

WEMERSON DANIEL CORREIA DOS SANTOS

**Desenvolvimento de Heteroestruturas Fotoativas a Base de Imidazolatos
Zeolíticos para Degradação do Fármaco Ciprofloxacina**

WEMERSON DANIEL CORREIA DOS SANTOS

**Desenvolvimento de Heteroestruturas Fotoativas a Base de Imidazolatos
Zeolíticos para Degradação do Fármaco Ciprofloxacina**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química-PPGQuim da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara (DEQUI-UFMA)

Coorientador: Prof. Dr. Roberto Batista de Lima (DEQUI-UFMA)

São Luís – MA
2022

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Santos, Wemerson Daniel Correia dos.

Desenvolvimento de Heteroestruturas Fotoativas a Base de Imidazolatos Zeolíticos para Degradação do Fármaco Ciprofloxacina / Wemerson Daniel Correia dos Santos. - 2022.

56 p.

Coorientador(a): Roberto Batista de Lima.

Orientador(a): Ana Clécia Santos de Alcântara.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

1. Fotocatálise. 2. Heteroestruturas. 3. Magadiita. 4. Sodalita. 5. ZIF-8. I. Alcântara, Ana Clécia Santos de. II. Lima, Roberto Batista de. III. Título.

WEMERSON DANIEL CORREIA DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE HETEROESTRUTURAS FOTOATIVAS A BASE DE
IMIDIAZOLATOS ZEOLÍTICOS PARA DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO
CIPROFLOXACINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/03/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof^ª. Dr^ª. Ana Clécia Santos de Alcântara (Orientadora-UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

Prof^ª. Dr^ª. Pollyana de Aragão Trigueiro (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA-Imperatriz

Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (UFMA)
Universidade Federal do Maranhão-UFMA

AGRADECIMENTOS

À minha querida orientadora Prof.^a Ana Clécia de Alcântara pela confiança, amizade e pelas broncas dadas ao longo do mestrado. Sempre paciente em passar todo o seu conhecimento, oferecendo ajuda nos momentos mais difíceis e sendo compreensiva entendendo nossas limitações. Obrigado por ser a melhor orientadora.

A minha família. Principalmente, a minha mãe que sempre me incentivou a dar duro nos estudos e sempre apoiou minhas decisões, mesmo não sabendo o que eu estava fazendo. Saiba que sem esse apoio eu não teria conseguido continuar.

A minha namorada, Renata, pelo carinho e companheirismo durante o final dessa caminhada.

Aos meus companheiros de laboratórios Elaine Menezes, Elaine Nunes, Rebecca, Waléria e os outros membros do grupo Bionanos. Obrigado pelas conversas durante nosso momento do café.

Aos meus amigos Guto, Welton e Gabriel que me motivaram mesmo sendo desmotivados. Obrigado por esses anos de amizade.

Ao meu amigo irlandês, Jeovan, que sempre tivemos conversas motivadoras para fugir do país. Um dia eu fujo.

A família Izídio, durante esses anos todos me trataram como membro da família. A Brenda, Thales, Felipe e Bianca por estarem sempre presente quando precisei. A Dona Brota (*in memoriam*) que sempre me incentivou com suas frases de efeito poderosas.

Ao Prof. Dr. Roberto Batista de Lima pelas longas conversas e pela confiança nas minhas habilidades como pesquisador.

Ao Prof.^o Danilo Manzani e seu grupo de pesquisa LAMIV, pelo acolhimento e ajuda durante o período em que estive no IQSC-USP.

A Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos pelas análises realizadas.

Ao CNPQ pela concessão da bolsa durante esses dois anos do mestrado.

RESUMO

Atualmente muitas pesquisas são realizadas buscando alternativas para o tratamento da água. Uma alternativa promissora é através da fotocatalise, processo baseado na oxidação de espécies orgânicas através da luz na região do ultravioleta ou visível, onde a busca por materiais com boa atividade fotocatalítica é crescente. Desse modo, a utilização de estruturas do tipo imidazolatos zeolíticos, como a estrutura ZIF-8 no qual possui alta área superficial, melhor capacidade adsortiva e a presença de sítios metálicos como o Zn os quais podem fornecer interessantes propriedades fotocatalíticas. Atribuídos a materiais já utilizados na indústria e com propriedades vantajosas para o tratamento de efluentes, os ZIF-8 podem ser combinados com outras estruturas inorgânicas porosas tais como a zeólita sodalita e do silicato alcalino lamelar magadiita formando materiais heteroestruturados com propriedades melhoradas. Com base nestas premissas, foi realizada a síntese de formação *in situ* do ZIF-8 na presença dos sólidos sodalita e magadiita, formando materiais heteroestruturados. A formação do imidazolato zeolítico na presença da zeólita e do silicato lamelar foi confirmada através das reflexões do ZIF-8 nas heteroestruturas, bem como as possíveis interações entre ambas as fases inorgânicas foram evidenciadas por FTIR onde foi possível observar bandas referentes ao ligante orgânico. Através de tratamento térmico da heteroestrutura previamente formada, foi possível obter uma superfície enriquecida com ZnO proveniente da fração ZIF-8, o qual foi confirmada por DRX. Além disso, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar a morfologia característica de ambos os materiais. Tais materiais foram empregados em ensaios fotocatalíticos de degradação do fármaco Ciprofloxacina, onde foi observado que a heteroestrutura formada com ZIF-8 e sodalita apresenta um bom desempenho fotocatalítico empregando a radiação ultravioleta, apresentando 65% de fotodegradação. No entanto, foi revelado uma performance superior para aqueles materiais submetidos ao tratamento térmico e consequente formação de ZnO. O material ZnO/SOD apresentou uma taxa de degradação de aproximadamente 98% em 120 min de ensaio.

Palavra-chave: heteroestruturas, ZIF-8, magadiita, sodalita, fotocatalise.

ABSTRACT

Currently, many researchers are carried out looking for alternatives for the treatment of water. A promising alternative is through photocatalysis, a process based on the oxidation of organic species through light in the ultraviolet or visible region, where the search for materials with good photocatalytic activity is increasing. Thus, the use of zeolitic imidazolate-like structures, such as the ZIF-8 structure, becomes interesting, since it has a high surface area, good adsorptive capacity and the presence of metallic sites such as Zn, which can provide good, interesting properties. photocatalytic. Such material can combine with other porous inorganic structures such as zeolite sodalite and lamellar alkali silicate magadiite, forming heterostructured materials with improved properties compared to their separate components. Based on these premises, the present dissertation is focused on the *in situ* synthesis of ZIF-8 in the presence of sodalite and magadiite solids, forming heterostructured materials. The formation of zeolitic imidazolate in the presence of zeolite and lamellar silicate was confirmed by XRD through reflections of ZIF-8 in the heterostructures, also showing good thermal stability as indicated by TG/DTA analyses. The possible interactions between both inorganic phases were evidenced by FTIR where it was possible to observe bands referring to the organic ligand. Through heat treatment of the previously formed heterostructure, it was possible to obtain a surface enriched with ZnO from the ZIF-8 fraction, which was confirmed by XRD. Furthermore, through SEM images, it was possible to observe the characteristic morphology of both materials and analyze the average size distribution of the synthesized particles. Such materials were used in photocatalytic assays of degradation of the drug Ciprofloxacin, where it was observed that the heterostructure formed with ZIF-8 and sodalite presents a good photocatalytic performance using ultraviolet radiation, presenting 65% of photodegradation. However, a superior performance was revealed for those materials submitted to heat treatment and consequent formation of ZnO. The ZnO/SOD presenting a degradation rate of approximately 98% in 120 min of test.

Keywords: heterostructures, ZIF-8, magadiite, sodalite, zeolites, photocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do mecanismo fotocatalítico.	13
Figura 2 – Comparação entre os ângulos de ligação do Si-O-Si e do M-IM-M no: (1) ZIF e (2) zeólitas.....	16
Figura 3 - Estrutura cristalina do ZIF-95 com topologia do tipo poz e do ZIF-100 com topologia moz	16
Figura 4 - Estrutura cristalina do ZIF-8.	17
Figura 5 - Unidade estrutural para as zeólitas do tipo Sodalita, Faujasita e a zeólita A.	21
Figura 6 – Esquema estrutural da Sodalita.....	22
Figura 7 - Representação estrutural da Na-Magadiíta.....	23
Figura 8 - Difractogramas de Raio-X para as estruturas: (—) ZIF-8,(—) SOD, (—) ZIF-8/SOD. Os símbolos (•) e (*) referem-se às reflexões referentes ao ZIF-8 e a SOD, respectivamente.....	31
Figura 9 - Difractogramas de Raio-X para as estruturas: (—) ZIF-8,(—) Na-MAG, (—) ZIF-8/Na-MAG. Os símbolos (•) e (*) referem-se às reflexões referentes ao ZIF-8 e SOD, respectivamente.....	32
Figura 10 - Espectro de Infravermelho referente a (—) SOD, (—) ZIF-8 e a heteroestrutura (—) ZIF-8/SOD.....	34
Figura 11 - Espectro de Infravermelho referente a (—) Na-MAG, (—) ZIF-8 e a heteroestrutura (—) ZIF-8/Na-MAG.	35
Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o ZIF-8 (A-B), SOD (C-D), ZIF-8/SOD (E-F), Na-MAG (G-H) e ZIF-8/Na-MAG (I-J).	36
Figura 13 - Histograma da distribuição do tamanho das partículas para (A) SOD; (B) ZIF-8; (C) ZIF-8/SOD.....	37
Figura 14 - Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio para o ZIF-8, SOD, ZIF-8/SOD, Na-MAG e ZIF-8/Na-MAG.	38
Figura 15 – Análises térmicas TG/DTA realizadas em argônio para o (A) ZIF-8, e as (B) heteroestruturas ZIF-8/SOD e (C) ZIF-8/Na-MAG.	40
Figura 16 - Difractogramas de Raio-X para as estruturas refere-se a (—) ZIF-8/SOD,(—) ZnO/SOD, (—) ZIF-8/Na-MAG, (—) ZnO/Na-MAG.	42
Figura 17 - Espectros de Infravermelho paras heteroestruturas formadas com ZIF-8, SOD e Na-MAG. (—) ZIF-8/SOD; (—) ZnO/SOD; (—) ZIF-8/Na-MAG; (—) ZnO/Na-MAG	43
Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para ZnO/SOD (A-B) e ZnO/Na-MAG (C-D). Histograma para a distribuição do tamanho das partículas para o ZnO/SOD (E).....	44
Figura 19 - Comportamento fotocatalítico para a degradação de Ciprofloxacina utilizando o ZIF-8/SOD, ZnO/SOD, ZIF-8/Na-MAG e ZnO/Na-MAG.	46
Figura 20 - Comportamento fotocatalítico durante degradação de Ciprofloxacina utilizando fotocatalisador ZnO/SOD com diferentes valores de pH.	47

