui alta densidade de hidrogênio (até 10,8% em peso) e libera  $H_2$  via hidrólise catalítica, porém sua decomposição requer catalisadores para ocorrer eficientemente (WANG et al., 2020). Assim, neste trabalho o Cu-GA MOF foi empregada como suporte para nanopartículas de Co, Ni e Co/Ni, visando compósitos catalíticos capazes de acelerar a liberação de  $H_2$ .

Dessa forma, o presente trabalho abrange a síntese e caracterização de uma Cu-GA MOF e a avaliação de sua performance como adsorvente de AM e como suporte catalítico para geração de hidrogênio a partir de  $NaBH_4$ .

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar estruturas metal-orgânicas baseadas em cobre e ácido gálico, visando sua aplicação na remoção do corante azul de metileno de meios aquosos e na dopagem com cobalto e/ou níquel para a geração de hidrogênio a partir do borohidreto de sódio.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar estruturas metal-orgânicas a partir de cobre e ácido gálico, avaliando a influência do tempo de reação sobre a formação, morfologia e cristalinidade das estruturas obtidas.
- Caracterizar os materiais sintetizados por meio das técnicas de Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise da área superficial pela técnica BET;
- Avaliar o desempenho adsorptivo da MOF sintetizada com a maior área superficial, por meio da remoção do corante azul de metileno em solução aquosa, considerando variações de concentração e tempo;
- Realizar a dopagem da MOF com maior área superficial com nanopartículas metálicas de cobalto e/ou níquel;
- Aplicar as MOFs dopadas com nanopartículas metálicas de cobalto e níquel na reação de hidrólise de borohidreto de sódio para evolução de hidrogênio.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Estruturas Metalorgânicas

MOFs são redes de coordenação que contêm ligantes orgânicos e apresentam vazios potenciais acessíveis, caracterizando-se como materiais altamente porosos (BATTEN et al., 2013). Esses materiais têm ganhado destaque na ciência dos materiais devido à sua versatilidade estrutural, alta área superficial e capacidade de ajuste de propriedades químicas e físicas para aplicações específicas (FURUKAWA et al., 2013; KASKEL, 2016).

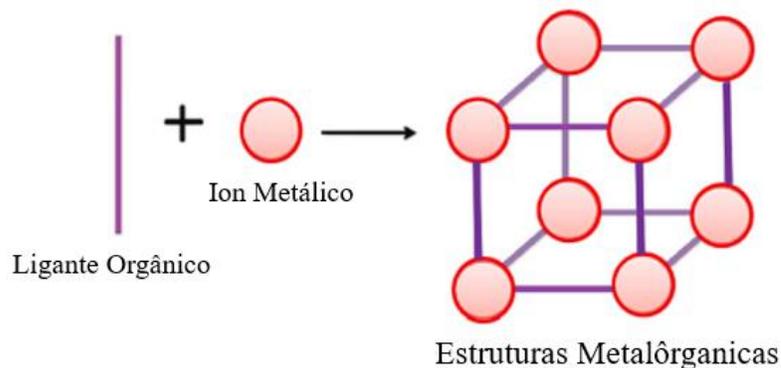
A estrutura básica das MOFs é constituída por unidades secundárias de construção do inglês *Secondary Building Units* (SBUs), que são formadas pela coordenação entre íons metálicos e ligantes orgânicos. Essas SBUs se conectam por meio de ligantes orgânicos, como ácidos carboxílicos, para formar uma rede porosa e cristalina. A escolha do metal e do ligante orgânico, bem como as condições de síntese, influenciam diretamente a morfologia, porosidade e as propriedades funcionais das MOFs (REHMAN et al., 2022).

As MOFs possuem como principal característica a elevada área superficial, tamanho de poros bem definidos, funcionalidade química, estrutura geométrica, dentre outras propriedades químicas e físicas ajustáveis, fatores que são configurados de acordo com os metais e ligantes orgânicos presentes e parâmetros de síntese utilizados durante sua confecção (FURUKAWA et al., 2013). Além disso, a modularidade das MOFs permite a incorporação de diferentes funcionalidades químicas, como grupos ácidos, básicos ou redox-ativos, que podem ser ajustados para otimizar o desempenho em processos catalíticos ou de captura de gases (KASKEL, 2016).

Nos últimos anos, a pesquisa sobre MOFs tem avançado significativamente devido à sua capacidade de ajuste estrutural para aplicações específicas. Essa capacidade de personalização tem sido amplamente explorada em áreas como captura e armazenamento de gases, separação de misturas, catálise e optoeletrônica, o que tem motivado o desenvolvimento de novas estruturas com propriedades específicas e aprimoramento das já existentes (KASKEL, 2016).

Na Figura 1 é ilustrado o processo de formação das MOFs, destacando a interação entre os íons metálicos e os ligantes orgânicos em um meio de síntese apropriado (KASKEL, 2016; REHMAN et al., 2022).

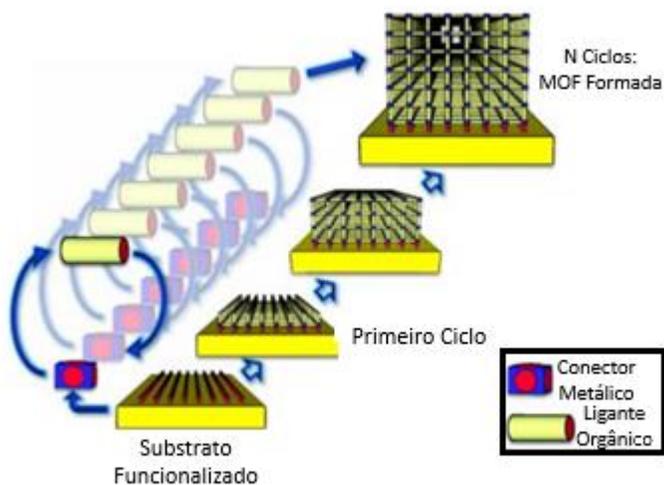
**Figura 1- Diagrama de formação de MOFs**



Fonte: AMENAGHAWON, 2023.

A formação das MOFs ocorre por meio de um processo de auto-organização, no qual os íons metálicos e os ligantes orgânicos se coordenam espontaneamente em uma solução, formando uma rede cristalina (KASKEL, 2016). Após a formação da primeira camada, ocorre a nucleação de novas camadas a partir da incorporação dos íons metálicos e dos ligantes orgânicos em pontos específicos da rede, como exemplificado na Figura 2.

**Figura 2- Formação de camadas de MOFs**



Fonte: KASKEL, 2016.

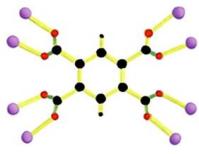
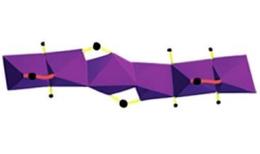
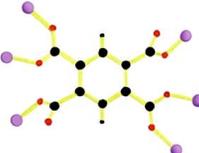
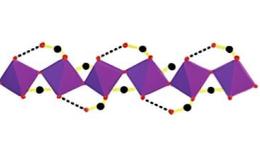
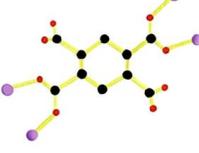
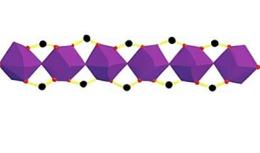
A formação e as propriedades finais dessas redes podem ser controladas por diferentes variáveis do processo de síntese.

Como exemplificado nas Figuras 3, a influência do pH inicial da solução na formação de diferentes estruturas cristalinas de MOFs de piromelitado de alumínio, evidenciando como essa variável é determinante na configuração final do material. Observa-se que, mesmo utilizando o mesmo ligante orgânico (ácido piromelítico) e o mesmo metal central ( $Al^{3+}$ ), alterações no pH conduzem à formação de distintas fases estruturais.

Entre os principais fatores que influenciam essa formação estão (KASKEL, 2016):

- Tipo de metal e ligante orgânico;
- Razão molar entre o metal e o ligante;
- Método de síntese;
- Temperatura e tempo de reação;
- pH do meio;
- Concentração dos reagentes;
- Solvente;
- Pressão.

**Figura 3 - Alterações na estrutura ao modificar o pH**

MOF de piromelitado de alumínio	Configuração da rede orgânica	Configuração da rede inorgânica	Valor inicial do pH
MIL-120			12.2
MIL-118			2
MIL-121			1.4

Fonte: STOCK; BISWAS, 2011.

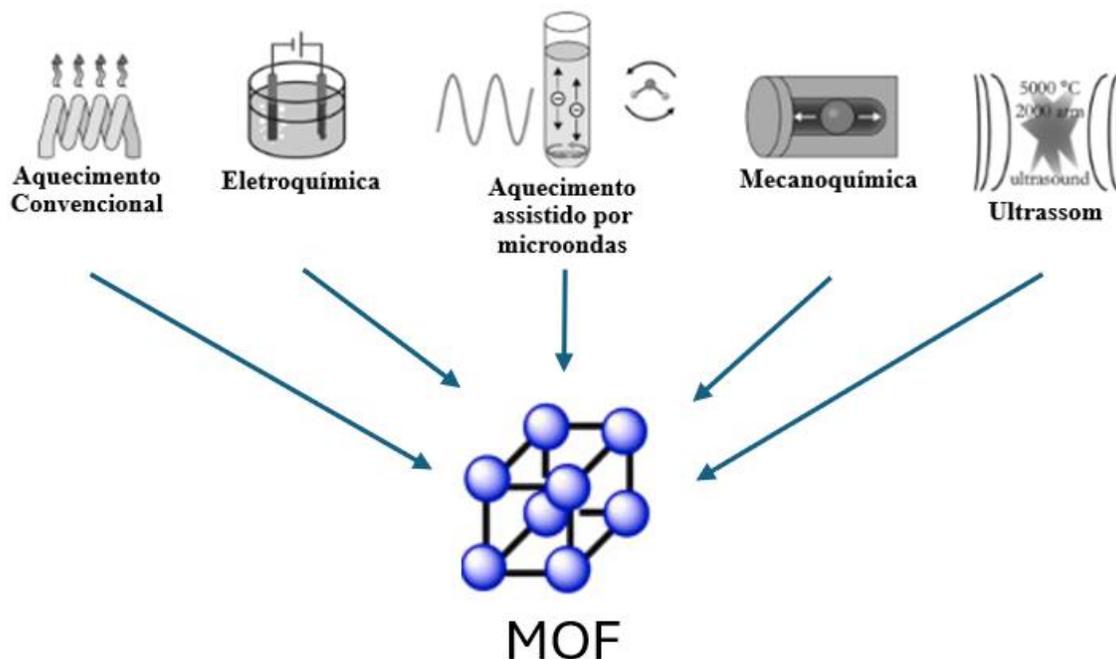
### 3.2 Rotas gerais de síntese das MOFs

A escolha da rota sintética não apenas afeta a cristalização da estrutura, mas também influencia diretamente a porosidade, área superficial, estabilidade térmica e pureza do material obtido. Além disso, o método influencia a eficiência da coordenação entre os íons metálicos e os ligantes, evitando a formação de subprodutos indesejados, como óxidos metálicos ou precipitados amorfos. A definição cuidadosa do método de síntese é usada para garantir que as MOFs apresentem as características estruturais e químicas necessárias para aplicações específicas, como adsorção seletiva, catálise heterogênea ou armazenamento de gases (KASKEL, 2016; CUI et al., 2016).

A obtenção de MOFs envolve uma ampla variedade de métodos sintéticos, cada um adaptado para otimizar as propriedades desejadas, como a morfologia, porosidade e estabilidade dos materiais.

A Figura 4 ilustra a diversidade de rotas sintéticas disponíveis para a obtenção de MOFs, evidenciando a versatilidade desses materiais quanto às condições de preparo. Dentre os métodos convencionais, destaca-se o refluxo, amplamente utilizado por sua simplicidade e acessibilidade. Já as rotas eletroquímicas e assistidas por micro-ondas representam abordagens mais modernas, com potencial para reduzir o tempo de síntese e promover maior controle morfológico. Métodos mecanoquímicos e ultrassônicos, por sua vez, têm ganhado destaque por possibilitarem sínteses mais sustentáveis, com menor consumo de solventes e energia. Essa ampla gama de metodologias demonstra como diferentes condições experimentais podem ser ajustadas para modular as propriedades estruturais e funcionais das MOFs, influenciando diretamente seu desempenho em aplicações como adsorção e catálise (KASKEL, 2016).

**Figura 4 - Métodos de Fabricação das MOFs**



Fonte: STOCK; BISWAS, 2011.

### 3.2.1 Síntese Solvotérmica

O método solvotermal é uma rota para a produção de MOFs que se consiste no uso de um ambiente controlado, sob alta temperatura e pressão, para realizar a síntese de reticulação, processo pelo qual ocorre a formação de ligações cruzadas entre moléculas para produzir uma rede tridimensional estável, formando a estrutura da MOF (KASKEL, 2016).