ÍNDICE DE SIGLAS

MOF: Metal Organic Framework

ZIF-8: Zeolitic Imidazolate Framework

SBU: Secondary Building Units

IZA: International Zeolite Association

Na-MAG: Magadiita Sódica

Rpm: rotações por minuto

UV-Vis: ultravioleta e visível

DRX: Difração de raios X

FTIR: Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

BET: Brunauer, Emmett e Teller

TG: Análise Termogravimétrica

DTA: Análise Térmica Diferencial

Sumário

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Referencial Teórico	12
1.1.1	Fotocatálise	12
1.1.2	Redes Metalorgânicas (<i>Metal organic framework, MOF</i>).....	14
1.1.3	Imidazolatos zeolíticos (<i>Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF</i>)	15
1.1.4	Zeólita do tipo Sodalita.....	20
1.1.5	Silicato Lamelar Magadiita.....	23
2	OBJETIVOS	25
2.1	Objetivo Geral	25
2.2	Objetivos Específicos.....	25
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26
3.1	Reagentes	26
3.2	Síntese do ZIF-8.....	26
3.3	Síntese da Zeólita do Tipo Sodalita	26
3.4	Síntese da Magadiita Sódica.....	27
3.5	Síntese da heteroestrutura ZIF-8/Na-Magadiita e formação do ZnO derivado do ZIF-8 27	27
3.6	Síntese da heteroestrutura ZIF-8/SOD e formação de ZnO derivado do ZIF-8	27
3.7	Caracterização dos Materiais.....	28
3.7.1	Difração de Raio-X (<i>DRX</i>).....	28
3.7.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	28
3.7.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>MEV</i>).....	28
3.7.4	Espectroscopia de Raios-X de Dispersão de Energia (<i>EDS</i>)	29
3.7.5	Análise Termogravimétrica	29
3.7.6	Adsorção e Desorção de Nitrogênio.....	29
3.8	Ponto de carga Zero - pH_{PCZ}	30
3.9	Avaliação da atividade fotocatalítica.....	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
4.1	Caracterizações Físico-químicas	31
4.1.1	Heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8 Na-MAG.....	31
4.1.2	Estrutura ZnO/SOD e ZnO/Na-MAG.....	41
4.2	Comportamento Fotocatalítico	45
5	CONCLUSÃO	48
6	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

O rápido crescimento da industrialização tornou-se uma grande preocupação em todo o mundo, pois a descarga industrial no meio ambiente vem afetando diretamente os corpos d'água, a vida selvagem e os seres humanos. O aumento da poluição nas águas deve-se ao efeito de poluentes orgânicos emergentes como formulações farmacêuticas, herbicidas, pesticidas, entre outros contaminantes. A presença desses poluentes pode desregular o ecossistema aquático, além de serem altamente prejudiciais à saúde humana (CHENG *et al.*, 2016; PUCAREVIC; STOJIC; KUZMANOVSKI, 2017; SRIKANTH *et al.*, 2017).

A presença de contaminantes emergentes na água põe em dúvida a eficiência dos processos comumente adotados para tratamento de água residuais, tanto das estações de tratamento como também a execução do controle, desde que esses contaminantes são encontrados em quantidade traços, não sendo, portanto, detectados nos tratamentos convencionais (lagoa de estabilização, reatores anaeróbicos, filtro biológico, entre outros). Outros processos podem ser utilizados para a descontaminação de substâncias tóxicas emergentes como a nanofiltração e adsorção, no entanto, tais métodos apresentam problemas importantes como os adsorventes utilizados são o carvão ativado e/ou carvões modificados com nanotubos, os quais além de apresentar um custo elevado, geralmente são descartados com o contaminante ainda adsorvido, gerando um novo ciclo de poluição (CHONG *et al.*, 2010; RANI; SHANKER, 2018; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

Uma alternativa promissora para o tratamento de águas contaminadas por poluentes emergentes é a degradação por meio de processos oxidativos avançados, tal como a fotocatalise. Neste contexto, o uso de materiais cristalinos porosos está sendo uma alternativa para o uso em fotocatalise, como por exemplo os imidazolatos zeolíticos, os quais podem apresentar propriedades singulares quando associados a outros sólidos inorgânicos, como as zeólitas e silicatos lamelares, formando novos materiais heteroestruturados com propriedades fotoativas. (CHENG *et al.*, 2016; HASHIMOTO, 2003; REDDY *et al.*, 2016).

Com base nestas premissas, neste trabalho propõe desenvolver fotocatalisadores heteroestruturados à base do imidazolato zeolítico ZIF-8 suportados na zeólita sodalita e no silicato lamelar magadiita. Além da formação da heteroestrutura, foi explorado também a influência do tratamento térmico na obtenção da espécie fotoativa ZnO nos materiais preparados, e a sua aplicação na degradação de poluente do fármaco antibiótico ciprofloxacina, por meio do processo de fotocatalise.

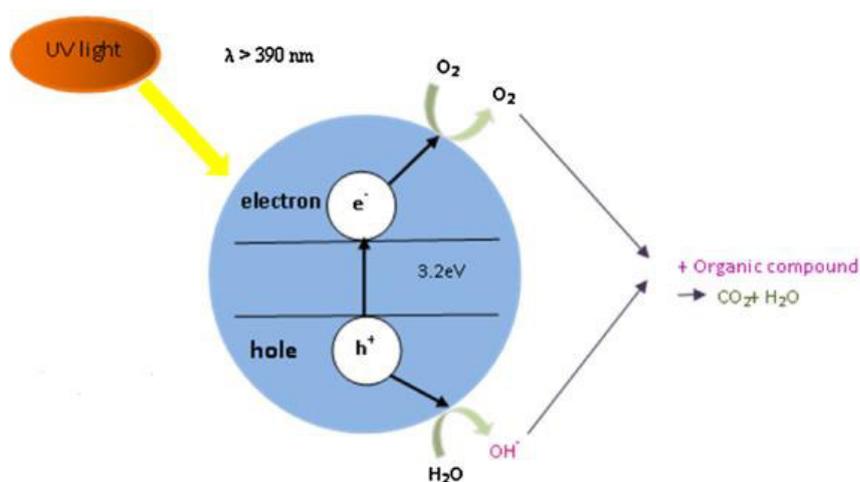
1.1 Referencial Teórico

1.1.1 Fotocatálise

A fotocatalise heterogênea é um dos vários tipos de processo oxidativo avançado onde o substrato é degradado por meio da ativação de um material semicondutor, a partir de irradiação com luz ultravioleta ou visível por determinado tempo, obtendo a mineralização completa ou parcial do substrato, após o processo de degradação gerando gás carbônico e água. No entanto, a energia de band gap do fotocatalisador, área superficial específica e tamanho dos poros - os quais são responsáveis pela adsorção e difusão com o substrato - influenciam diretamente na eficiência do fotocatalisador, e conseqüentemente no processo fotocatalítico. (BELVER *et al.*, 2018; WONG *et al.*, 2020)

O processo de degradação por fotocatalise baseia-se na absorção de fótons excitados, normalmente na faixa do espectro ultravioleta, por meio de um semicondutor. Essa excitação óptica desloca os elétrons da banda de valência para a banda de condução, formando sítios altamente oxidativos, denominados de lacunas (h^+) na banda de valência. As lacunas fotogeradas possuem alto potencial de redução, e conseqüentemente, é altamente oxidante e reativa, apresentando potenciais suficientemente positivos para gerar radicais hidroxila ($HO\cdot$) a partir de moléculas de água presentes na superfície do semicondutor, e sítios redutivos (e^-) na banda de condução. Embora há possibilidade de recombinação entre o par elétron-lacuna, seu tempo de vida médio é longo o suficiente para ocorrer a sua transferência para doadores ou aceitadores de elétron adsorvidos, desde que ocorra a transformação dos intermediários formados antes da transferência reversa do elétron, desse modo há a geração de reação redox que podem levar a degradação das espécies poluentes. (MORO; LANSARIN; BAGNARA, 2012; PICHAT, 1994; RIBEIRO *et al.*, 2015)

Figura 1 - Esquema do mecanismo fotocatalítico.



Fonte:(BETHI *et al.*, 2016)

A degradação do substrato pode ocorrer via mecanismo direto e indireto. O mecanismo direto envolve a oxidação e redução do substrato presente na superfície do fotocatalisador por meio da lacuna (h^+) e elétron (e^-), respectivamente. Já o mecanismo indireto, trata-se da oxidação e redução do substrato através da lacuna e elétron fotogerados com formação de radicais hidroxilas ($HO\cdot$) e superóxidos ($\cdot O_2^-$). Estudos realizados nos últimos anos mostraram que é possível obter altas taxas de degradação por meio da fotocatalise heterogênea em relação aos mais diversos poluentes orgânicos. (BETHI *et al.*, 2016; MELIÁN *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2019).

A utilização de nanopartículas de óxidos metálicos é amplamente estudada e aplicada na purificação da água devido à alta área superficial e as melhores propriedades fotolíticas sendo considerados melhores candidatos para esse processo. Liu *et al.* (2016) estudaram a utilização do compósito $Cu_2O/rGO-x$ para a degradação do azul de metileno e o sulfametoxazol sob luz visível. Verificando que o catalisador teve uma taxa de degradação de 50% para o sulfametoxazol em 120 min e de 100% para o azul de metileno em 40 min de experimento. Essa desempenho melhorado é atribuído as nanopartículas bem dispersas na folha do óxido de grafeno que aumenta a absorção de luz visível durante o processo de fotocatalise (LIU; WEI; LU, 2016).