As condições específicas da síntese solvotérmica favorecem a formação de estruturas altamente organizadas, nas quais íons metálicos se coordenam com ligantes orgânicos para originar redes tridimensionais regulares. Segundo KASKEL (2016), o solvente exerce papel fundamental nesse processo, atuando não apenas como meio reacional, mas também influenciando a polaridade do sistema e a solubilidade dos precursores. Solventes polares apróticos, como a dimetilformamida (DMF), o dimetilsulfóxido (DMSO) e o acetato de etila, são amplamente empregados devido à sua habilidade em favorecer a interação eficiente entre os centros metálicos e os ligantes orgânicos.

### **3.2.2 Síntese eletroquímica**

A síntese eletroquímica utiliza corrente elétrica para induzir reações entre o metal e os ligantes orgânicos. Este método apresenta vantagens como a eliminação de subprodutos indesejados e a possibilidade de controlar a taxa de reação por meio da intensidade da corrente aplicada. Apesar de ser menos comum que outros métodos, tem sido aplicado com sucesso na obtenção de MOFs com propriedades específicas, como maior estabilidade térmica e química (STOCK & BISWAS, 2011).

### **3.2.3 Síntese assistida por micro-ondas**

A síntese assistida por micro-ondas utiliza radiação eletromagnética para acelerar as reações químicas, promovendo a formação de MOFs em um curto período de tempo. Este método é altamente eficiente, especialmente para materiais que exigem tempos de reação prolongados em métodos tradicionais. Além disso, o controle preciso da energia micro-ondas permite a obtenção de materiais com alta cristalinidade e pureza (GUAN ET AL., 2019).

### **3.2.4 Síntese mecanoquímica**

A síntese mecanoquímica emprega energia mecânica, como moagem em moinho de bolas, para induzir reações entre o metal e os ligantes orgânicos. Este método apresenta vantagens como a ausência de solventes, reduzindo os impactos ambientais, além de ser adequado para a produção de MOFs com propriedades únicas. Contudo, a baixa escala de produção ainda é uma limitação significativa para aplicações industriais (KASKEL, 2016).

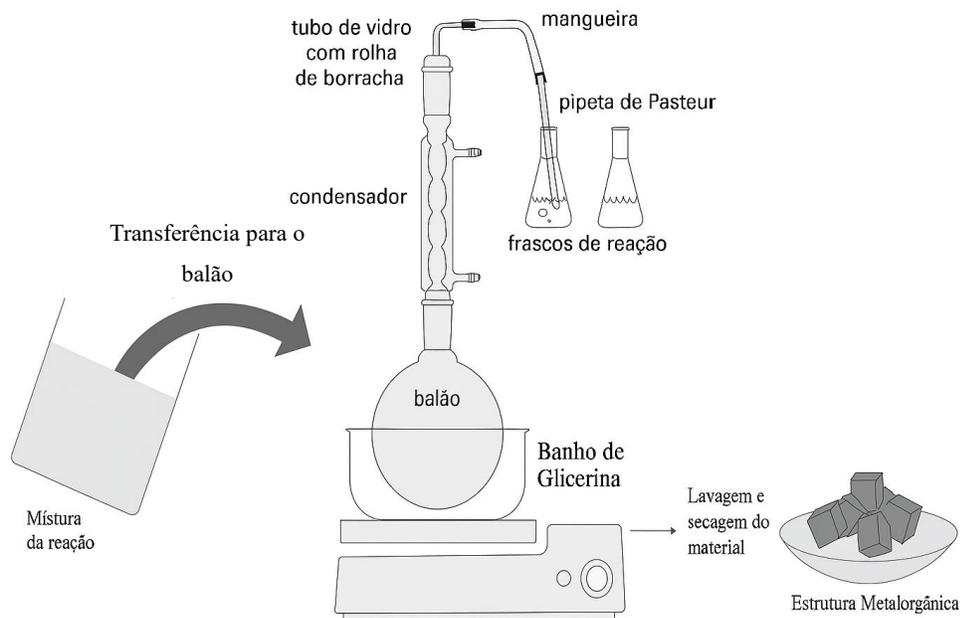
### **3.2.5 Síntese sonoquímica**

A síntese sonoquímica utiliza energia ultrassônica para gerar cavitação acústica, que promove reações químicas entre os precursores. Este método destaca-se pela simplicidade operacional e por ser uma rota verde, uma vez que reduz a necessidade de solventes agressivos. As características finais do MOF podem ser ajustadas variando-se a frequência e a potência das ondas ultrassônicas aplicadas (GUAN ET AL., 2019).

### **3.2.6 Síntese por refluxo**

O processo envolve aquecer uma mistura de reação até seu ponto de ebulição e, em seguida, condensar continuamente e retornar o solvente evaporado de volta ao frasco de reação, como é mostrado na Figura 5.

**Figura 5- Síntese por refluxo**



Fonte: Próprio autor

A síntese por refluxo é uma das rotas mais tradicionais na preparação de MOFs, destacando-se por sua simplicidade operacional, baixo custo energético e relativa reprodutibilidade. Os principais parâmetros que regem esse tipo de síntese incluem a temperatura de reação, o tempo de aquecimento, a razão molar entre o metal e o ligante orgânico, além da natureza do solvente utilizado.

O principal mecanismo para confecção de MOFs vem da formação de sua geometria, proporcionada pela junção de átomos metálicos, também denominados como unidades secundárias de construção com ligantes orgânicos (FURUKAWA et al., 2013). O processo começa com a dissolução dos precursores em um solvente adequado, que desempenha papel fundamental no equilíbrio da reação. Durante o aquecimento, o solvente atua como um meio de dispersão para os reagentes, assegurando sua mobilidade e promovendo a coordenação entre os íons metálicos e os grupos funcionais dos ligantes. A temperatura da reação é mantida próxima ao ponto de ebulição do solvente, o que reduz a formação de subprodutos indesejados, como óxidos metálicos, e favorece a formação de ligações coordenadas em um ambiente quimicamente controlado (KASKEL, 2016).

A temperatura de reação varia entre 50 °C e 120 °C, sendo limitada pela estabilidade térmica do solvente (como DMF, água ou etanol) e pela reatividade dos precursores metálicos e orgânicos (KASKEL, 2016). Já o tempo de reação exerce papel determinante sobre o processo de nucleação e crescimento cristalino. Estudos mostram que reações mais longas favorecem a reorganização das unidades coordenadas, permitindo a formação de redes mais ordenadas e cristalinas. Por exemplo, Lin et al. (2015) observaram que a síntese do HKUST-1, uma estrutura metalorgânica composta por íons  $\text{Cu}^{2+}$  coordenados a ácido benzênico-1,3,5-tricarboxílico (BTC), é formada uma rede tridimensional com alta área superficial e simetria cúbica. De acordo com Lin et al. (2015), quando a HKUST-1 foi sintetizada durante 72 horas, foram obtidos cristais bem definidos com geometria cúbica característica. Em contraste, reações com apenas 24 horas resultaram em partículas menores, de morfologia irregular e menor grau de ordem estrutural, demonstrando a importância do tempo de reação no desenvolvimento adequado da estrutura porosa coordenada.

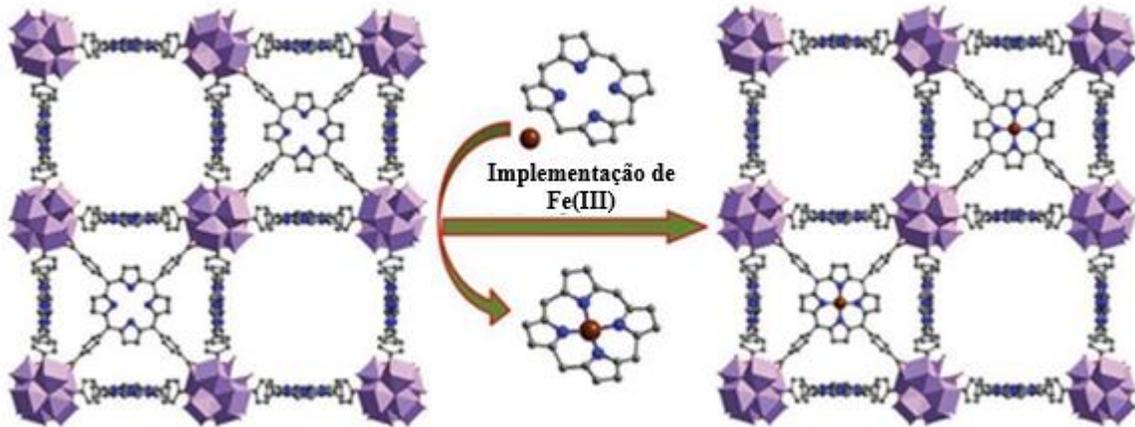
Em sínteses onde se utilizam solventes como DMF ou misturas hidroalcoólicas com controle de pH, o excesso de íons metálicos pode levar à precipitação de espécies não coordenadas ou à formação de óxidos metálicos, o que prejudica a construção ordenada da estrutura. Lincke et al. (2011) demonstrara que a proporção ideal para sistemas contendo  $\text{Cu}^{2+}$  e BTC, por exemplo, é de 1:2 (metal:ligante), sendo essa condição mais favorável para a obtenção de MOFs com elevada cristalinidade e estabilidade térmica. Proporções diferentes, especialmente com excesso de metal, resultaram em produtos amorfos ou com fases secundárias indesejadas. Complementarmente, o uso de bases fracas, como o NaOH, pode atuar como agente de desprotonação para ativar os grupos carboxílicos do ligante, como demonstrado por Ke et al. (2011), contribuindo para o aumento da eficiência de complexação e estabilidade da rede formada.

### **3.3 Dopagem de MOFs**

A dopagem de MOFs tem se destacado como uma abordagem eficaz para aprimorar propriedades estruturais e funcionais dessas matrizes cristalinas porosas. Conforme abordado por Qian et al. (2021), a dopagem consiste na incorporação de elementos nos componentes metálicos ou orgânicos dos MOFs (Figura 6), com o objetivo de melhorar características como densidade de sítios ativos, estabilidade térmica e seletividade química. Essa técnica se mostra particularmente vantajosa em aplicações relacionadas ao armazenamento e produção de hidrogênio, uma vez que

ajusta as propriedades dos MOFs às necessidades dessas tecnologias energéticas (QIAN ET AL. 2021)

**Figura 6- Dopagem da MOF PCN-224 com Fe (III)**



Fonte: QIAN; ZHANG; PANG, 2021.

De acordo com (KASKEL, 2016), as MOFs são conhecidas por sua elevada área superficial específica, versatilidade estrutural e capacidade de funcionalização. A dopagem potencializa essas características ao introduzir novas funcionalidades, ampliando sua aplicabilidade em processos catalíticos, como a liberação de hidrogênio a partir da reação com borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ). Elementos dopantes como cobalto, níquel e cobre têm sido amplamente investigados por conferirem às MOFs sítios metálicos ativos, capazes de catalisar eficientemente a decomposição do borohidreto, promovendo uma liberação acelerada de  $\text{H}_2$ , mesmo sob condições brandas de temperatura (WANG et al., 2020).

Além disso, Stock e Biswas (2011) destacam que a dopagem pode ser realizada tanto por substituição direta de íons metálicos na estrutura quanto por impregnação pós-sintética, a depender da estabilidade e das propriedades desejadas do material final.

### 3.4 Mecanismo de produção de hidrogênio

No contexto da liberação de hidrogênio por  $\text{NaBH}_4$ , a presença de metais de transição incorporados à matriz do MOF favorece a quebra das ligações B-H, enquanto a estrutura porosa permite a difusão eficiente dos reagentes até os sítios ativos.

Outro aspecto relevante diz respeito à estabilidade dos MOFs dopados. Como observado por Qian et al. (2021), a introdução de dopantes metálicos fortalece as interações estruturais e a resistência térmica dos materiais, assegurando sua integridade durante o processo de liberação catalítica de hidrogênio. Esses resultados reforçam os apontamentos de Stock e Biswas (2011), que ressaltam a importância de materiais robustos e reprodutíveis para aplicações energéticas em escala prática

Tendo em vista a aplicação catalítica pretendida neste trabalho, é importante compreender o mecanismo de produção de hidrogênio por hidrólise do borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) e como catalisadores podem acelerá-lo. O hidrogênio é considerado uma das principais alternativas energéticas para reduzir a dependência de combustíveis fósseis e minimizar impactos ambientais associados à emissão de gases de efeito estufa. Sua produção, no entanto, continua a ser um desafio técnico e econômico, devido às limitações das tecnologias convencionais e à necessidade de fontes sustentáveis e eficientes. Dentre os métodos emergentes, a hidrólise de borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) catalisada por materiais derivados de MOFs tem se destacado pela alta densidade energética (LIN et al., 2021).

O processo de liberação requer a presença de catalisadores eficientes para acelerar a reação e controlar a liberação do hidrogênio. Tradicionalmente, metais nobres como platina e rutênio têm sido utilizados para essa finalidade devido à sua alta atividade catalítica. No entanto, esses materiais apresentam elevado custo e disponibilidade limitada, tornando sua aplicação comercial desafiadora (QIU et al., 2018). Nesse contexto, as MOFs surgem como alternativas promissoras devido à sua alta área superficial, capacidade de incorporação de metais e facilidade de modificação estrutural (STOCK e BISWAS, 2012).

Sendo dado o início da reação, o ligante presente nas MOFs atua como um semiconductor que transfere o elétron gerado pela excitação luminosa para o nó metálico mais próximo, esse mecanismo ocorre devido a transferência de carga metal-ligante, o orbital na eletrosfera da molécula ligante fornece elétrons para as orbitais vazias ou parcialmente cheias dos orbitais-d do metal (NI e KHAN, 2021a).

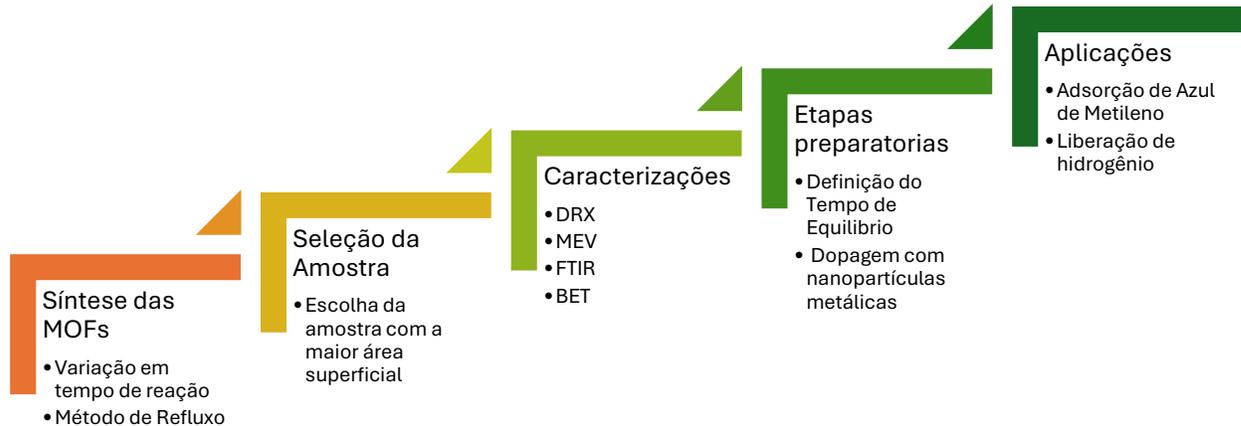
O controle da morfologia e da dispersão das partículas resultantes é outro fator decisivo para aplicações posteriores. Spokoyny et al. (2009) enfatiza a importância da morfologia para

propriedades catalíticas e eletrônicas, destacando que superfícies homogêneas e formas lamelares aumentam a acessibilidade aos sítios ativos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são descritas as etapas de síntese das MOFs baseadas em ácido gálico e cobre, realizadas sob diferentes condições experimentais. A caracterização estrutural e morfológica foi conduzida apenas para o material que apresentou maior área superficial. Em seguida, apresenta-se a dopagem dessa MOF com nanopartículas metálicas e sua aplicação na liberação de hidrogênio a partir de borohidreto de sódio. Além disso, a estrutura também foi empregada em testes de adsorção do corante azul de metileno, visando avaliar sua capacidade adsortiva. Na Figura 7 é apresentado um fluxograma explicativo das etapas seguidas neste trabalho.

**Figura 7 – Fluxograma representando as etapas do procedimento experimental**



Fonte: Próprio autor

### 4.1 Materiais e Reagentes

- Sulfato de cobre P.A 98% da marca Quimbrás;
- Ácido gálico P.A 98% da marca Dinâmica;
- N-N-Dimetilformamida (DMF) P.A 99,8% da marca Nova Cinética;
- Álcool etílico absoluto P.A (EtOH) P.A 99% da marca Êxodo Científica;
- Borohidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>) P.A 95% da marca Êxodo Científica;
- Cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O) 98% P.A da marca Êxodo Científica

## 4.2 Métodos

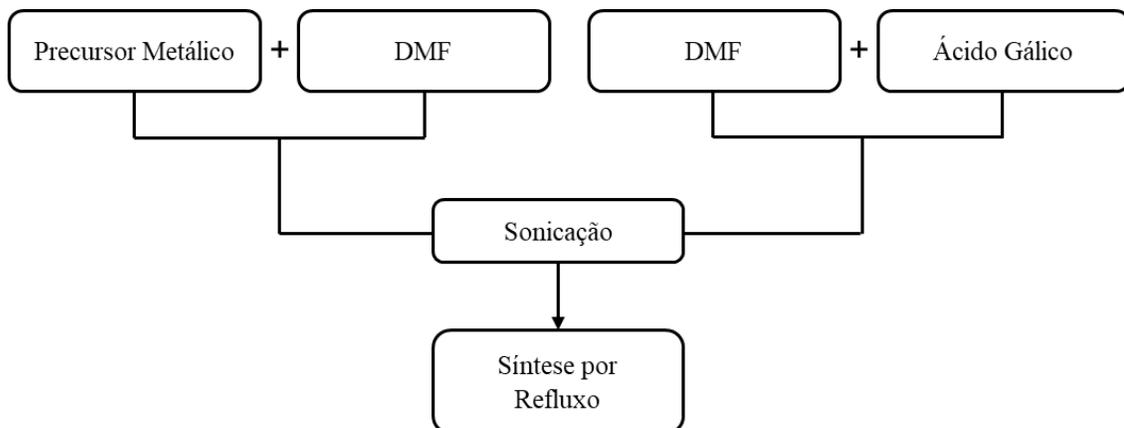
### 4.2.1 Síntese das Estruturas Metal-orgânicas

Para a síntese das estruturas metal-orgânicas de ácido gálico e cobre (CuGa-MOF), inicialmente foram solubilizados 1,00 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (4,01 mmol) em 15 mL DMF. Em outro recipiente, 1,51 g de ácido gálico (8,88 mmol) foram dissolvidos em 15 mL do mesmo solvente. Ambas as soluções foram submetidas a banho ultrassônico por aproximadamente 5 minutos, com o objetivo de assegurar sua completa solubilização. A solução resultante foi então submetida a rota de refluxo.

A solução reacional foi transferida para um balão de fundo redondo e submetida a aquecimento em banho de glicerina a 120 °C, com condensador acoplado, por um período de 24 ou 48 horas, sob agitação constante. Após o tempo de reação, a solução foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para tubos Falcon de 50 mL. O conteúdo foi centrifugado a 4500 rpm por 5 minutos, e o sobrenadante descartado. Em seguida, foram realizadas cinco etapas de lavagem com álcool etílico 70%, cada uma seguida de centrifugação por 5 minutos, visando a remoção de impurezas. O sólido obtido foi depositado em uma placa de petri e seco em estufa a 60 °C por 12 horas.

O fluxograma apresentado na Figura 8 apresenta, de forma esquemática, o processo experimental adotado.

**Figura 8 - Fluxograma síntese das MOFs**



Fonte: Próprio autor

A Tabela 1 apresenta os parâmetros utilizados nas diferentes sínteses das MOFs baseadas em íons cobre e ácido gálico, empregando o método de refluxo como rota sintética

**Tabela 1 – Parâmetros das sínteses das MOFs de Cu (II) com ácido gálico**

Síntese	Rota	Sal	Ligante	Solvente	Razão Molar	Tempo (h)	Temperatura (°C)
GaCu24-RF	Refluxo	CuSO <sub>4</sub>	Ácido Gálico	DMF	1:2	24h	120
GaCu48-RF	Refluxo	CuSO <sub>4</sub>	Ácido Gálico	DMF	1:2	48h	120

Fonte: Próprio autor

#### 4.2.2 Caracterização das Estruturas Metalorgânicas

Com o objetivo de compreender as propriedades estruturais, morfológicas e químicas dos materiais obtidos, as MOFs sintetizadas foram submetidas a diferentes técnicas de caracterização.

##### 4.2.2.1 Área Superficial

A área superficial das estruturas metal-orgânicas foi determinada por meio das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K, obtidas em um analisador de área superficial e distribuição de poros NOVA 2200e (Quantachrome Instruments). Os dados foram tratados utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo a área superficial um dos principais critérios para seleção da amostra a ser caracterizada. Previamente à análise, as amostras foram submetidas a tratamento térmico a 160 °C por 24 horas para ativação e remoção de moléculas adsorvidas nos poros.

##### 4.2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV foi utilizada para avaliar a morfologia, tamanho de partícula e a homogeneidade superficial das amostras. As micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, com detector de elétrons secundários.

#### 4.2.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

A análise foi realizada em um difratômetro Shimadzu XRD-7000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$ . As varreduras foram conduzidas na faixa de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , com passo de  $0,2^\circ$  e tempo de contagem de 2 segundos por passo.

#### 4.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

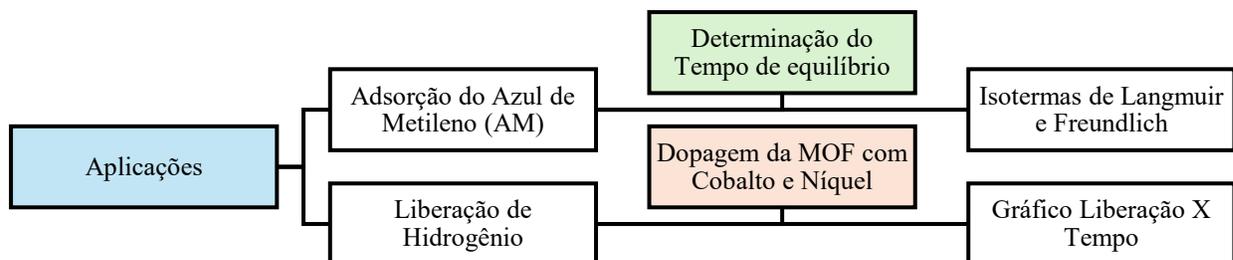
A análise de FTIR foi conduzida com o uso do equipamento IRPrestige 21 da marca Shimadzu. Essa técnica permitiu identificar os grupos funcionais presentes nas amostras e acompanhar as alterações estruturais causadas pela coordenação entre os ligantes orgânicos e os íons metálicos.

A escolha final das amostras considerou não apenas a viabilidade de formação do produto sólido, mas também seu desempenho nos ensaios BET. A área superficial foi adotada como critério comparativo inicial para selecionar a MOF mais promissora para aplicação além de caracterização estrutural e morfológica.

#### 4.2.3 Aplicação da MOF CuGa48-RF

A amostra GaCu48-RF, que apresentou a maior área superficial entre as estruturas sintetizadas, foi selecionada para as aplicações do estudo. Essa MOF foi empregada na adsorção do corante azul de metileno (AM) e, após dopagem com nanopartículas metálicas de Co, Ni e sua combinação equimolar, utilizada como catalisador na reação de hidrólise do borohidreto de sódio (NaBH $_4$ ) para produção de hidrogênio. A Figura 9 apresenta o fluxograma simplificado dessas etapas.

**Figura 9 - Diagrama as aplicações realizadas na MOF com maior área superficial**



Fonte: Próprio autor

#### 4.2.4 Adsorção do Azul de Metileno

Com o objetivo de estabelecer o tempo de equilíbrio adsortivo, a amostra GaCu48-RF foi inicialmente submetida a ensaios utilizando o corante AM. Foram retiradas alíquotas da solução em tempos de contato crescentes: 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos, mantendo-se todas as demais condições experimentais constantes. As alíquotas coletadas seguiram o mesmo procedimento de filtração e análise descrito anteriormente.

Após a definição do tempo ideal de contato, foram realizados os testes de adsorção sob condições padronizadas. Para cada ensaio, 10 mg da MOF seca foram adicionados a 20 mL de solução aquosa de AM com concentração inicial de 30 mg/L, preparada a partir da diluição de uma solução estoque de 100 mg/L. As suspensões foram mantidas sob agitação constante, à temperatura ambiente, por um período fixo de 1 hora, e posteriormente analisadas por espectrofotometria UV-Vis para determinação da concentração residual do corante em solução.

Ao final do tempo de contato, uma alíquota da suspensão foi retirada, filtrada em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) com poro de 0,45  $\mu\text{m}$  e 13 mm de diâmetro (Millipore), e o filtrado foi analisado por espectrofotometria molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). As medições foram realizadas em um espectrofotômetro modelo Cary 60 (Agilent Technologies), utilizando cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico e comprimento de onda fixado em 664 nm, correspondente à máxima absorção do AM. A concentração remanescente do corante foi determinada por interpolação a partir de curva analítica previamente construída.