Zhao *et al.* (2021) sintetizaram nanopartículas de CuO modificado com Au e testados na adsorção e fotocatalise de corantes. Indicando que as nanopartículas modificadas possuem maior atividade fotocatalítica que o CuO puro. A adição de uma pequena concentração de ouro foi capaz de aumentar as propriedades adsorptivas e fotocatalíticas do CuO (ZHAO *et al.*, 2021).

Kosera *et al.* (2017) estudaram a aplicação do ZnO imobilizados do alginato de sódio para a degradação do triclosan. O ZnO livre e o imobilizado possuíram o mesmo desempenho nos ensaios fotocatalíticos, possuindo uma taxa de degradação superior a 90% em apenas 20 min de reação. Ensaios utilizando luz solar também foram realizados mostrando um desempenho de 90% durante 90 min de reação (KOSERA *et al.*, 2017).

Por outro lado, Sansenya *et al.* (2022) investigaram a síntese do ZnO de forma hidrotérmica alterando a razão molar entre Zn^{2+}/OH^- e foram utilizados para a degradação dos corantes vermelho reativo 141 e vermelho Congo e o antibiótico ofloxacina com luz solar. Obtendo a degradação completa desses compostos em 20, 60 e 180 minutos respectivamente (SANSENYA *et al.*, 2022). Zhou *et al.*, (2019) investigaram a eficiência de nitreto de carbono modificado com L-cisteína e dicianodiamida como fotocatalisadores para remoção do antibiótico Sulfametazina (SMZ) (100 μ M) sob irradiação visível com lâmpada de Xe (300 W). Após uma hora de reação, 99,7% de SMZ foi degradada.

A utilização de fotocatalisadores semicondutores como TiO_2 , ZnO, Fe_2O_3 , CdS, e ZnS são amplamente utilizados na oxidação de poluentes orgânicos a compostos biodegradáveis ou moléculas menos tóxicas, ou mesmo a mineralização completa em CO_2 e H_2O . Mas esses semicondutores apresentam algumas desvantagens como a sua fotoestabilidade operacional. A irradiação por meio de uma fonte luminosa em meia aquático favorece a corrosão do material sólido, ocorrendo a migração dos íons metálicos para a água ocorrendo a sua dissolução completa. Com isso, há necessidade de buscar novos materiais que minimizem ou erradiquem tal problema.

1.1.2 Redes Metalorgânicas (Metal organic framework, MOF)

Com a descoberta de novos materiais porosos por Yaghi e coautores em 2004 (YAGHI, 2004), o foco dos cientistas voltou-se para uma nova classe de materiais porosos denominadas redes metalorgânicas, amplamente conhecidas como *Metal Organic Frameworks* (MOF). Estes materiais são formados a partir de íons ou *clusters* metálicos e ligantes polidentados, possuindo interação predominantemente covalente do tipo ácido/base de Lewis, com espaços vazios (poros) em sua estrutura. Também são classificados como polímeros de coordenação, devido ao crescimento em cadeia em uma, duas ou três dimensões que ocorre devido aos ligantes utilizados (HUANG *et al.*, 2020; ROWSELL; YAGHI, 2004).

Os primeiros MOFs relatados possuíam apenas um íon metálico como vértice da rede cristalina, apresentando-se instável, pois, a remoção das moléculas do solvente levava a um

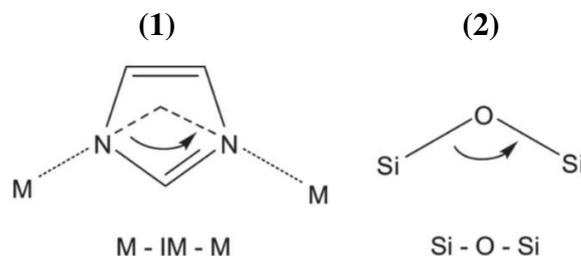
colapso da estrutura, criando inviabilidades na reutilização do material. Diante disso, foi criado os MOFs de segunda geração, onde foi utilizado o conceito de unidades de construção secundárias (SBUs) aplicado para as zeólitas. Com a utilização das SBUs, foi possível sintetizar estruturas com propriedades melhoradas como estruturas rígidas, porosidade permanente após a remoção dos solventes das suas cavidades, sem a ocorrência de um possível colapso da rede. Além desses MOFs, há também aqueles de terceira geração, sendo estas estruturas mais flexíveis, com efeito de estímulos externos, e a apresentação de uma deformação reversível da estrutura após a adsorção de moléculas de diferentes naturezas (KITAGAWA; KONDO, 1998). Os MOFs de quarta geração são apresentadas como estruturas de MOF funcionalizadas de forma pós-sintética, sem mudança topológica da mesma, apenas por meio da introdução de grupos funcionais, sendo moléculas ou íons que podem localizar-se molecularmente em sítios específicos na rede estrutural (EDDAOUDI *et al.*, 2001; FREM *et al.*, 2018; ZHOU; LONG; YAGHI, 2012).

Por possuírem característica como maior área superficial, baixa densidade e possibilidade de funcionalização de seus poros, o MOF torna-se candidatos atrativos para uma grande diversidade de aplicações avançadas (EDDAOUDI *et al.*, 2001).

1.1.3 Imidazolatos zeolíticos (Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF)

Uma subclasse dos MOFs foi explorada pela sua semelhança estrutural e química das zeólitas, conhecidas como ZIF, do acrônimo em inglês *Zeolitic Imidazolate Framework*. Geralmente a estrutura desses materiais são construídas em cadeia a partir de vários anéis ligados por nós metálicos conectados pelos ligantes imidazolatos. O tamanho dos poros é regido pelo tamanho dessas cadeias, logo, tratando-se de uma estrutura zeolítica, é moderadamente pequeno. A forma arquitetônica dessas cadeias juntamente com os ligantes orgânicos, geralmente curtos, garantem aos ZIFs estabilidade mecânica e arquitetônica, além de possuírem porosidade permanente (CHEN *et al.*, 2014a, 2006; PARK *et al.*, 2006). Uma das grandes semelhanças com as zeólitas, está na forma de ligação do ligante orgânico com o íon metálico que possui um ângulo aproximando de 145°, semelhante ao ângulo encontrado para a forma de ligação O-Si-O dos aluminossilicatos, como mostrado na Figura 2.

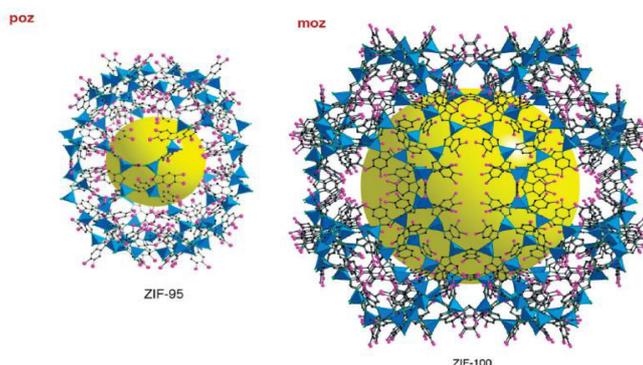
Figura 2 – Comparação entre os ângulos de ligação do Si-O-Si e do M-IM-M no: (1) ZIF e (2) zeólitas.



Fonte:(PARK *et al.*, 2006)

Atualmente há mais de 100 ZIFs conhecidas com topologias diferentes. A utilização do imidazolatos e seus derivados possibilitou a síntese de uma grande variedade desses polímeros de coordenação, em grande maioria as topologias das ZIFs são similares as das zeólitas SOD, MFI, RHO, entre outras (BANERJEE *et al.*, 2008). Há materiais sintetizados que suas topologias não são encontradas para os aluminosilicatos, como pode ser observado para o ZIF-95 e o ZIF-100 representados na Figura 3. Vários estudos foram realizados ao longo dos anos sobre novas estratégias de síntese e o estudo das propriedades desses materiais, focando especificamente na capacidade adsortiva. Além dessa propriedade, a flexibilidade estrutural do ZIF possibilita a alteração do diâmetro dos poros (CHEN *et al.*, 2014b; PHAN *et al.*, 2010).

Figura 3 - Estrutura cristalina do ZIF-95 com topologia do tipo poz e do ZIF-100 com topologia moz

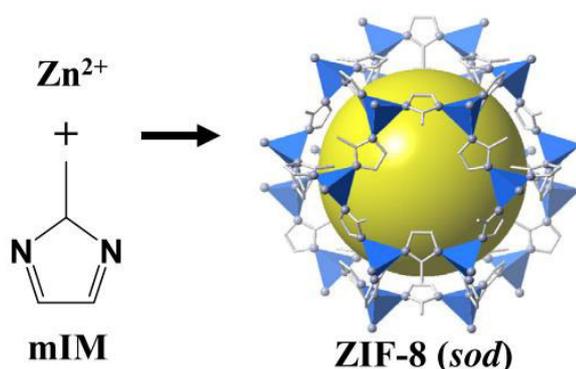


Fonte:(PHAN *et al.*, 2010)

O representante amplamente estudado dessa subclasse dos MOFs é o ZIF-8 (Figura 3). O ZIF-8 é um material composto pelo íon metálico de Zn^{2+} e o ligante orgânico 2-metilimidazol, possuindo uma topologia do tipo sodalita, SOD, com tamanho de poro de aproximadamente 11 Å, e geralmente apresenta uma estabilidade térmica até 400°C com uma área superficial de aproximadamente 1400 m²/g (HE *et al.*, 2015). Levando em consideração a

boa estabilidade térmica do ZIF-8, PARK *et al.* (2006) estudou a estabilidade desse polímero de coordenação nas temperaturas de ebulição do benzeno, metanol, água e hidróxido de sódio aquoso. O material foi adicionado nos solventes em um período de 1 a 7 dias variando-se a temperatura: temperatura ambiente, à 50 °C, e nas temperaturas de ebulição de cada solvente. Realizando um acompanhamento pelos padrões de raios-X obtidos, foi revelado que não ocorreu alterações estruturais no material, bem como impermeabilidade aos solventes orgânicos durante os 7 dias de experimento. Também, não foi observado alteração da cristalinidade estrutural quando submetido à água na temperatura de 50° C, e em solução aquosa de NaOH com concentrações de 0,1 a 8 mol L⁻¹ a 100°C (PARK *et al.*, 2006).

Figura 4 - Estrutura cristalina do ZIF-8.



Fonte: (LEE *et al.*, 2015)

A metodologia de síntese é um fator importante na obtenção do ZIF-8. Várias estratégias de síntese foram estudadas ao longo dos anos em que a variação dos parâmetros de síntese podem afetar o tamanho dos cristais. Parâmetros como: o tipo de solvente, o precursor metálico, a quantidade do ligante orgânico, temperatura e o tempo de cristalização, podem afetar a forma em ocorrerá o crescimento do cristal. Atualmente, o método mais utilizado para síntese desse material é por meio de uma mistura simples do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e do 2-metilimidazol à temperatura ambiente, empregando metanol como solvente. A utilização do nitrato de zinco como precursor dos íons Zn^{2+} favorecem um material com tamanho de partículas pequenos (141 ± 41 nm), com uma área superficial maior e uma boa atividade catalítica (SCHEJN *et al.*, 2014). O solvente atua como um agente estruturante secundário de forma a modular e orientar a formação da fase do ZIF-8. Neste caso, o metanol é o solvente comumente utilizado na síntese do ZIF-8, por ser facilmente removido e a fraca interação com

o material. A utilização do ligante orgânico em excesso garante uma taxa de nucleação alta à temperatura ambiente sem a necessidade da ativação, logo, a temperatura não é um fator determinante na síntese (CRAVILLON *et al.*, 2009, 2011).

O ZIF-8 possui uma grande variedade de aplicação, e dentre elas, sua utilização para energia sustentável e remediação ambiental. A sua alta área superficial específica e alta porosidade, confere ao ZIF-8 a capacidade de adsorver grandes moléculas que excedem o tamanho dos seus poros, sendo uma boa escolha para adsorver poluentes em águas residuais. O ZIF-8 se mostra-se eficaz para a adsorção de espécies de natureza inorgânica e orgânica. Assim, corantes como vermelho congo, laranja de metileno e rodamina B já foram amplamente utilizados para estudar a capacidade adsorptiva do ZIF-8, constatando que a sua estrutura especial e tamanho de poro uniforme podem beneficiar uma cinética de adsorção maior. Além disso, o Cr (VI) é preferencialmente adsorvido devido a seu menor tamanho, possibilitando também a redução desse metal em Cr (III) (DING *et al.*, 2017; FAN *et al.*, 2014).

Os mecanismos envolvidos no processo de adsorção são de atração eletrostática e por meio de interações empilhamento $\pi-\pi$. Os grupos funcionais presentes nas espécies orgânicas do próprio ZIF-8 e em corantes, por exemplo, beneficiam as atrações eletrostáticas devido a fácil desprotonação desses grupamentos e carregamento de prótons que ocorre no material. O ZIF-8 geralmente possui um ponto de carga zero (pH_{pzc}) em aproximadamente 9, o que indica que a pH menores que 9, há o carregamento superficial de cátions na estrutura do ZIF-8, e consequentemente, favorece uma taxa de adsorção maior. Além desse mecanismo, pode ocorrer também o empilhamento $\pi-\pi$, o que na maioria das vezes se dá entre moléculas ricas em elétrons e moléculas deficientes em elétrons, devido por exemplo, aos corantes e ZIF-8 possuírem anéis aromáticos e anel imidazólio com ligações do tipo $\pi-\pi$, respectivamente, contribuindo para melhorar a adsorção entre o corante e o adsorvente (JIANG *et al.*, 2016; SCHEJN *et al.*, 2014).

A utilização dessas propriedades de adsorção em sinergia com um agente externo como a luz, como no processo de fotocatalise heterogênea, contribuem com uma remediação eficiente da água. Estudos realizados por JING *et al.* (2014), usando o ZIF-8 como fotocatalisador para a degradação de azul de metileno sob irradiação da luz ultravioleta, relataram boa atividade fotocatalítica para a degradação do corante, o qual atribuído à geração de radicais hidroxilas gerado na água. Resultados de estudos envolvendo nanocristais de ZIF-8 para a adsorção e fotodegradação de Rodamina B associado ao cálculo de cluster por meio da teoria funcional

de densidade foi relatado por CHIN *et al.*, 2018, onde uma taxa de adsorção rápida que aumentou com a aplicação da luz foi observada, devido a presença de sítios metálicos abertos e grupos funcionais na superfície como hidrogenocarbeto (CO_3H^-), hidróxidos ($-\text{OH}$) e a amina secundária ($-\text{NH}-$) sendo responsáveis pela interação entre o ZIF e o corante.

Há a possibilidade de avançar mais nas propriedades do ZIF-8 por meio de combinação com outros materiais que podem proporcionar maior estabilidade ou funcionalidade específica que não são alcançadas com as estruturas originais. A utilização de silicatos, zeólitas e óxidos metálicos podem garantir propriedades físicas e químicas que ampliam o potencial de aplicação. As propriedades das zeólitas como alta estabilidade térmica, química e mecânica e sua natureza ácida podem garantir um material poroso eficiente com potencial de aplicação como catalisadores multifuncionais. A síntese de compósitos do ZIF-8 com zeólitas podem ocorrer de duas formas: a primeira é utilizando a zeólita pura, sem a funcionalização, e a segunda é com a funcionalização com grupos que favorecem o crescimento do MOF na superfície da zeólita. A forma direta de crescimento de MOFs na superfície da zeólita é feita sem funcionalização pela interação entre o grupo silanol Si-OH presente no suporte e o sítio metálico do MOF. A utilização de um agente modulador que realize a interação entre o ligante orgânico com a zeólita beneficia um crescimento de cristal homogêneo e bem disperso. Neste sentido, é válido mencionar a síntese de nanocristais de ZIF-8 na superfície da zeólita do tipo faujasita, sendo promovido pela funcionalização da amina na superfície dessa zeólita, garantindo uma interação mais forte entre o MOF e o aluminossilicato, além de promover um aumento do teor de MOF depositado, consequentemente aumentando as propriedades hidrofóbicas da zeólita (SUTTIPAT *et al.*, 2018).

A aplicação desses materiais é em grande parte para catálise heterogênea, sem aplicação em processos como fotocatalise (RANI; KASNERKYK; OPANASENKO, 2021). Sugere-se que o problema está na baixa atividade fotoativa de alguns MOFs, possuindo altos valores de *bandgaps* comparada aos semicondutores comumente utilizados. A solução encontrada para tal problemática, encontra-se na síntese de espécies fotoativas a partir dos próprios MOFs, como o ZIF-8, que a partir da degradação dos ligantes orgânicos há a formação do semicondutor ZnO , que é uma espécie fotoativa (LEI *et al.*, 2019).

A utilização do ZIF-8 como matriz para geração de ZnO , pode beneficiar para a síntese de um óxido poroso devido a natureza da MOF. A conversão do ZIF-8 a ZnO por meio do tratamento térmico foi estudado por DU *et al* (2013), evidenciando que o tratamento

de 500°C por 5h possuem área superficial e cristalinidade equilibrada que diretamente leva a uma boa atividade fotocatalítica. Uma grande área superficial pode fornecer mais sítios disponíveis para a reação, enquanto uma alta cristalinidade leva a menos defeitos dentro da rede, assim mais elétrons migram para a superfície gerando mais radicais hidroxila e promovendo a reação de degradação. Logo, o equilíbrio entre essas duas propriedades podem fornecer uma atividade fotocatalítica maior (DU *et al.*, 2013).

O crescimento do MOF em suportes como silicatos e zeólitas, e em seguida o tratamento térmico para a geração de óxidos metálicos pode garantir um material com maior propriedades fotocatalíticas, devido a sinergia que pode ser gerada ao integrar esses sólidos inorgânicos com o polímero de coordenação. Du *et al.*(2017) realizaram a síntese sonoquímica da heteroestrutura do ZIF-8@Zeolite A e conversão da mesma em ZnO@Zeolite A por meio do tratamento térmico em diferentes temperaturas para a remoção das espécies orgânicas referentes ao MOF. Constataram que a temperatura ideal para a conversão do ZIF-8 a ZnO sem alteração da estrutura da zeólita é a 550°C. Por meios de ensaios de fotodegradação da Rodamina B que o material tratado a 550°C capacidade fotocatalítica melhor. Há uma maior exposição de sítios mais ativos do ZnO que estão carregados na superfície da zeólita, podendo ser um dos responsáveis por esse aumento da atividade fotocatalítica. Além disso, há o efeito sinérgico, a zeólita desempenha um papel importante no processo catalítico por adsorver as moléculas do corante e prolongar o processo de contato com o catalisador.(DU *et al.*, 2017).

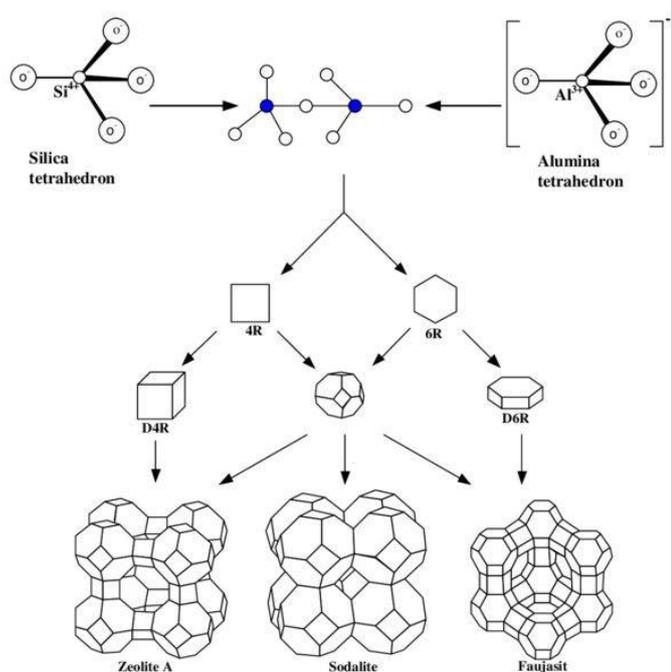
1.1.4 Zeólita do tipo Sodalita

As zeólitas são classificadas como aluminosilicatos cristalinos e hidratados que são constituídos por metais alcalino e alcalinos terrosos. A estrutura das zeólitas consiste em tetraedros de alumínio $[AlO_4]^{5-}$ e silício $[SiO_4]^{4-}$ ligados entre si através do compartilhamento de oxigênio. A substituição dos íons Si^{4+} por íons Al^{3+} leva uma estrutura com carga negativa na sua superfície, onde a presença de íons positivos na estrutura compensam essa troca isomórfica (BRECK; BRECK, 1973; PAYRA *et al.*, 2003).