Posteriormente, foram conduzidos experimentos de isoterma para a mesma amostra, utilizando diferentes concentrações iniciais de AM (40, 60, 80, 100 e 120  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), mantendo-se a massa do adsorvente constante (10 mg em 30 mL de solução). O tempo de contato foi fixado em 120 minutos, previamente estabelecido como tempo de equilíbrio. Os dados obtidos foram ajustados aos modelos de isoterma Langmuir (apresentada na Equação 1) e Freundlich (apresentada na Equação 2), por regressão linear, a fim de descrever o comportamento adsortivo da amostra. A escolha do modelo mais representativo foi baseada na comparação dos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) obtidos em cada ajuste.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} \cdot K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (1)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2)$$

Para os cálculos do  $q_e$ ,  $q_{m\acute{a}x}$ ,  $K_L$  e  $n$ , foram utilizadas as Equações 3,4,5 e 6.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

$$q_{m\acute{a}x} = \frac{1}{\text{inclinação}} \quad (4)$$

$$K_L = \frac{\text{inclinação}}{\text{intercepto}} \quad (5)$$

$$n = \frac{1}{\text{inclinação}} \quad (6)$$

Onde:

- $C_e$  = concentração de equilíbrio do adsorvato na solução ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )
- $q_e$  = quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
- $q_{m\acute{a}x}$  = capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );
- $K_L$  = constante de Langmuir relacionada à afinidade entre o adsorvato e o adsorvente ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ );
- $K_F$  = constante de Freundlich;
- $n$  = índice de heterogeneidade.

Todos os experimentos foram realizados em duplicata, e os valores reportados correspondem à média dos resultados obtidos. Os ensaios permitiram avaliar de forma comparativa a capacidade de remoção do corante, o tempo necessário para atingir o equilíbrio e os parâmetros de adsorção do material selecionado, servindo como base para as etapas subsequentes de caracterização e aplicação.

#### 4.2.5 Síntese de nanopartículas metálicas suportadas em MOFs

Para averiguar a capacidade das MOFs em atuarem como suporte para nanopartículas metálicas, foi realizada a dopagem do material com cobalto e níquel, visando à obtenção de um compósito com potencial aplicação catalítica.

Para a síntese dos catalisadores, 50 mg das MOFs secas foram inicialmente dispersos em 15 mL de água destilada em um béquer, sendo o sistema mantido sob agitação magnética por 20

minutos à temperatura ambiente (25 °C), visando à adequada dispersão do suporte. Em seguida, foi adicionado lentamente o volume correspondente a uma solução  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  (8,41 mmol/L) do sal metálico precursor  $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para dopagem com níquel,  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para cobalto, ou uma mistura equimolar de ambas as soluções para dopagem simultânea Ni/Co.

Paralelamente, foi preparada uma solução redutora contendo 100 mg de  $\text{NaBH}_4$  dissolvidos em 19 mL de água destilada. Essa solução foi adicionada ao sistema por gotejamento, mantendo-se agitação branda durante toda a adição. O sistema permaneceu sob agitação até cessar a liberação de gás hidrogênio, indicando a completa redução dos íons metálicos e formação das nanopartículas sobre a matriz da MOF.

Ao término da reação, o sistema foi transferido para tubos Falcon de 50 mL e submetido à centrifugação por 3 minutos. O sobrenadante foi descartado, seguido da adição de água destilada e nova centrifugação nas mesmas condições. Esse processo de lavagem foi repetido por três ciclos para garantir a remoção de resíduos e subprodutos. Após a última lavagem com água, adicionou-se uma pequena quantidade de álcool etílico absoluto (99,5%), com o objetivo de auxiliar na secagem. O sólido foi então transferido para placas de Petri e seco em estufa a 65 °C até a completa eliminação da umidade. Os materiais obtidos foram acondicionados em microtubos tipo Eppendorf e armazenados sob refrigeração até o momento das aplicações.

As amostras obtidas foram designadas de acordo com o tipo de dopante utilizado:

GaCu48-RF@Ni para a MOF dopada com nanopartículas de níquel;

GaCu48-RF@Co para a MOF dopada com nanopartículas de cobalto;

GaCu48-RF@Ni/Co para a MOF dopada com mistura equimolar de Ni e Co.

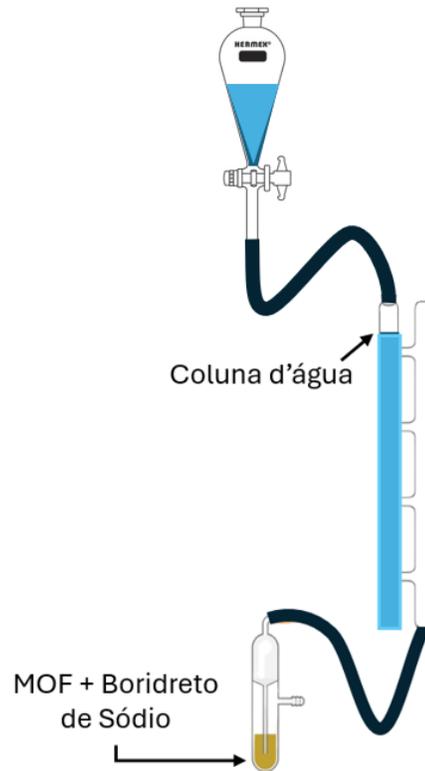
#### **4.2.6 Hidrólise de borohidreto para evolução de hidrogênio**

Para avaliar a capacidade catalítica dos materiais dopados, foram realizados ensaios de liberação de hidrogênio utilizando a amostra GaCu48-RF funcionalizada com nanopartículas metálicas de  $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$  e a mistura equimolar  $\text{Ni}^0/\text{Co}^0$  e uma amostra não dopada.

Inicialmente, 10 mg do material catalítico foram dispersos em 9 mL de água destilada com auxílio de banho ultrassônico por 3 minutos, diretamente no tubo reacional. Em seguida, a

suspensão foi conectada a um sistema fechado, composto por um tubo de Schlenk vedado e acoplado a uma bureta de 50 mL previamente preenchida com água destilada. O sistema exemplificado na Figura 10 permitiu o monitoramento do deslocamento da coluna de água, possibilitando a quantificação volumétrica do gás hidrogênio liberado.

**Figura 10 - Diagrama do sistema de liberação de hidrogênio**



Fonte: Próprio autor

Com o sistema devidamente montado e vedado, injetou-se, por meio de seringa com agulha, 35 mg de  $\text{NaBH}_4$  previamente dissolvidos em 1,3 mL de água destilada. A adição foi realizada cuidadosamente no interior do tubo Schlenk contendo a suspensão catalítica, sem interromper o sistema de vedação. A partir desse momento, iniciou-se a agitação magnética constante e a cronometragem do tempo de reação. Foram registrados os intervalos de tempo necessários para a liberação de cada mililitro de hidrogênio, com resolução temporal em segundos.

Um parâmetro usado para comparar catalisadores de hidrólise de  $\text{NaBH}_4$  é a *Hydrogen Generation Rate* (HGR), que normaliza o volume de  $\text{H}_2$  gerado pelo tempo e pela massa de catalisador. Para o cálculo da geração de HGR foi utilizada a Equação 7

$$HGR (\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}) = \frac{v(\text{mL})}{t(\text{min}) \cdot \text{mcat}(\text{g})} \quad (7)$$

Todos os experimentos foram realizados em duplicata para cada uma das condições avaliadas ( $\text{Ni}^0$ ,  $\text{Co}^0$ ,  $\text{Ni}^0/\text{Co}^0$  e amostra não dopada), assegurando a reprodutibilidade dos dados. Os resultados obtidos possibilitaram a análise comparativa entre os diferentes sistemas catalíticos quanto à eficiência de liberação de hidrogênio a partir da hidrólise do borohidreto de sódio.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Sínteses das MOFs

Verificou-se que a formação do sólido ocorreu em ambas as sínteses conduzidas, sendo o produto obtido submetido a processos de lavagem, filtração e secagem. Observa-se nas Figuras 11 e 12 que não houve diferenças visuais marcantes entre os materiais obtidos nos dois tempos de reação estudados, sendo que ambos apresentaram aspecto pulverulento e tonalidade marrom homogênea.

**Figura 11 - Amostra CuGa24-RF**



Fonte: Próprio autor

**Figura 12 - Amostra CuGa48-RF**



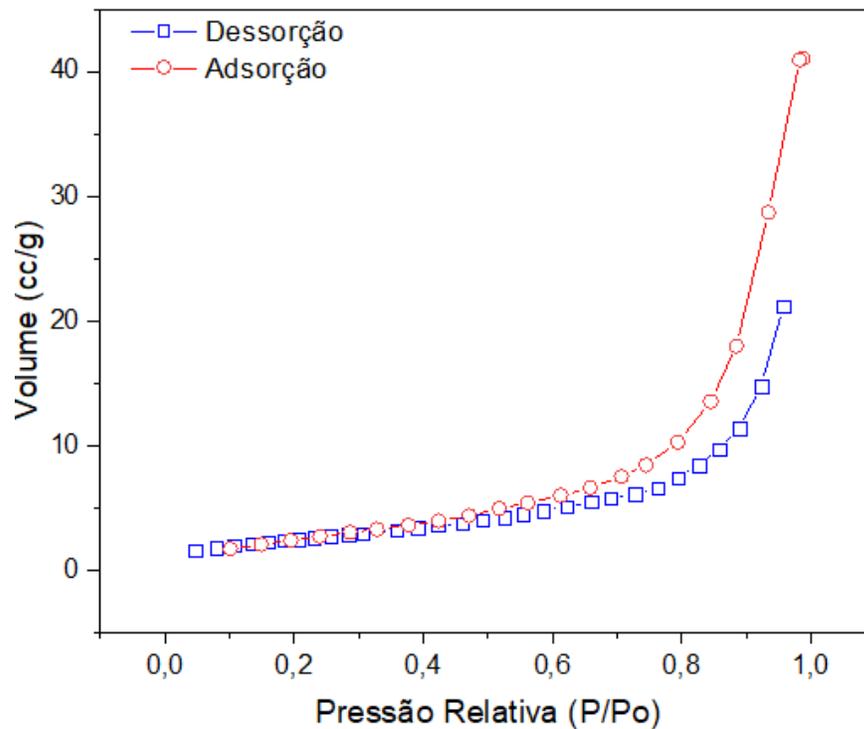
Fonte: Próprio autor

## 5.2 Análise da área superficial

A análise da área superficial específica das amostras sintetizadas foi conduzida com o objetivo de investigar a acessibilidade dos poros e o potencial de aplicação das estruturas metal-orgânicas como adsorventes e suportes catalíticos.

A Figura 13 apresenta a isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K obtida para a amostra GaCu48-RF.

**Figura 13 - Isoterma de adsorção e dessorção da amostra GaCu48-RF**



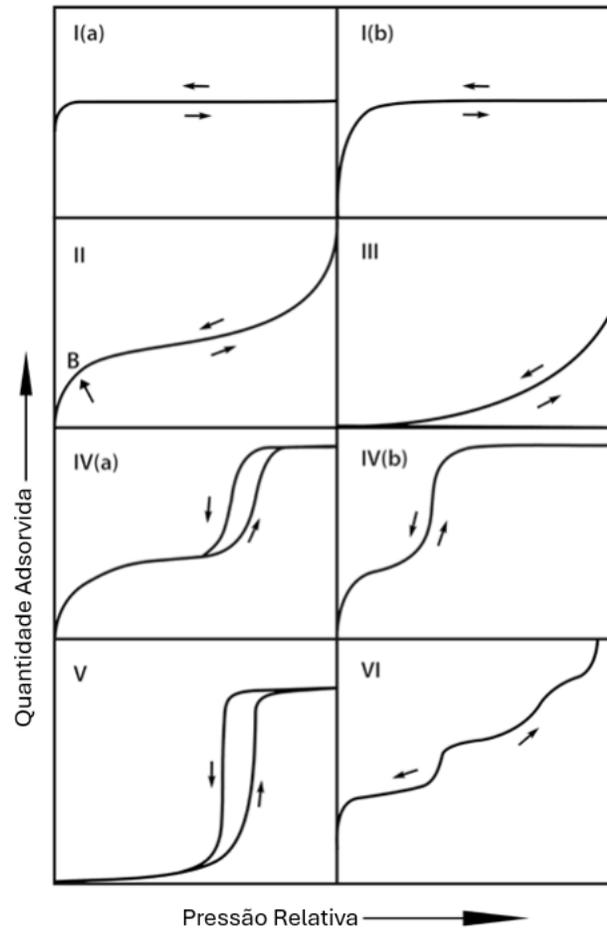
Fonte: Próprio autor

A isoterma apresentada pode ser caracterizada, conforme as recomendações da IUPAC (THOMMES et al., 2015), como isoterma reversível mista, com características de materiais mesoporosos (Tipo IV a) mas também com características de materiais macroporosos (Tipo III).