De acordo com o site oficial da IZA (*International Zeolite Association*, <http://www.izaonline.org/>), até o momento existem listadas 220 topologias ou estruturas zeolíticas diferentes. As designações são baseadas na conectividade dos átomos tetraédricos usando a máxima simetria topológica, independentemente das mudanças no tamanho da

célula unitária e a simetria que possam resultar de diferenças na composição química. A Figura 5 mostra um esquema da formação estrutural das zeólitas (ILIĆ; WETTSTEIN, 2017).

Figura 5 - Unidade estrutural para as zeólitas do tipo Sodalita, Faujasita e a zeólita A.

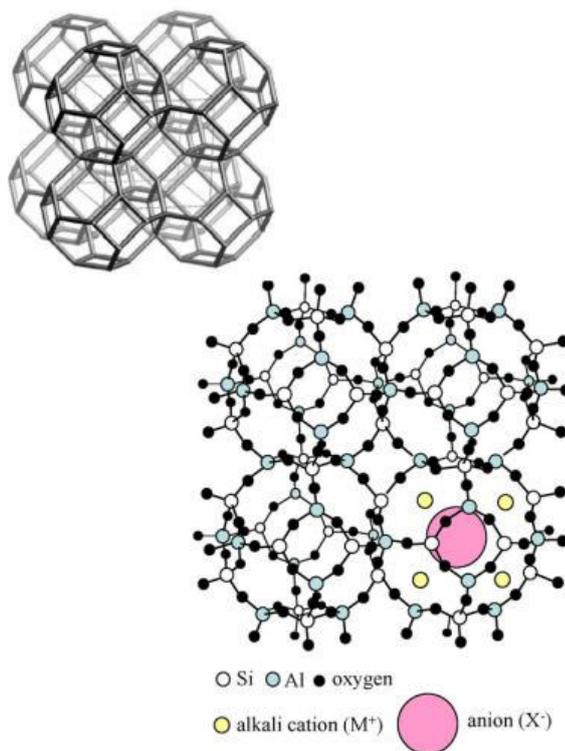


Fonte: (MASOUDIAN; SADIGHI; ABBASI, 2013)

A ampla variedade das zeólitas permite selecionar e ajustar muitas características do material como a polaridade, tamanho do poro área superficial e força de adsorção de acordo com a necessidade do material. Atualmente, a principal aplicação destes materiais é na catálise heterogênea (YILMAZ; TRUKHAN; MÜLLER, 2012).

Um dos exemplos de zeólitas está na sodalita, que é um tectoaluminosilicato cristalino contendo alto teor de alumínio com composição química $(\text{SiO}_2)_6(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{Na}_2)_4(\text{X}^-)_2$. Possui pequenas janelas distribuídas por todo cristal que podem ser constituídas por seis membros (6MR-*Member Ring*) e de 4 membros (4 MR). Logo, forma-se a caixa conhecida como sodalita (SOD), e sua estrutura é conhecida como clatrato, sendo que alguns elementos da sua composição podem ser encontrados dentro das caixas vazias. Na janela 6MR os cátions Na^+ e o ânion X^- , se encontram dentro da caixa compensando a carga. O cátion alcalino é fortemente atraído pela interação eletrostática com o sítio Al carregado negativamente na estrutura da sodalita (OGURA *et al.*, 2008; OLSON; MEIER; BAERLOCHER, 2001).

Figura 6 – Esquema estrutural da Sodalita.



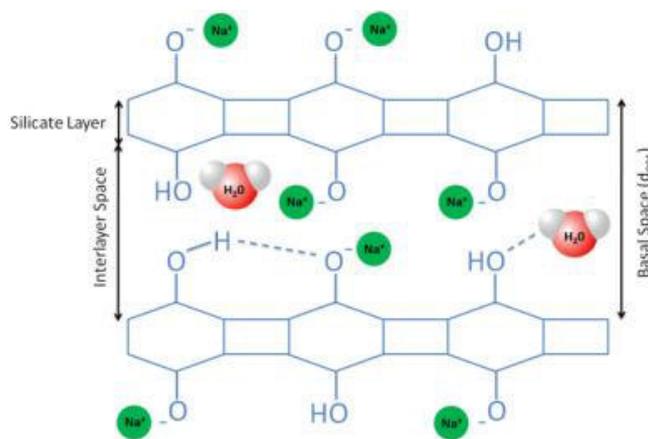
Fonte: (OGURA *et al.*, 2008)

As zeólitas têm atraído ultimamente o interesse de muitos pesquisadores para empregá-los em fotocatalise através da sua utilização como suporte, com o objetivo de melhorar a fotoeficiência dos íons metálicos de transição através do aumento da superfície dos locais ativos, e para induzir sinergismo devido à capacidade de adsorção das zeólitas. Adicionalmente, é esperado que o confinamento espacial nas cavidades das zeólitas forneça às moléculas adsorvidas restrições geométricas atrelados à estrutura zeolítica, o que pode levar a uma fotoquímica incomum das espécies que estejam ocluídas na estrutura. As superfícies das zeólitas, por outro lado, possuem grupos hidroxila ácidos que podem interagir quimicamente com as moléculas ocluídas. Além disso, as zeólitas modificadas por íons metálicos podem exibir uma interação eletrostática entre os cátions e as moléculas absorvidas (CHEN; EBERLEIN; LANGFORD, 2002; HASHIMOTO, 2003; RAMAMURTHY, 2000). Portanto, as zeólitas podem oferecer várias vantagens distintas sobre os outros suportes já estudados.

1.1.5 Silicato Lamelar Magadiíta

Os chamados filossilicatos, são silicatos constituídos por folhas tetraédricas que se superpõem um ao outro em formas de camadas, ou lamelas. Estão incluídos nesse grupo a makatita, kanemita, octossilicato, magadiíta e queníaíta que são silicatos lamelares constituídos por metais alcalinos. Esses silicatos lamelares de metais alcalinos constituem uma classe de material formado por tetraedros de silício $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ligados entre si e formando estruturas bidimensionais, e em seu espaço interlamelar encontra-se cátions hidratados que compensam a carga da camada (ALMOND; HARRIS; FRANKLIN, 1997; LAGALY; BENEKE; WEISS, 1975; SPRUNG *et al.*, 1990).

Figura 7 - Representação estrutural da Na-Magadiíta.



Fonte:(MOKHTAR *et al.*, 2020b)

Neste grupo inclui a magadiíta $[\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, representado na Figura 7, a qual possui camadas bidimensionais tetraédricas de silicatos de forma coordenada com espessura de 1,12 nm, separados por um espaço intercamadas com distância 0,44 nm, no interior das suas lamelas contém íon oxigênio que são compensados por íons sódio entre essas camadas. A estrutura desse material gera propriedades como sorção da água interlamelar, assim como moléculas orgânicas polares, troca catiônica de sódio intercamada, reação de intercalação e organização de espécies convidadas e transformação em ácidos silícicos cristalinos estratificados por troca de prótons. Esta última propriedade fornece uma variedade de aplicação como adsorvente, catalisadores, trocadores de cátions, peneiras moleculares, materiais luminescentes e meios de separação (DOUSTKHAH; IDE, 2020; MOKHTAR *et al.*, 2020a; MOURA *et al.*, 2011).

Nos últimos anos, a magadiíta se revelou como um suporte eficaz para melhorar as propriedades dos materiais semicondutores, tais como ZnO ou CuO, apresentando uma

melhora nas propriedades fotoativas das nanopartículas, as quais foram alteradas pelo suporte de magadiita (CHEN *et al.*, 2014c). Neste sentido, é relevante mencionar o recente estudo de um novo material heteroestruturado fotoativo a base de hidróxido duplo lamelar e o silicato alcalino magadiíta para a degradação de corantes têxteis em de águas contaminadas com por meio da fotocatalise, abrindo uma nova perspectiva para o desenvolvimento e aplicação de novos materiais de baixo custo e alta performance para a remediação de águas contaminadas (FERNANDES JÚNIOR *et al.*, 2021).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver fotocatalisadores heteroestruturados a base de ZIF-8 empregando a zeólita sodalita e o silicato lamelar magadiita como suporte com vistas à aplicação na degradação de poluentes orgânicos emergentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar o imidazolato zeolítico ZIF-8, estrutura zeolítica do tipo sodalita (SOD) e silicato lamelar sódico (Na-MAG);
- Preparar materiais heteroestruturados do tipo ZIF8/SOD e ZIF-8/Na-MAG;
- Explorar a obtenção de ZnO suportados em SOD e Na-MAG através do tratamento térmico da fração ZIF nas heteroestrutura;
- Caracterizar os materiais sintetizados por meio de técnicas analíticas e físico-químicas adequadas;
- Avaliar as propriedades fotoativas dos materiais sintetizados na degradação do fármaco ciprofloxacina por meio de processo fotocatalítico.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Reagentes

Os materiais empregados na realização deste trabalho foram: água destilada e água deionizada obtida pelo sistema Direct-Q®, Merck Millipore (condutividade $\leq 0,18 \mu\text{S cm}^{-1}$). A Tabela abaixo reúne os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho.