Além disso, observa-se na Figura 13 a presença de um ciclo de histerese bem definido entre os ramos de adsorção e dessorção para a mostra GaCu48-RF, o que reforça a presença de mesoporos e indica que o processo de dessorção não ocorre de maneira reversível. A forma da histerese é compatível com o tipo H3 (Figura 14), segundo a classificação da IUPAC, caracterizada por um

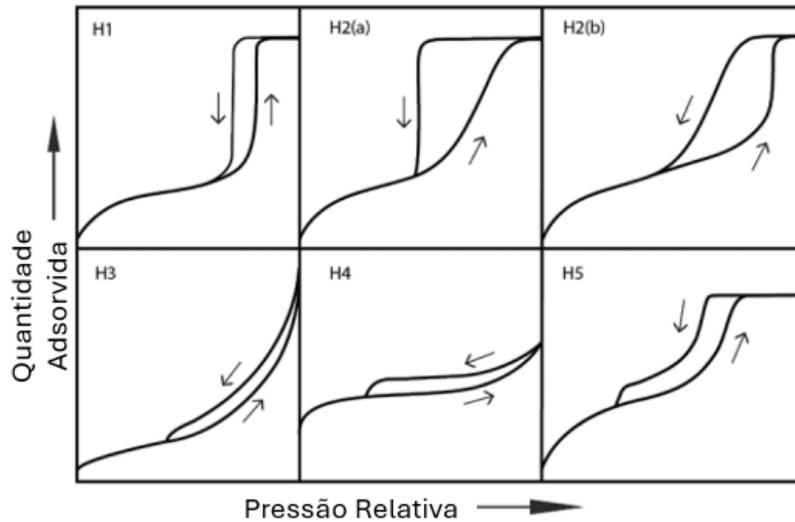
laço sem fechamento no intervalo de  $p/p_0$  próximo a 1. Esse tipo de histerese está associado a materiais cujos poros são do tipo fenda ou cavidades formadas pela sobreposição ou aglomeração de partículas lamelares. Em sistemas com esse tipo de morfologia, o preenchimento dos poros durante a adsorção ocorre de maneira contínua, mas a saída do gás durante a dessorção é limitada por efeitos geométricos ou estruturais (THOMMES et al., 2015).

**Figura 14 - Classificação das isotermas de fisissorção.**



Fonte: Adaptado de THOMMES et al., 2015.

**Figura 15 - Classificação das histereses.**



Fonte: Adaptado de THOMMES et al., 2015.

O cálculo da área superficial específica foi realizado pelo modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). A amostra GaCu48-RF apresentou valor de  $9,494 \text{ m}^2/\text{g}$  ( $\pm 5\%$ ), o que indica presença de uma superfície ativa baixa, considerando-se os padrões usuais para materiais porosos, que apresentam valores superiores a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  (AZHAR et al., 2020).

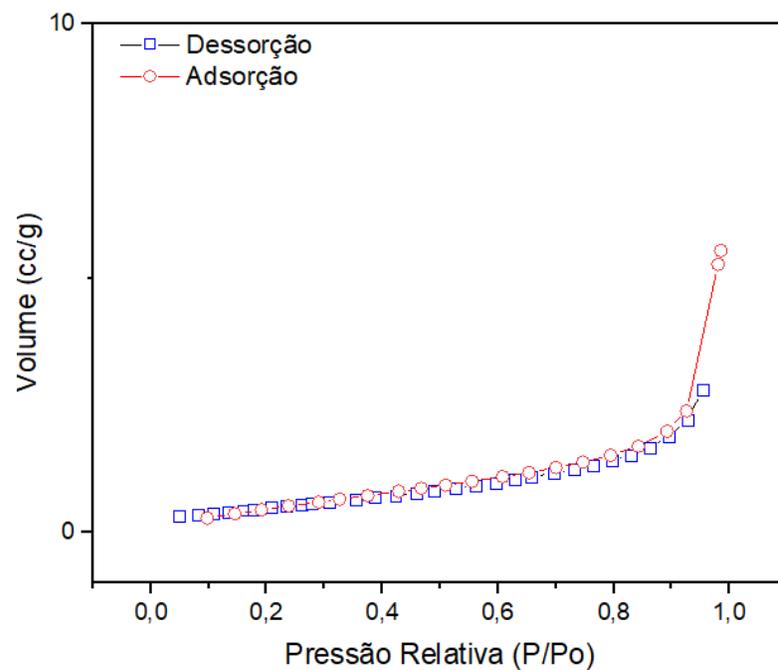
A baixa extensão da superfície acessível sugere que a adsorção ocorre predominantemente em regiões externas ou em cavidades parcialmente abertas (THOMMES et al., 2015). Contudo, esse valor também pode estar associado a limitações relacionadas ao processo de ativação do material, especialmente no que se refere à eficiência da etapa de lavagem, a presença de solventes residuais pode obstruir os canais internos da estrutura, restringindo o acesso das moléculas de  $\text{N}_2$  durante a análise.

A distribuição de poros foi analisada com base na Teoria da Densidade Funcional (DFT) com modelo de equilíbrio NLDFT considerando adsorção de nitrogênio em poros tipo fenda em materiais carbonáceos. Os resultados indicaram tamanho médio de poros com raio de  $7 \text{ nm}$ , valor que se enquadra na faixa dos mesoporos, definidos pela IUPAC como poros com diâmetro entre  $2 \text{ nm}$  e  $50 \text{ nm}$ . Esse valor reflete que a maior parte da adsorção ocorre em cavidades de diâmetro intermediário, compatíveis com a forma do laço de histerese observado (THOMMES et al., 2015).

O volume total de poros foi de  $5,438 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  magnitude condizente com a baixa área superficial BET e com o crescimento moderado do volume adsorvido ao longo da curva (THOMMES et al., 2015).

Em contraste, a amostra GaCu24-RF, sintetizada sob menor tempo de refluxo, apresentou comportamento distinto. A isoterma obtida, apresentada na Figura 16 exibe histerese pouco acentuada e volume adsorvido inferior, o que sugere estrutura com porosidade reduzida ou bloqueada. A curvatura ascendente da isoterma em altas pressões relativas, sem definição clara de platô, remete ao tipo III da classificação da IUPAC, caracterizado por fraca interação entre o adsorvato e a superfície do material (THOMMES et al., 2015). Esse tipo de isoterma é indicativo de materiais nos quais a adsorção ocorre preferencialmente por forças entre as moléculas de adsorvato, e não com a superfície do adsorvente.

**Figura 16 - Isotherma de adsorção e dessorção da amostra GaCu24-RF**



Fonte: Próprio autor

A área superficial da amostra GaCu24-RF, determinada pelo método BET, foi de apenas  $1,908 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , valor significativamente inferior ao da amostra GaCu48-RF. Essa baixa área superficial sugere que a estrutura obtida a partir do tempo de síntese reduzido apresenta baixa organização porosa ou acessibilidade limitada aos poros internos, o que pode ter sido causado pela

formação incompleta da rede coordenada. A distribuição de poros por DFT indicou raio modal de aproximadamente 6,5 nm, ainda dentro da faixa mesoporosa, porém com volume de poros total de apenas  $1,244 \times 10^{-2} \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , refletindo a baixa densidade de poros ativos (THOMMES et al., 2015).

A comparação entre as duas amostras evidencia que o tempo de síntese exerce influência significativa sobre a formação e desenvolvimento da porosidade das estruturas Cu-MOF baseadas em ácido gálico. De forma comparativa, Azhar et al. (2020) relataram a síntese da amostra CuGA 90–2.2, obtida a 90 °C, com tempo de mistura de 2 horas, a qual apresentou área superficial de  $198 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , volume de poros de  $0,426 \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e diâmetro médio de poros em torno de 8,6 nm. Esses valores refletem uma estrutura mesoporosa bem desenvolvida, atribuída às condições controladas de síntese utilizadas, evidenciando a importância de parâmetros como temperatura e tempo de reação na formação de redes porosas mais organizadas.

**Tabela 2 - Comparação entre resultados da análise da área superficial**

Síntese	Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Tamanho de poro (nm)	Isoterma	Histerese
GaCu24-RF	1,908	6,5	Tipo III	H3
GaCu48-RF	9,494	7	Tipo IV	H3

Fonte: Próprio autor

O tempo prolongado de refluxo de 48 horas favoreceu o crescimento mais completo da rede porosa e a organização dos blocos estruturais, resultando em maior área superficial, maior volume de poros e presença de histerese associada à estrutura mesoporosa. Por outro lado, a síntese com tempo reduzido levou à formação de uma estrutura menos porosa e com menor desempenho adsorptivo, justificando a seleção da amostra GaCu48-RF como candidata para as etapas posteriores de caracterização e aplicação.

Esse tipo de comportamento está em conformidade com observações feitas na literatura, que destacam a sensibilidade das MOFs às condições de síntese, como o tempo e o meio reacional, fatores que influenciam diretamente sua organização estrutural e propriedades texturais (AZHAR et al., 2020; MOUKHAKH et al., 2025).

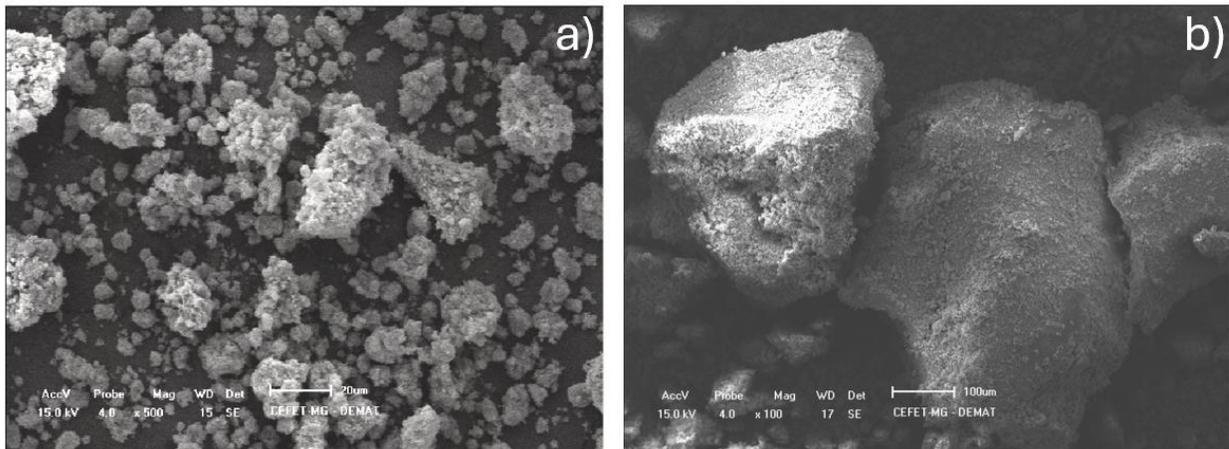
Com base nos resultados obtidos, a amostra GaCu48-RF apresentou a maior área superficial entre as estruturas sintetizadas. Diante disso, optou-se por direcionar as análises complementares, incluindo caracterizações estruturais e morfológicas (DRX, FTIR, MEV), bem como os ensaios de adsorção do corante azul de metileno e a aplicação na liberação de hidrogênio, exclusivamente para a amostra GaCu48-RF, considerada a mais promissora do conjunto avaliado.

### 5.3

### 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 17 apresenta microscopias obtidas por MEV da amostra GaCu48-RF, registrada em ampliação de 500x (a) e 100x (b).

**Figura 17 - MEV da amostra GaCu48-RF nas ampliações de (a) 500× e (b) 100×**



a) Ampliação de 500x

b) Ampliação de 100x

Fonte: Próprio autor

A observação morfológica revelou uma estrutura composta por partículas com morfologia irregular e tendência à formação de aglomerados. Na imagem (a), é possível identificar unidades

primárias micrométricas, predominantemente de geometria subesférica, com superfície rugosa e heterogênea.

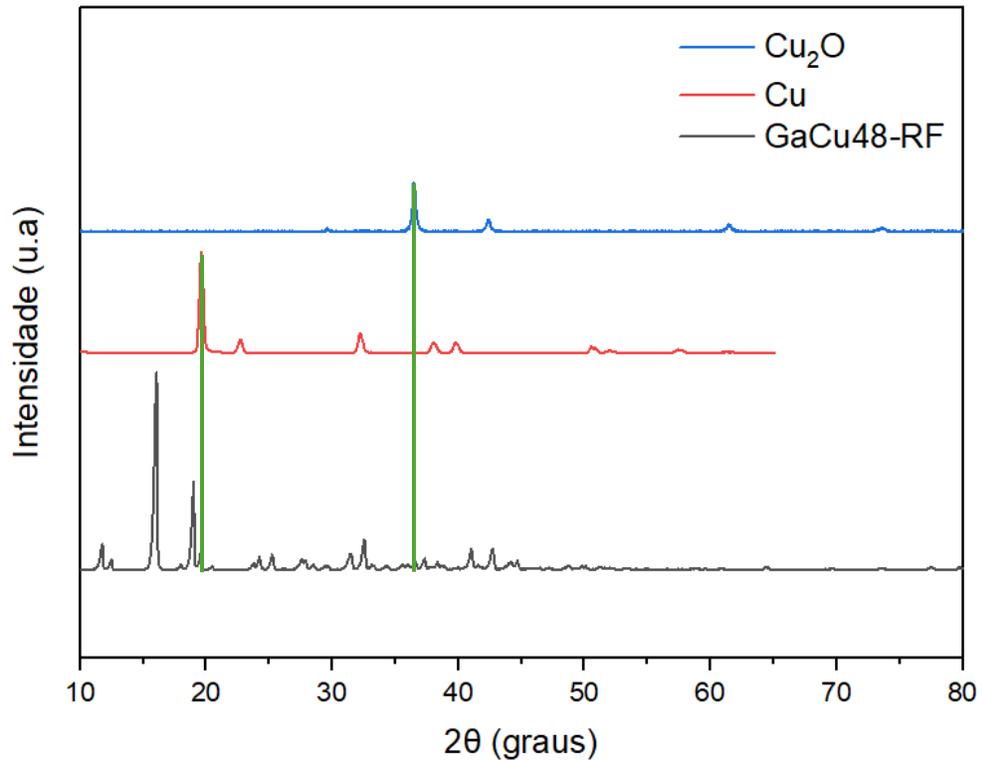
A imagem (b) revela, por sua vez, macroestruturas, formadas pela coalescência de partículas menores. A presença de contornos angulosos e superfície densa sugere compactação parcial da amostra, possivelmente decorrente de falhas nas etapas de lavagem, secagem ou ativação pós-síntese. Esse comportamento indica que, embora a estrutura coordenada tenha se formado com sucesso, parte da porosidade esperada pode ter sido comprometida por obstruções físicas ou adesão de solventes residuais.