Tabela 1 - Reagentes empregados para a realização do trabalho

Reagentes	Marca
Nitrato de Zinco (>96,0%)	Dinâmica
Nitrato de Alumínio (>98,0%)	Dinâmica
Dióxido de Silício Anidro (>99,8%)	Sigma-Aldrich
Cloreto de Potássio (>99,5%)	Isifar
Ciprofloxacina (> 98,0%)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio (>99,0%)	Merck
Cloreto de Sódio (>99,0%)	Dinâmica
Cloreto de Magnésio (99,0%)	Dinâmica
Álcool Metílico P.A.(100%)	Merck
2-Metilimidazol (99%)	Sigma-Aldrich

3.2 Síntese do ZIF-8

Os materiais do tipo ZIF-8 foram sintetizados em temperatura ambiente. Para o ZIF-8, foi utilizado 0,595 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em 20mL de metanol e 1,642 g de 2-metilimidazol dissolvido em 20mL de metanol com base na metodologia de Schejn e colaboradores (SCHEJN *et al.*, 2014). As soluções estavam sob agitação constante utilizando o agitador magnético da Fisotam modelo 752A por 10 min, em seguida a solução do sal de zinco é vertida na solução na solução do ligante orgânico. O sistema foi mantido em agitação durante 24 horas. A mistura obtida foi centrifugada por meio da centrífuga a 9000 rpm por 12 minutos, recuperando o sólido precipitado, o qual foi lavado com metanol e seco a 70°C por 24 horas.

3.3 Síntese da Zeólita do Tipo Sodalita

As zeólitas do tipo sodalita foi sintetizada utilizando o método hidrotermal. Foram necessárias duas soluções (1) contendo o sal de sódio, hidróxido de sódio e a sílica hidratada, e a outra (2) contendo hidróxido de sódio e hidróxido de alumínio. As soluções foram preparadas sob agitação constante a temperatura de 90°C. A solução 2 foi vertida na solução 1

sob agitação rápida sendo mantida durante 5 minutos. A etapa seguinte foi a etapa de cristalização, que consiste em adicionar o material obtido em autoclave que foi aquecido a 90°C durante 24 horas. Após a etapa de cristalização o material obtido foi filtrado com água deionizada e seco a 110°C por 24 horas.

3.4 Síntese da Magadiita Sódica

O silicato lamelar Na-magadiita (MAG), com fórmula molecular $\text{Na}_{14}\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot (5-10)\text{H}_2\text{O}$, foi preparada por síntese hidrotérmica com base na metodologia utilizada por Fernandes-Junior e colaboradores (FERNANDES-JUNIOR *et al.*, 2021), onde 12,0 g de SiO_2 (sílica fumante) foi suspensa em 60,0 ml de uma solução 1M NaOH. Tal suspensão foi homogeneizada e colocada em autoclaves revestidas por Teflon, vedadas e levadas para estufa para posterior reação hidrotérmica a 150°C por 48 h. Após esse período, o sólido obtido com pH entre 9 e 9,5 foi lavado com água deionizada para remoção do excesso de NaOH e posterior secagem a temperatura ambiente.

3.5 Síntese da heteroestrutura ZIF-8/Na-Magadiita e formação do ZnO derivado do ZIF-8

Para a síntese da heteroestrutura ZIF-8/Na-Magadiita utilizou a formação *in situ* do ZIF-8 em uma proporção em massa de 1:1. A metodologia da síntese foi baseada no trabalho de Zornoza e colaboradores (ZORNOZA *et al.*, 2011) com algumas modificações. A síntese ocorreu com o preparo de soluções alcólicas de 2-metilimidazol, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Adicionou-se a solução do ligante orgânico o silicato lamelar de forma direta, deixando sob agitação no agitador magnético Fisotam modelo 752A por 20 min. Após os 20 min, a solução do sal de zinco foi adicionada ao sistema para a formação do polímero de coordenação na estrutura da Na-MAG. Após o processo de formação da heteroestrutura, o material obtido foi centrifugado a 9000 rpm por 12 min na centrífuga Sigma 2-16P.

Para a formação do ZnO na estrutura da Na-MAG, o material obtido anteriormente foi calcinado à 500°C por 5 horas, sendo denominado de ZnO/Na-MAG. Seguindo a metodologia utilizada por Du e colaboradores (DU *et al.*, 2017).

3.6 Síntese da heteroestrutura ZIF-8/SOD e formação de ZnO derivado do ZIF-8

Para a síntese da heteroestrutura ZIF-8/SOD, utilizou método análogo ao descrito anteriormente para a heteroestrutura ZIF-8/Na-Magadiita. Neste caso, foram preparadas soluções alcólicas do 2-metilimidazol e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A sodalita foi adicionada a solução de 2-metilimidazol, mantendo a agitação no agitador magnético Fisotam modelo 752A por

mais 20 min. Em seguida, ao sistema foi adicionado à solução do sal de zinco, mantendo a agitação constante por 24 h. Após o processo de formação da heteroestrutura, o material obtido foi centrifugado a 9000 rpm por 12 min na centrífuga Sigma 2-16P, e lavado três vezes com metanol.

Para a formação do ZnO derivado do ZIF-8 na estrutura da zeólitas, o material foi calcinado na mufla à 500°C durante 5 horas, sendo denominado de ZnO/SOD.

3.7 Caracterização dos Materiais

3.7.1 Difração de Raio-X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram realizados a partir dos materiais em forma de pó em um equipamento da marca Bruker modelo D8 Advance equipado com tubo de radiação $K\alpha$ do Cu; comprimento de onda (λ) em 1,5416 Å; tensão de 40 kV; corrente de 40 mA e intervalo de 5°- 60° (0,05°/passo com 0,3 s/passos).

O tamanho médio do cristalito foi obtido através da Equação de Debye-Scherrer (eq. 1)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{Eq. (1)}$$

Onde D é dimensão do cristal perpendicular ao plano hkl de difração; β é largura à meia altura do pico de difração em radianos; θ é ângulo de Bragg expresso em radianos; K é constante de proporcionalidade que está relacionada ao formato da partícula (de modo geral, assume-se $K=0,9$, quando não se conhece o formato da partícula); λ : comprimento de onda da radiação empregada em nanômetro (nm).

3.7.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho (IV) foram registrados por um espectrômetro IRFT da Shimadzu, modelo IRPretige-21, com todas as amostras analisadas em pastilhas de KBr nos seguintes parâmetros: faixa de trabalho de 4000 a 400 cm^{-1} ; número de varreduras igual a 40 e resolução de 4 cm^{-1} .

3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (model 7060), operando com feixe de

elétrons de 15kV, corrente de 2,82A e I probe de 200pA. As amostras foram recobertas com 6nm de ouro em um metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC, Liechtenstein) e mantidas em dessecador até o momento de análise. Condições de metalização: pressão na câmara = $2,00 \times 10^{-2}$ mbar; corrente = 60mA; taxa de deposição 0,60nm/s).

3.7.4 Espectroscopia de Raios-X de Dispersão de Energia (EDS)

As análises de Espectroscopia de Raios-X de Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (CAQI/IQSC/USP) em um equipamento EDX LINK ANALYTICAL, (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), de resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm² quadrado, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440 (Cambridge, England). Utilizou-se padrão de Co para calibração, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, dead time de 30 %, corrente de 2,82 A e I probe de 2,5 nA. A área da amostra analisada foi de 320 x 320 µm.

3.7.5 Análise Termogravimétrica

Com o intuito de avaliar a estabilidade térmica do MOF sintetizado e a presença de moléculas hóspedes no material foi realizada análise termogravimétrica (TGA/DTG) no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Maranhão (IFMA) em um equipamento NETZSCH STA 449C utilizando gás argônio com fluxo de 120 mL/min (20mL/min da válvula 2 a 100 ml/min da válvula protetiva). Utilizando 10 mg das amostras a uma taxa de aquecimento de 10K/min com variação de aquecimento de 20°C a 1000°C. As curvas resultantes foram analisadas pelo software Proteus®, com incerteza estimada em $\pm 2^\circ\text{C}$. O equipamento foi previamente calibrado com RbNO₃, KClO₄, CsCl, K₂CrO₄ e BaCO₃.

3.7.6 Adsorção e Desorção de Nitrogênio

Análise de adsorção/dessorção de nitrogênio foi realizada no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Maranhão (IFMA), em um equipamento Quantachrome a -196°C. Utilizado para determinação do da área superficial específica (método Brunauer, Emmett e Teller - BET), distribuição do tamanho de poros (método Barrett, Joyner e Halenda – BJH) e o volume total dos poros dos materiais sintetizados. (300-500g) das amostras foram previamente desgaseificadas sob vácuo por 4 horas em 100°C.

3.8 Ponto de carga Zero - pH_{PCZ}

O ponto de carga zero foi determinado utilizando-se 5 mg dos fotocatalisador foram adicionados em 25 mL de KCl 0,1 mol.L⁻¹ com valores de pH fixados de 2 a 11, sob agitação magnética durante 24 horas, com posterior medição do pH após as 24 h. A variação do pH inicial e final (ΔpH) foi avaliada em relação ao pH inicial utilizando-se pH-metro da Hanna Instruments modelo HI-2002. O ponto de carga zero (pH_{pzc}) para os materiais sintetizados, foi determinado usando o ponto de interseção da curva obtida experimentalmente após relacionar a variação de pH de ($\Delta pH = pH_i - pH_f$).

3.9 Avaliação da atividade fotocatalítica

Para avaliar a degradação fotocatalítica da ciprofloxacina utilizou-se um reator de 130 mL sob agitação magnética a 25°C ± 0,5 °C. A fonte de radiação ultravioleta foi uma lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W (10,00 ± 0,2 $\mu W cm^2$) sem bulbo, com distância de 15 cm do reator emitindo radiação em 354 nm. Para cada experimento, 125 mL da solução de ciprofloxacina (10 mg.L⁻¹) na presença de 20 mg do fotocatalisador permaneceu 60 minutos no escuro para atingir o equilíbrio de adsorção e na sequência foi incidida pela lâmpada durante 120 minutos. Alíquotas de 3,0 mL foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, centrifugadas a 4000 rpm durante 7 minutos usando a centrífuga Sigma 2-16P. Posteriormente foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (PHOX modelo UV 12), no comprimento de onda de 274 nm como monitoramento da degradação de ciprofloxacina.