Em contraste, as imagens apresentadas por Azhar et al. (2020), obtidas para uma Cu-MOF sintetizada com ácido gálico via método de agitação constante a 90 °C em meio aquoso, mostram cristais bem definidos, com geometria majoritariamente cúbica e distribuição homogênea. Essa distinção pode ser atribuída, em grande parte, às condições sintéticas.

## 5.5 Difração de Raios X

A análise por DRX foi empregada com o objetivo de avaliar a cristalinidade da amostra sintetizada. Na Figura 18, é apresentado o DRX obtido para a amostra GaCu48-RF, acompanhado dos padrões de referência para Cu metálico (JCPDS nº 04-0836) e Cu<sub>2</sub>O (cuprita, JCPDS nº 05-0667).

**Figura 18 - Padrões de DRX para a amostra GaCu48-RF**



Fonte: Próprio autor

A análise do padrão experimental revela um conjunto de picos localizados entre  $10^\circ$  e  $20^\circ$ , típicos de materiais altamente cristalinos com ordenamento periódico, o que sugere a formação bem-sucedida de uma MOF coordenada entre íons Cu (II) e ácido gálico. Essa distribuição difrativa de baixa angulação é frequentemente observada em MOFs contendo ligantes aromáticos policarboxílicos, como relatado por MOUKHAKH et al. (2025).

Contudo, observa-se a ausência de um pico isolado de em aproximadamente  $36,4^\circ$ , compatível com o plano da estrutura cúbica da cuprita.

Conforme demonstrado por Martí-Rujas (2020), a observação de reflexões em ângulos reduzidos em padrões obtidos por difração de pós é uma evidência da formação de uma rede periódica tridimensional com elevada ordem estrutural.

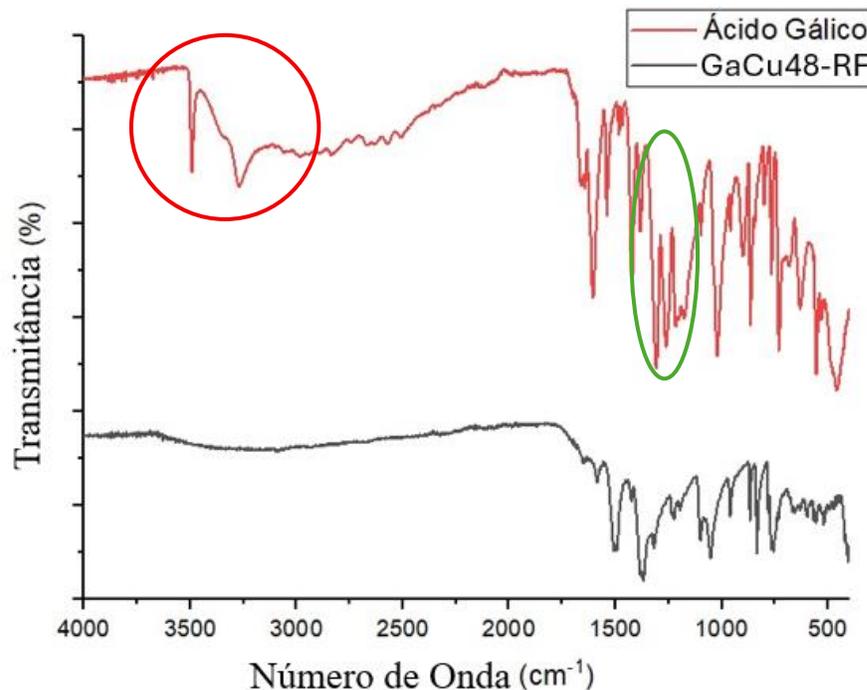
Não foram identificados picos característicos compatíveis com as fases puras de óxido de cobre ou cobre metálico. De acordo com os padrões de difração do International Centre for Diffraction Data (ICDD), os principais picos do cobre metálico estão localizados em  $2\theta \approx 43,3^\circ$ ,

50,4° e 74,1°, enquanto o CuO e o Cu<sub>2</sub>O apresentam picos característicos em regiões distintas, como  $2\theta \approx 35,5^\circ$ ,  $38,7^\circ$  e  $48,7^\circ$ . No entanto, no difratograma da MOF sintetizada, não foram observadas essas assinaturas de forma completa

## 5.6 FTIR

A Figura 19 apresenta os espectros de FTIR do ácido gálico puro e da MOFGaCu48-RF, permitindo avaliar as alterações estruturais ocorridas após o processo de coordenação entre o ligante orgânico e os centros metálicos de cobre.

**Figura 19 – FTIR GaCu48-RF**



Fonte: Próprio autor

No espectro do ácido gálico, observa-se uma banda larga entre 3250 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  (circulo vermelho), atribuída ao estiramento O–H dos grupos fenólicos presentes no ácido gálico, e uma banda intensa próxima a 1690  $\text{cm}^{-1}$ , característica do estiramento C=O do grupo carboxílico não coordenado. Ambas sofrem redução de intensidade e deslocamento no espectro da amostra, indicando o envolvimento direto desses grupos na formação de ligações coordenadas com o centro metálico (SANTOSO et al., 2021; AZHAR et al., 2020).

Além disso, a região de  $1380\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$  (circulo verde), correspondente à vibração de deformação assimétrica dos grupos carboxilato COOH apresenta alteração de forma e deslocamento, sugerindo a conversão do grupo ácido em um modo de ligação coordenado ao metal. Conforme reportado por Azhar et al. (2020), essa região é particularmente sensível à natureza da coordenação Cu–ligante em estruturas MOFs formadas a partir de ácido gálico.

## 5.7 Adsorção do Corante Azul de Metileno

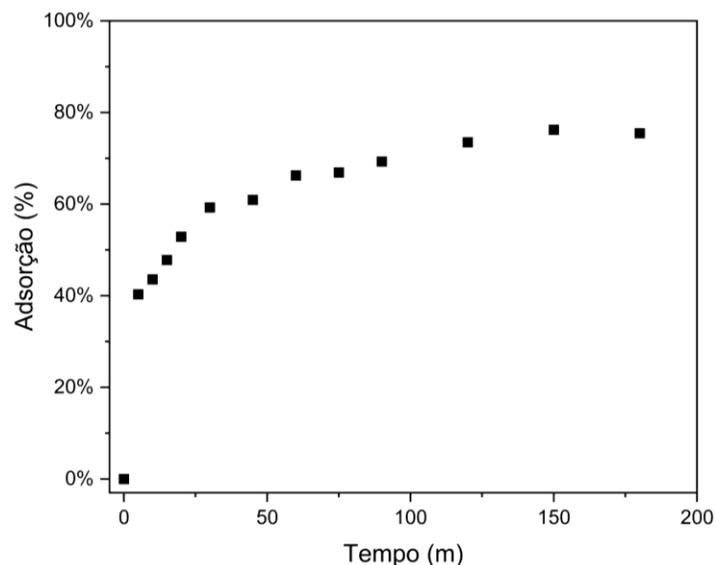
### 5.7.1 Tempo de equilíbrio

Realizou-se um estudo para determinar o tempo de equilíbrio do sistema, etapa fundamental para garantir a saturação dos sítios ativos da estrutura.

Com base nos resultados obtidos, o tempo de 120 minutos foi definido como tempo de equilíbrio e adotado como padrão para os ensaios subsequentes de adsorção em diferentes concentrações, podendo ser observado na Figura 20.

Observou-se que a remoção do corante ocorre de forma acentuada nos primeiros minutos de contato, seguida por uma desaceleração progressiva da taxa de adsorção até atingir um regime de estabilização. Esse comportamento indica que a maior parte dos sítios ativos da superfície é rapidamente ocupada, com o sistema alcançando equilíbrio após aproximadamente 120 minutos.

**Figura 20 – Tempo de equilíbrio da amostra GaCu48-RF**



Fonte: Próprio autor

### 5.7.2 Isotermas de adsorção

Com o tempo de equilíbrio definido, foram obtidas isotermas de adsorção em diferentes concentrações de azul de metileno. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de descrever o comportamento adsorptivo do sistema e estimar seus parâmetros característicos.

A Figura 21 apresenta a linearização do modelo de Langmuir, o que assume a formação de uma monocamada de adsorvato sobre uma superfície homogênea de sítios ativos equivalentes (DADA et al., 2012). Onde  $C_e$  apresenta a concentração do adsorvato e o  $q_e$  apresenta a capacidade de adsorção no equilíbrio, que foi obtida por meio da fórmula apresentada na Equação 3.

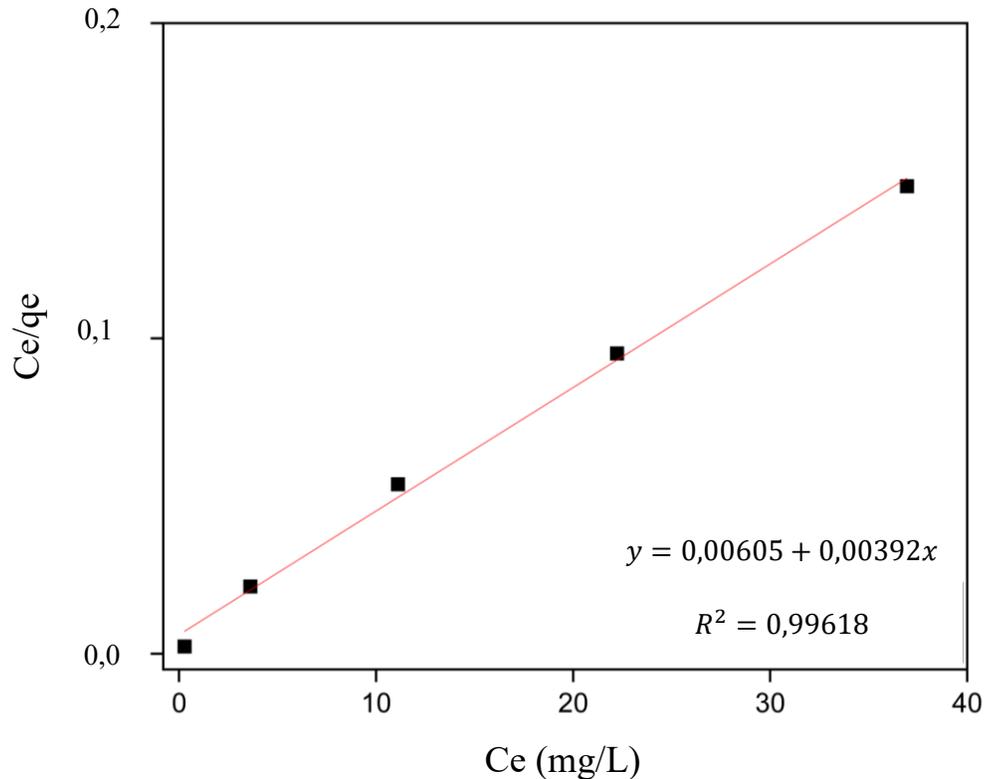
$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3)$$

Onde:

- $C_0$  é a concentração inicial do corante ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );
- $C_e$  é a concentração em equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );
- $V$  = volume da solução (L);
- $m$  = massa do adsorvente (g).

O  $C_e/q_e$  é a razão é utilizada para linearizar a equação da isoterma de Langmuir, permitindo obter os parâmetros de capacidade máxima de adsorção e a constante de Langmuir.

**Figura 21 - Isoterma de Langmuir para a adsorção do corante AM pelas MOFs.**



Fonte: Próprio autor

O ajuste resultou em coeficiente angular de 0,00392 e intercepto de 0,00605. Com base no modelo linearizado, a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\max}$ ) foi calculada a partir da relação apresentada na Equação 4.

$$q_{\max} = \frac{1}{\text{inclinação}} = \frac{1}{0,00392} = 255,10 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1} \quad (4)$$

Esse valor representa a quantidade máxima de azul de metileno que pode ser adsorvida por unidade de massa do material.

Dados obtidos por Wang et al. (2022), relataram valores de  $q_{\max}$  para diferentes estruturas baseadas em Cu-BTC, também conhecido como HKUST-1. O Cu-BTC na forma não modificada, sintetizado sem o uso de aditivos ou surfactantes, apresentou  $q_{\max}$  de 101,2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Já a amostra PV-Cu-BTC, obtida com a adição de polivinilpirrolidona (PVP) como modulador de cristalização, alcançou 169,2  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , evidenciando o efeito da modificação na melhoria da capacidade adsorviva. Também foram reportadas estruturas híbridas, como HKUST-1/GO/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /HKUST-1, com

capacidades de 105,9 e 104,0 mg·g<sup>-1</sup>, respectivamente. A comparação demonstra que a estrutura GaCu48-RF supera todas as variantes de Cu-MOFs analisadas por Wang et al. (2022), mesmo sem a utilização de surfactantes, suportes magnéticos ou outras modificações pós-sintéticas. O elevado desempenho adsorptivo observado pode ser atribuído à presença de sítios ativos acessíveis, resultantes da interação entre os íons Cu<sup>2+</sup> e os grupos funcionais do ácido gálico

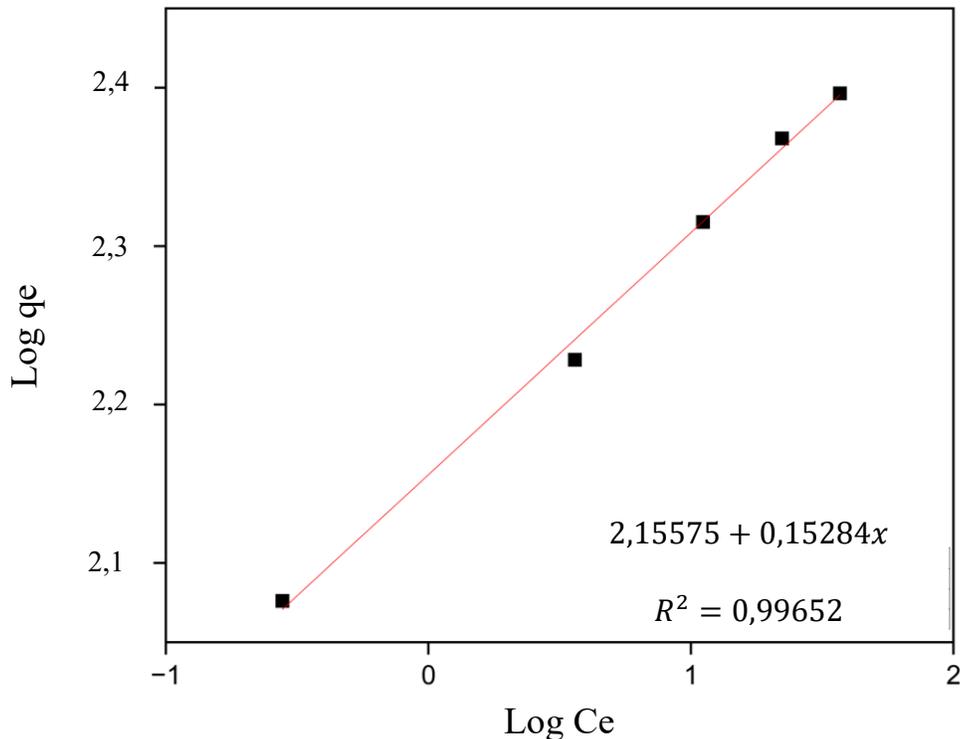
A constante de Langmuir ( $K_L$ ), foi determinada com base na razão entre os coeficientes linearizados, conforme é apresentado na Equação 5:

$$K_L = \frac{\text{inclinação}}{\text{intercepto}} = \frac{0,00392}{0,00605} = 0,649 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1} \quad (5)$$

De acordo com Dada et al. (2012), essa constante está diretamente relacionada à afinidade entre o adsorvato e os sítios ativos da superfície.

Já na Figura 22 foi mostrada a linearização do modelo de Freundlich, cuja equação empírica é utilizada para descrever a adsorção sobre superfícies heterogêneas, com múltiplas energias de ligação (DADA et al., 2012).

**Figura 22- Isoterma de Freundlich para a adsorção do corante AM pelas MOFs.**



Fonte: Próprio autor

Com base no ajuste obtido, o coeficiente angular foi de 0,15284 e o intercepto de 2,15575. O índice de heterogeneidade ( $n$ ) foi determinado na Equação 6 pela inversão do coeficiente angular:

$$n = \frac{1}{\text{inclinação}} = \frac{1}{0,15284} = 6,54 \quad (6)$$

De acordo com Dada et al. (2012), valores de  $n$  entre 1 e 10 são característicos de adsorção física favorável, e valores mais altos refletem maior seletividade por parte do adsorvente.

Wang et al. (2022) reportou para a estrutura PV-Cu-BTC os parâmetros  $n = 0,3522$  e  $R^2 = 0,9832$ , indicando adsorção cooperativa, porém com menor seletividade e intensidade adsortiva. Embora o modelo de Freundlich tenha apresentado bom ajuste estatístico para a amostra de Wang, o valor de  $n$  inferior a 1 sugere comportamento distinto em relação à amostra GaCu48-RF.

A análise dos dados experimentais de adsorção para a amostra GaCu48-RF demonstrou que os resultados obtidos se ajustaram de maneira satisfatória aos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, sugerindo uma interação adsortiva complexa. O modelo de Langmuir, baseado na suposição de uma monocamada de adsorvato sobre uma superfície homogênea com sítios equivalentes, apresentou coeficiente de determinação alto e uma capacidade máxima de adsorção de 255,10  $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ . Esse valor reflete a presença de sítios ativos bem definidos e uma boa afinidade entre o AM e a superfície da MOF.

Paralelamente, o modelo de Freundlich também demonstrou um bom ajuste, com coeficiente de determinação significativo e  $n$  de 6,54. De acordo com Dada et al. (2012), valores de  $n$  entre 1 e 10 indicam adsorção física favorável e seletiva. A aderência ao modelo de Freundlich sugere que, embora a estrutura contenha sítios de alta afinidade, como indicado pelo modelo de Langmuir, também há heterogeneidade superficial, possivelmente associada à presença de poros de diferentes tamanhos e acessibilidade variável.

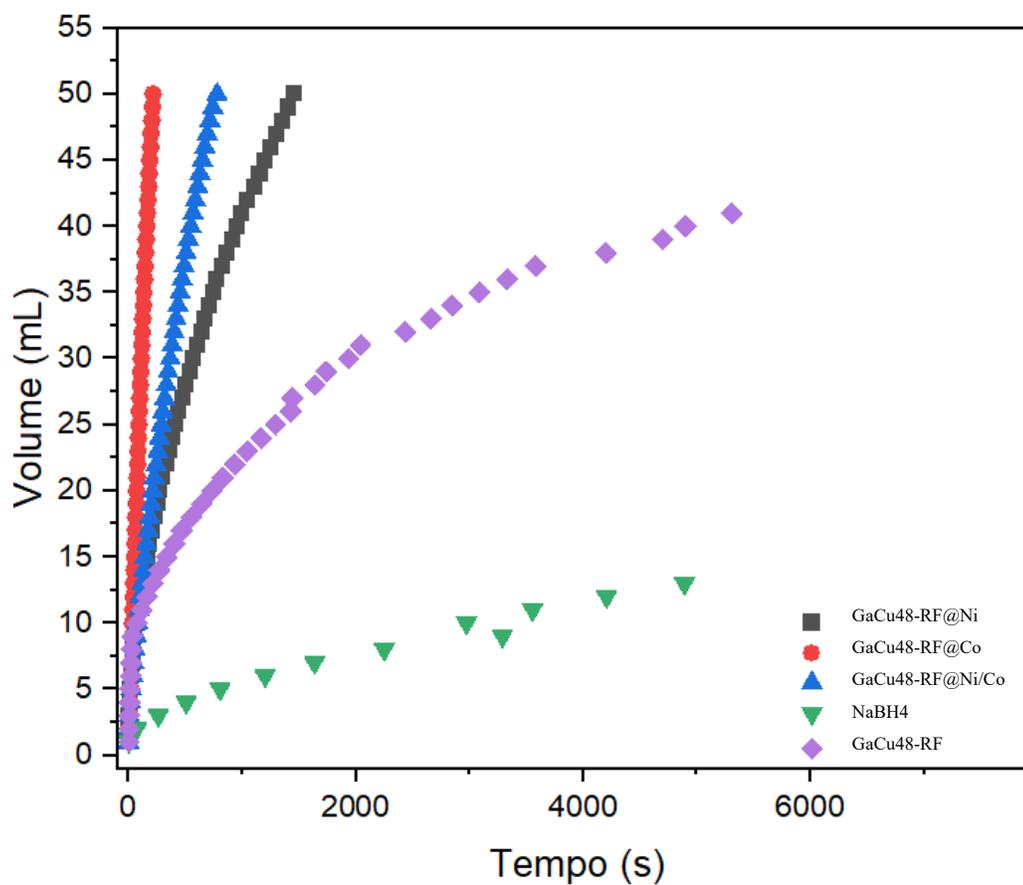
Esse comportamento pode ser compreendido considerando a morfologia observada nas análises de MEV e a natureza dos materiais obtidos. Estruturas metal-orgânicas sintetizadas via refluxo, como a GaCu48-RF, podem apresentar aglomerados de partículas com diferentes níveis de organização, o que resulta em uma superfície composta por regiões relativamente homogêneas e outras mais irregulares. Assim, o bom ajuste a ambos os modelos não indica a ocorrência simultânea dos mecanismos de adsorção previstos em Langmuir e Freundlich em um mesmo sítio,

mas sim que a superfície da MOF reúne características que se alinham parcialmente com os pressupostos de ambos os modelos.

### 5.8 Hidrólise de borohidreto para evolução de hidrogênio

Na Figura 23 é apresentado o perfil de liberação de hidrogênio em função do tempo para os diferentes catalisadores utilizados na reação de hidrólise NaBH. A curva referente à amostra não dopada também foi incluída como controle. As variações observadas entre os perfis refletem o efeito da dopagem metálica sobre a atividade catalítica do sistema, permitindo avaliar a influência de cada modificação na eficiência de liberação de gás hidrogênio.

Figura 23 - Volume deslocado na coluna de água x tempo



Fonte: Próprio autor

Os catalisadores GaCu48-RF@Co e GaCu48-RF@Ni/Co apresentaram as maiores taxas iniciais de liberação de hidrogênio, atingindo volumes superiores a 50 mL em menos de 1000 segundos, com comportamento linear nos primeiros instantes seguido de estabilização, indicando rápida saturação dos sítios catalíticos. A composição GaCu48-RF@Ni/Co mostrou desempenho elevado, embora ligeiramente inferior a amostra monometálica, sugerindo efeito sinérgico moderado na atividade catalítica.

Em contraste, a amostra base não dopada, correspondente à MOF GaCu48-RF, exibiu liberação mais lenta e maior tempo para atingir o platô, indicando menor densidade de sítios ativos disponíveis para catalisar a reação. Por fim, a curva referente ao NaBH<sub>4</sub> puro, sem catalisador, mostrou comportamento extremamente limitado, com volume total inferior a 12 mL mesmo após 6000 segundos, evidenciando a necessidade de catalisadores para promover a hidrólise eficiente do borohidreto.

Para quantificar a eficiência catalítica dos materiais na reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub>, foi utilizada a Equação 7 proposta por Hashem et al. (2023), que permite calcular a HGR em função do volume de gás deslocado, do tempo de reação e da massa do catalisador empregado.

$$HGR (mL \cdot min^{-1} g^{-1}) = \frac{v(ml)}{t(min) \cdot m_{cat}(g)} \quad (7)$$

A HGR da amostra GaCu48-RF@Co foi determinada a partir do deslocamento de 50 mL de gás em 215 segundos, utilizando 10 mg do catalisador. Com base na Equação 7, empregada por Hashem et al. (2023), a HGR calculada foi de aproximadamente 1396,65 mL·min<sup>-1</sup>·mcat<sup>-1</sup>. Esse valor demonstra que a MOF dopada apresenta atividade catalítica relevante para a reação de hidrólise do NaBH<sub>4</sub>, ainda que inferior ao desempenho reportado por estruturas como a Cu-BTC pura, que atingiu taxas superiores a 4386 mL·min<sup>-1</sup>·mcat<sup>-1</sup>. A diferença pode ser atribuída a fatores como a dispersão das nanopartículas, acessibilidade dos sítios ativos e grau de cristalinidade do suporte, além de particularidades nas condições de reação, como temperatura, concentração de reagente e eficiência da dopagem metálica. Ainda assim, os resultados obtidos reforçam o potencial da estrutura desenvolvida para aplicações em geração limpa de hidrogênio a partir de materiais porosos baseados em cobre.

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi investigada a síntese, caracterização e aplicação de MOFs de ácido gálico e cobre, com ênfase na influência no tempo de reação sobre a organização estrutural, desempenho adsorptivo e atividade catalítica dos materiais obtidos por refluxo.

A análise por isotermas de adsorção de nitrogênio revelou um perfil de isoterma reversível mista, com características do tipo IV (a), característico de materiais mesoporosos, mas também com características de materiais macroporosos (Tipo III). Apresenta também a presença de histerese do tipo H3, associado a materiais cujos poros são do tipo fenda ou cavidades formadas pela sobreposição ou aglomeração de partículas lamelares não rígidas.