O estudo do efeito do pH foi realizado utilizando soluções de 0,1 mol.L⁻¹ de HCl e NaOH, a aferição do pH foi realizado utilizando o pH-metro da Hanna Instruments modelo HI-2002.

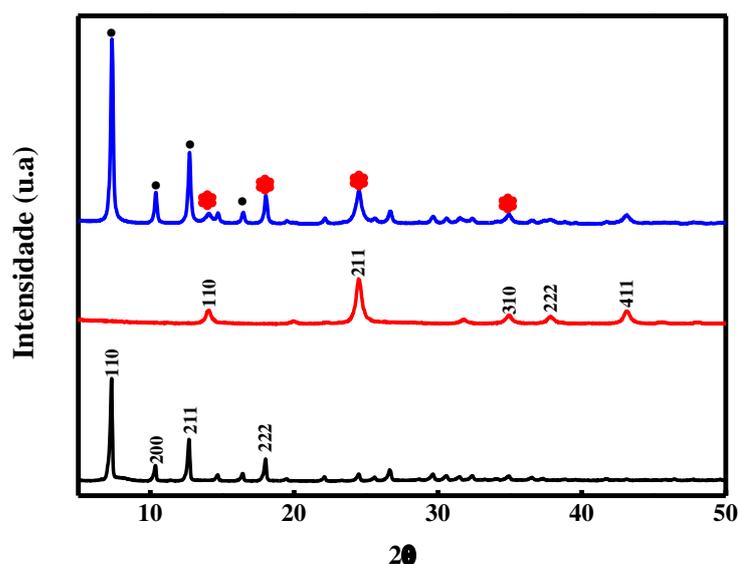
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterizações Físico-químicas

4.1.1 Heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8 Na-MAG

O presente trabalho propõe a síntese de heteroestruturas do ZIF-8 na presença da zeólita sodalita (SOD) e do silicato lamelar sódico magadiita (Na-MAG) utilizando o método de co-precipitação *in situ*, adicionando a zeólita ou o silicato lamelar de forma direta na solução precursora do MOF antes de ocorrer a cristalização do material, permitindo a impregnação do ligante orgânico nos materiais suportes. A análise de DRX possibilita explorar a natureza cristalina dos materiais preparados. Os difratogramas referentes ao ZIF-8, SOD e para a heteroestrutura ZIF-8/SOD são apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Difratogramas de Raio-X para as estruturas: (—) ZIF-8, (—) SOD, (—) ZIF-8/SOD. Os símbolos (•) e (*) referem-se às reflexões referentes ao ZIF-8 e a SOD, respectivamente.

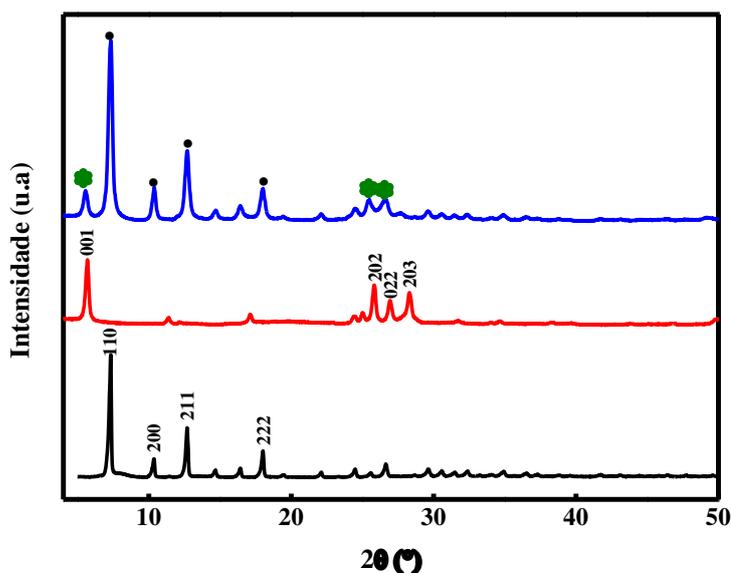


Observa-se para o ZIF-8 reflexões de alta intensidade em 7,30°; 10,32°; 12,70° e 18° de 2θ os quais são referentes aos planos (110), (002), (211) e (222), respectivamente. (FALAMARZI; AKBARZADEH; GHOLAMI, 2019). Para a SOD, são observadas reflexões características em 14,10°; 24,47°; 31,79°; 34,87°; 37,88° e 43,13° de 2θ, associados aos planos (110), (211), (210), (311), (222) e (411) respectivamente (BAERLOCHER *et al.*, 1996). Por outro lado, a formação do ZIF-8 na presença da SOD na heteroestrutura ZIF-8/SOD é sugerida pela presença das reflexões típicas do ZIF-8 referente aos planos (110),

(200), (211), (222). Cabe destacar que o material ZIF-8/SOD apresentou picos bem definidos, sugerindo a boa formação do imidazolato zeolítico na presença estrutura da SOD.

Por outro lado, na Figura 9, o difratograma da Na-MAG apresenta um conjunto de picos em 5,5°, 26°, 27°, 28° de 2θ correspondentes as reflexões do plano (001), (202), (022) e (203), respectivamente (MOURA *et al.*, 2011), as quais indicam a formação do sólido alcalino lamelar. De forma análoga ao observado para a heteroestrutura a base de SOD (Figura 7), na heteroestrutura ZIF-8/Na-MAG (Figura 9), é possível evidenciar picos bem definidos característicos do polímero de coordenação ZIF-8. Em ambos os casos, são evidenciados picos bem definidos, sugerindo o bom crescimento e cristalização de heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG.

Figura 9 - Difratogramas de Raio-X para as estruturas: (—) ZIF-8, (—) Na-MAG, (—) ZIF-8/Na-MAG. Os símbolos (•) e (*) referem-se às reflexões referentes ao ZIF-8 e SOD, respectivamente.



Determinou-se o tamanho médio do cristalito de cada amostra utilizando a equação de Debye-Scherrer. O tamanho médio do cristalito pode variar devido a variação do solvente usado, assim como os precursores para a formação do cristal dos ZIFs. De acordo com a Tabela 2, revelar que o ZIF-8 apresenta um tamanho médio de cristalito de 60 nm. No entanto, ao cristalizar-se na presença da SOD e Na-MAG parece favorecer a uma diminuição dos cristalitos das heteroestruturas finais, apresentando um tamanho médio de 52 e 34 nm respectivamente. Este resultado pode ser atribuído a menor disponibilidade de ligantes orgânicos, já que há a possibilidade de interação entre os ligantes e os suportes inorgânicos.

Tabela 2 - Tamanho médio dos cristalitos das estruturas do ZIF-8, e das heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG calculados a partir da Equação de Debye-Scherrer.

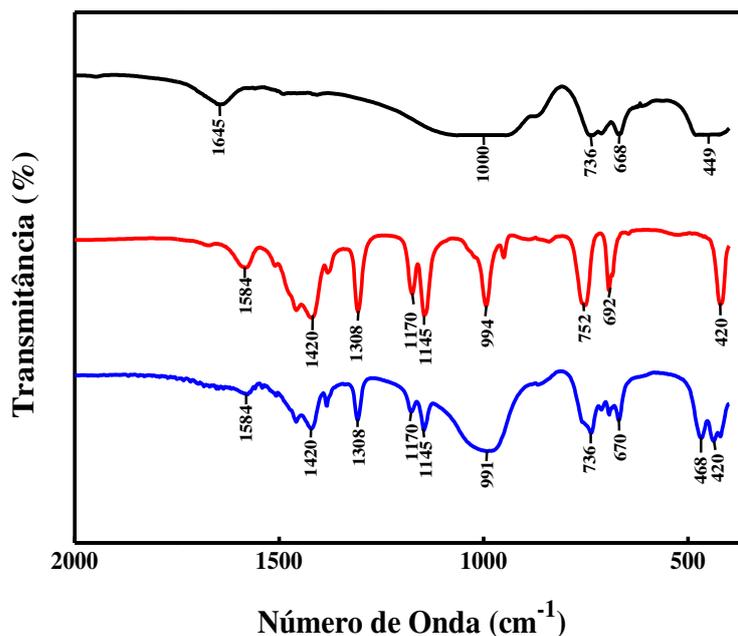
Tamanho das Partículas (nm)	
ZIF-8	60
ZIF-8/SOD	52
ZIF-8/Na-MAG	34

Para acrescentar mais informações sobre as estruturas do ZIF, Na-MAG e SOD, bem como das heteroestruturas formadas a partir de tais materiais foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho com varredura de 4000 a 400 cm^{-1} os quais são representados na Figura 10 e 11. O espectro de FTIR do ZIF-8 (Figura 10) é possível apreciar bandas relacionadas ao alongamento C-H aromático dos anéis imidazol em 3134 cm^{-1} e alongamento alifático C-H nos grupos metil em 2929 cm^{-1} . A banda em 1584 cm^{-1} está associada ao alongamento C=N, enquanto a banda em 1422 cm^{-1} corresponde a todo alongamento do anel, enquanto as bandas de 1170 cm^{-1} e 1146 cm^{-1} são atribuídas ao alongamento C-N no plano do anel imidazólico. O modo de curvatura no plano do anel imidazol e o modo de curvatura aromático de sp^2 C-H são atribuídos as bandas em 1308 cm^{-1} , 995 cm^{-1} e 754 cm^{-1} . Da mesma forma, em 684 cm^{-1} é atribuído a curvatura fora do plano do anel do 2-metilimidazol. A banda em 420 cm^{-1} é referente ao alongamento M-N, o que sugere a coordenação entre o íon do metal e o ligantes orgânicos (CHANG *et al.*, 2020; CHIN *et al.*, 2018).