A amostra GaCu48-RF apresentou área superficial específica de  $9,494 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e raio de poro modal de aproximadamente 7 nm, confirmando a mesoporosidade do material. No entanto, o valor relativamente baixo de área superficial indica que o processo de ativação dos poros pode não ter sido totalmente eficiente, sugerindo a necessidade de melhorias nas etapas de lavagem e secagem para evitar obstrução por solventes residuais.

A caracterização estrutural por DRX demonstrou a formação de uma fase cristalina com picos nos ângulos  $11,76^\circ$ ,  $16,06^\circ$  e  $19,00^\circ$ , compatíveis com a organização periódica típica de MOFs. A ausência de um pico em  $32,54^\circ$  está atribuída a uma inexistência de oxidação na amostra.

A análise espectroscópica por FTIR corroborou a formação da estrutura coordenada Cu-GA. Observou-se deslocamento e redução de bandas associadas aos grupos O-H e C=O do ácido gálico, além do surgimento de uma nova banda atribuída à vibração Cu-O. Esses achados indicam a participação direta dos grupos fenólicos e carboxílicos na complexação com  $\text{Cu}^{2+}$ .

O material sintetizado apresentou alto desempenho na remoção do azul de metileno, e se destacou pela maior capacidade adsorptiva, com valor estimado de  $255,1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ , conforme o modelo de Langmuir.

Por fim, a avaliação da atividade catalítica por meio da liberação de hidrogênio evidenciou a influência da dopagem metálica. A MOF GaCu48-RF base apresentou atividade moderada, enquanto as amostras dopadas com Co e Ni mostraram liberação acelerada de  $\text{H}_2$ , especialmente a amostra com 100% de Co, indicando alto desempenho catalítico. O uso combinado de Ni e Co

também se mostrou eficiente, embora com leve perda de desempenho, sugerindo que o efeito sinérgico entre os metais pode ser explorado de forma otimizada. Os resultados obtidos para a HGR demonstraram que a estrutura GaCu48-RF dopada com nanopartículas metálicas apresenta desempenho catalítico relevante na hidrólise do borohidreto de sódio. A HGR calculada, de aproximadamente  $1396,65 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mcat}^{-1}$ , indica que, mesmo com uma estrutura de área superficial baixa, a incorporação de metais de transição promoveu atividade significativa.

Dessa forma, conclui-se que a rota por refluxo, associada a tempo de reação prolongado, foi eficaz para a obtenção de materiais com estrutura coordenada e desempenho funcional. No entanto, recomenda-se a otimização das etapas de ativação para maximizar a área superficial e o acesso aos sítios ativos. As propriedades catalíticas promissoras, observadas nas amostras dopadas, reforçam o potencial das MOFs como plataformas versáteis para aplicações ambientais e energéticas.

## 7 REFERÊNCIAS

ANDREW LIN, K.-Y.; HSIEH, Y.-T. Copper-based metal organic framework (MOF), HKUST-1, as an efficient adsorbent to remove p-nitrophenol from water. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 223–228, 2015. DOI: 10.1016/j.jtice.2014.12.008

AZHAR, Badril; ANGKAWIJAYA, Artik Elisa; SANTOSO, Shella Permatasari; GUNARTO, Chintya; AYUCITRA, Aning; GO, Alchris Woo; TRAN-NGUYEN, Phuong Lan; ISMADJI, Suryadi; JU, Yi-Hsu. Aqueous synthesis of highly adsorptive copper–gallic acid metal–organic framework. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, art. 19212, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-75927-4.

DADA, Adewumi Oluwasogo; OL ALEKAN, Abiodun Paul; OLATUNYA, Ayomadewa Mutalubi; DADA, Olusola Olatunde. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of  $Zn^{2+}$  onto phosphoric acid modified rice husk. **IOSR Journal of Applied Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 38–45, 2012.

FURUKAWA, Hiroyasu; CORDOVA, Kyle E.; O’KEEFFE, Michael; YAGHI, Omar M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, p. 1230444, 2013. DOI: 10.1126/science.1230444.

HASHEM, Zeinab Hussein; ABDEL-RAHMAN, Laila H.; GÓMEZ-RUÍZ, Santiago; ABDELHAMID, Hani Nasser.  $NaBH_4$  hydrolysis for hydrogen generation over metal-organic frameworks (Cu-BTC). **EKB Journal Management System**, v. 8, n. 3, p. 377–383, ago. 2023.

ISMAIL, M.; BUSTAM, M. A.; YEONG, Y. F. Gallate-Based Metal–Organic Frameworks, a New Family of Hybrid Materials and Their Applications: A Review. **Crystals**, v. 10, n. 11, p. 1006, 5 nov. 2020.

JARYAL, R.; KUMAR, R.; KHULLAR, S. Mixed metal–metal organic frameworks (MM-MOFs) and their use as efficient photocatalysts for hydrogen evolution from water splitting reactions. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 464, art. 214542, 2022. DOI: 10.1016/j.ccr.2022.214542

KASKEL, Stefan. *The Chemistry of Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Characterization, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2016

KE, Fu-Sheng; LUO, Jie; ZHANG, Jie; FAN, Xiao-Yi; CHEN, Zheng; WANG, Rui-Xing; ZHOU, Jia-Geng. Thiol-functionalization of metal organic framework by a facile coordination-based post synthetic strategy and enhanced removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 36–43, 2011. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.069

LI, Jing; QIU, Ying; CHEN, Wei-Kai; WANG, Xin-Hua; LI, Ai-Dong; ZHOU, Jing; SHI, Wen-Jun; YANG, Wei. Metal-organic framework encapsulated single-atom Pt catalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 351–360, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.024

LI, Jing; QIU, Ying; CHEN, Wei-Kai; WANG, Xin-Hua; LI, Ai-Dong; ZHOU, Jing; SHI, Wen-Jun; YANG, Wei. Metal organic framework encapsulated single atom Pt catalysts for efficient photocatalytic hydrogen evolution. **Journal of Catalysis**, v. 375, p. 351–360, 2019. DOI: 10.1016/j.jcat.2019.06.024

LI, Ying; ZHANG, Jun; XU, Yao; WANG, Yao; ZHOU, Rui; ZHANG, Li; WU, Bin; LI, Qiang. Selective adsorption of metal organic framework toward methylene blue: behavior and mechanism. **ACS Omega**, v. 6, n. 49, p. 33961–33968, 2021.

LIN, Feng; ZHAO, Lei; WANG, Xiang; CHEN, Ling; ZHANG, Tao; LI, Xiu-Ting; LIU, Guang-Fei. Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis promoted by MOF-derived carbon supported cobalt catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 626, art. 127033, 2021.

LINCKE, Jan; MÜLLER, Peter; PETERS, Julia; SMOLKA, Stephan; SCHNELLER, Andreas. A novel copper-based MOF material: synthesis, characterization and adsorption studies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n. 1–2, p. 62–69, 2011.

LONG, Jeffrey R.; YAGHI, Omar M. The pervasive chemistry of metal organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1213–1214, 2009. DOI: 10.1039/B903811F

MARDIANSYAH, Dedi; KURNIAWAN, Aldin S.; WIJAYA, Hendra; RAHARJO, Andoyo; LESTARI, Witri. Effect of temperature on the oxidation of Cu nanowires and development of an easy to produce, oxidation resistant transparent conducting electrode using a PEDOT:PSS coating. **Scientific Reports**, v. 8, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-28744-9

MARQUES, Flávio C.; STUMBO, André M.; CANELA, Maria C. Estratégias e materiais utilizados em fotocatalise heterogênea para geração de hidrogênio através da fotólise da água. **Química Nova**, v. 40, n. 5, p. 561–571, 2017. DOI: 10.21577/0100-4042.20170015

MARTÍ RUJAS, Jaume; RODRÍGUEZ, Maria; FERNÁNDEZ-DÍAZ, Laura; PÉREZ OSORIO, Maria; GARCÍA GRANDA, Salvador. Structural elucidation of microcrystalline MOFs from powder X-ray diffraction. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 40, p. 13897–13916, 2020. DOI: 10.1039/D0DT02802A

MOUKHAKH, Tarik; ALHAMAD, Sami; BOUDAUD, Sahar; EL BERRY, Hicham; LAMRANI, Mohamed; BENSaid, Rabie; SAKKOUH, Abdelouahed; HAFIDI, Ouafa; SAAIDI, Abderrezak. Synthesis, structural characterization and DFT study of two copper(II) coordination polymers based on gallic acid and 1,2 bis(4 pyridyl)ethane. **Molecules**, v. 30, n. 5, p. 1218, 2025. DOI: 10.3390/molecules30051218.

NGAN, Khim S.; ONG, Swee P.; TAN, Kai L.; LEE, Jia X.; CHAN, Wei K.; LIM, Fui N.; CHUI, Sing Y.; WONG, Yen S. Adsorption of methyl orange dyes on oriented Co/Fe-MOF bimetallic organic framework in wastewater treatment. **Indonesian Journal of Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 533–540, 2023.

NI, Wei; KHAN, Amjad. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts. In: **Metal-Organic Frameworks for Chemical Reactions**. Elsevier, 2021. p. 231–270. DOI: 10.1016/B978-0-12-822099-3.00010-1

PENG, Ying; ZHAO, Xiang; ZHANG, Han; LIU, Dong; LIANG, Yanqin; LI, Zhaoyang; ZHU, Shengli; WU, Shuilin. Facile synthesis of a Cu-based metal-organic framework for efficient catalysis and adsorption applications. **Scientific Reports**, v. 10, art. 18683, 2020. DOI: 10.1038/s41598-020-75927-4

QIAN, Yu; ZHANG, Fang; PANG, Haifeng. A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: synthesis and applications. **Advanced Functional Materials**, v. 31, n. 37, p. 2104231, 2021.

RAWAT, Deepak; RAWAT, Manish; SEMALTY, Anil; SEMALTY, Meenakshi. Gallic acid-phospholipid complex: drug incorporation and physicochemical characterization. **Letters in Drug Design & Discovery**, v. 8, p. 284–291, 2011. DOI: 10.2174/157018011794578240

REHMAN, Saad ur; XU, Sheng; XU, Haifeng; TAO, Teng; LI, Yunfeng; YU, Zhenzhen; MA, Ke; XU, Wen; WANG, Jian. The role of NMR in metal organic frameworks: deep insights into dynamics, structure and mapping of functional groups. **Materials Today Advances**, v. 16, 2022. DOI: 10.1016/j.mtadv.2022.100287

SANTOSO, Shella Permatasari; WALLA, Putri Devi; SANUSI, Ahmad; HSU, Chin-Yi Chang. One-step synthesis of nitrogen-grafted copper-gallic acid for enhanced methylene blue removal. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 2021.

SILVA JUNIOR, Osvaldo; OLIVEIRA, Camila; PEREIRA, Lucas; SOUZA, Maria. Síntese, caracterização e aplicação de Ca-MOFs na remoção do azul de metileno por adsorção. **Química Nova**, v. 44, 2021.

SPOKOYNY, Alexander M.; PETROSKA, Julius; KHANSUR, Mikhail; URIBE-ROCHA, Francisco; COOMBS, Jr., D. Scott; MELLOR, David; HARROD, Jon; YOUNG, Victoria G.; LARSON, Philip. A coordination chemistry dichotomy for icosahedral carborane-based ligands. **Nature Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 359–364, 2009. DOI: 10.1038/nchem.283

STOCK, Norbert; BISWAS, Sharbada. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012

WANG, C. et al. Hydrogen Generation upon Nanocatalyzed Hydrolysis of Hydrogen-Rich Boron Derivatives: Recent Developments. v. 53, n. 10, p. 2483–2493, 9 out. 2020.

WANG, Sung-Huan; CHEN, Yi-Kun; LEE, Wen-Ti; TSAI, Meng-Yao; HUANG, Chun-Wei; SU, Chia-Hsin; CHIU, Chieh-Ling; LIU, Wei-Zhe; LIN, Yi-Cheng. Enhanced methylene blue adsorption by Cu-BTC metal-organic frameworks with engineered particle size using surfactant modulators. **Water**, v. 14, n. 12, art. 1864, 2 jun. 2022

YANG, Jie; LIU, Xia; ZHANG, Wei; SUN, Gong; WANG, Hui; LI, Peng. A gallic acid-based porous metal-organic framework with high stability for gas adsorption and separation. **Molecules**, v. 30, n. 6, p. 1218, 2023. DOI: 10.3390/molecules30061218

ZHU, Li; XU, Qiaowei. Metal-organic framework composites. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5468–5512, 2014. DOI: 10.1039/C3CS60472A

ZHU, Xue; ZHANG, Kai; YANG, Zhiyong; ZHAO, Yanyan; SUN, Yu. Progress in the design and synthesis of MOF-based materials for photocatalytic hydrogen production. **Chinese Journal of Applied Chemistry**, v. 37, n. 2, p. 253–268, 2020. DOI: 10.1007/s40242-020-0083-5