Por outro lado, o espectro registrado para a SOD revela bandas típicas de zeólitas evidenciando uma forte banda referente ao alongamento do grupo silanol (Si-OH) em 3467 cm^{-1} proveniente a defeitos de conectividade comuns à zeólitas. A banda em 1645 cm^{-1} é atribuída a deformação angular da água. Já a banda em 1000 cm^{-1} é atribuída ao alongamento assimétrico do tetraedro Si-O-Si e ao tetraedro Al-O-Al, e as bandas em 736-670 cm^{-1} são correspondentes ao alongamento simétrico atribuídos a esses mesmos grupos. A intensa banda em 468 cm^{-1} refere-se a flexão da ligação Al-O ou Si-O, atribuídas a estrutura AlO_4 ou SiO_4 (BARNES; ADDAI-MENSAH; GERSON, 1999; CHEN *et al.*, 2021). Para a heteroestrutura ZIF-8/SOD são observadas bandas referentes a ambas as estruturas ZIF-8 e SOD. Neste caso, é evidenciado a presença da banda de absorção característica da SOD em 3466 e 991 cm^{-1} o qual podem ser atribuídas ao alongamento assimétrico do tetraedro Si-O-Si e ao tetraedro Al-O-Al, respectivamente. Além de sinais em 736 e 670 cm^{-1} também atribuídos à zeólita. Bandas referentes características do ZIF-8 também são observadas, principalmente aquelas associadas ao ligante 2-metilimidazol como em 1584 cm^{-1} atribuída ao alongamento C=N,

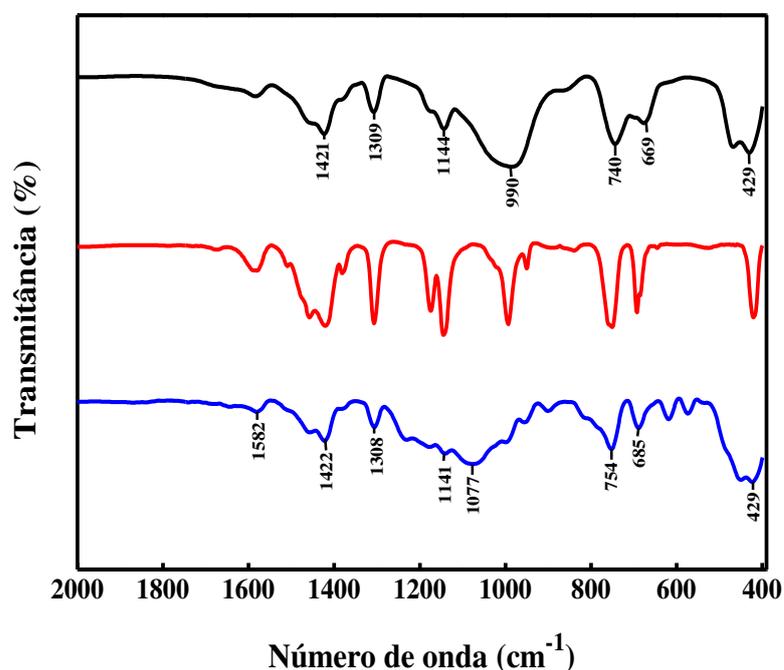
1420 cm^{-1} atribuído ao alongamento do anel imidazólico, 1308 cm^{-1} atribuído ao modo de curvatura C-H do anel, 1145 cm^{-1} e 1170 cm^{-1} atribuídos ao alongamento C-N no plano do anel e por último o 420 cm^{-1} referente a ligação Zn-N. Estes resultados confirmam a formação da heterojunção observada nos resultados do DRX.

Figura 10 - Espectro de Infravermelho referente a (—) SOD, (—) ZIF-8 e a heteroestrutura (—) ZIF-8/SOD.



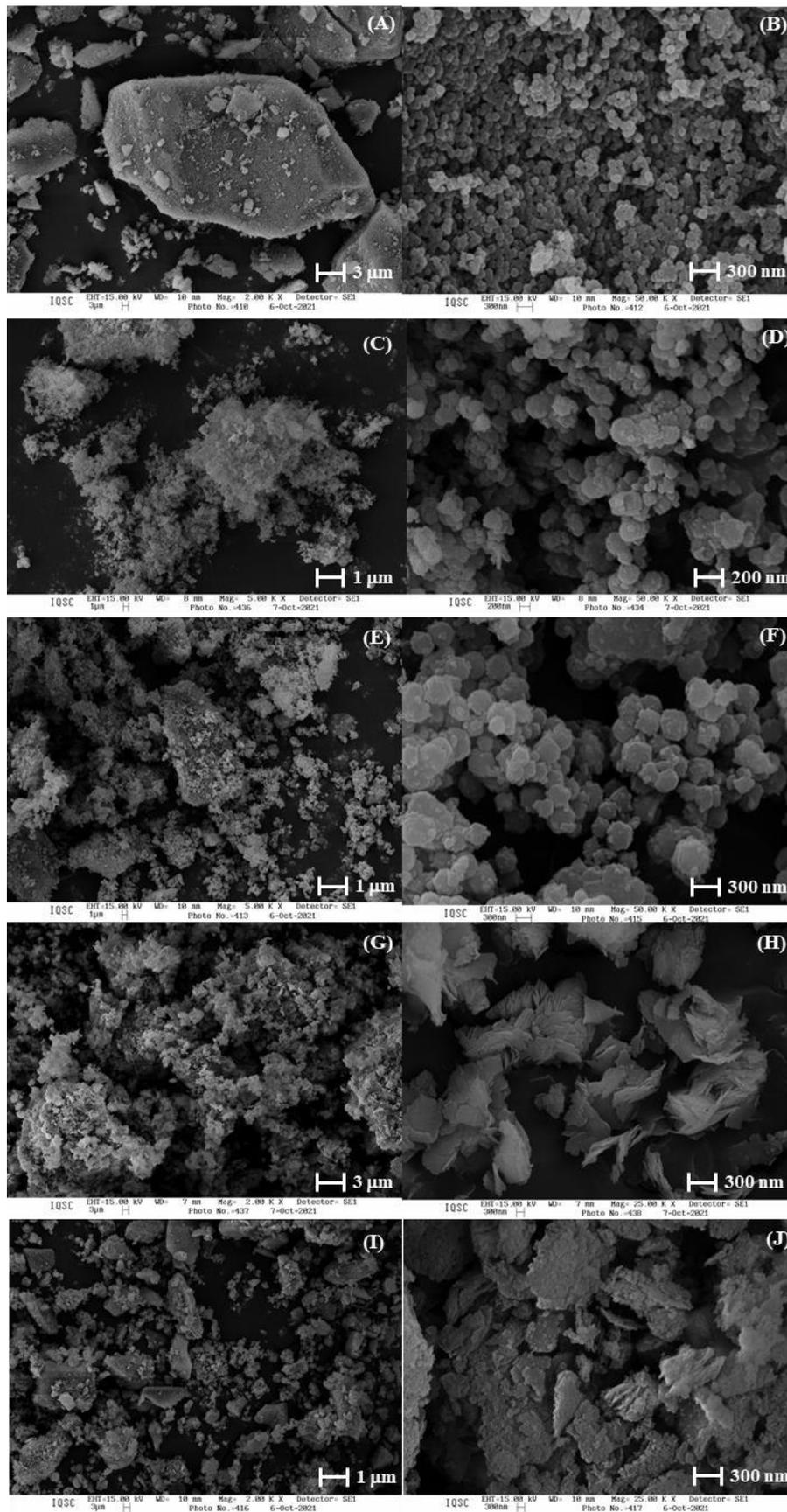
Na Figura 11 é apresentado os espectros referentes as estruturas de Na-MAG e os materiais com síntese *in situ* do ZIF-8 na presença da Na-MAG. Para o silicato lamelar, observa-se uma forte banda em 3454 cm^{-1} atribuída presença de grupos O-H na superfície da MAG. A banda em 1144 cm^{-1} refere-se ao alongamento assimétrico do Si-O-Si, enquanto o alongamento simétrico do grupo Si-O⁻ é observado em 940 cm^{-1} . As bandas correspondentes ao alongamento do grupo Si-O-Si presentes na estrutura lamela da magadiita são observadas no intervalo entre 669 a 429 cm^{-1} (GE *et al.*, 2019). O espectro do material heteroestruturado mostrou-se muito parecido ao espectro de ZIF-8 puro, onde é possível identificar as bandas principais atribuídas ao ligante 2-metilimidazol, de forma análoga ao observado à heteroestrutura a base de SOD (Figura 8). No entanto, ainda que as bandas na região entre 1170-800 cm^{-1} associadas ao ZIF-8 se sobrepõem com as bandas associadas a vibração Si-O⁻ da magadiita, apresentando-se apenas uma única banda larga centrada em 1077 cm^{-1} , uma possível interação entre estes grupos da MAG e ZIF-8 não pode ser descartada.

Figura 11 - Espectro de Infravermelho referente a (—) Na-MAG, (—) ZIF-8 e a heteroestrutura (—) ZIF-8/Na-MAG.



A morfologia dos materiais sintetizados foi revelada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), as quais são apresentados na Figura 12. A morfologia para o ZIF-8 e para as zeólitas são do tipo sodalita e apresentam forma octaédrica. Sendo materiais isomorfos de acordo com o reportado na literatura (AWADALLAH-F *et al.*, 2019; ZHANG; TAN; SONG, 2020). O crescimento dos cristais para o ZIF-8 (Figura 12 a e b) foi de forma homogênea, com dispersão das partículas de forma uniforme, sugerindo a formação de partículas pequenas devido a razão $m\text{Im}/\text{Zn}^{2+}$ ser pequena, estando de acordo com o relatado em outros estudos (DEMIR *et al.*, 2014; PANNERI *et al.*, 2017; WEBER *et al.*, 2020). Para a sodalita (Figura 12 c e d), observa-se a ocorrência de crescimento dos cristais de forma homogênea e aglomeradas no formato de um “novelo de lã”, característico para esse material (PAZ; ANGÉLICA; NEVES, 2010). No entanto, para a heteroestrutura ZIF-8-SOD (Figura 12 e e f), é notável a distribuição irregular do tamanho das partículas, com as morfologias características de ambos os materiais, ZIF-8 e SOD. Além disso, a formação do aglomerado das partículas se assemelha a “novelos de lã envoltos de grãos”. De acordo com análise de DRX, pode-se atribuir as maiores partículas à fração ZIF-8, enquanto as partículas menores são atribuídas às zeólitas.

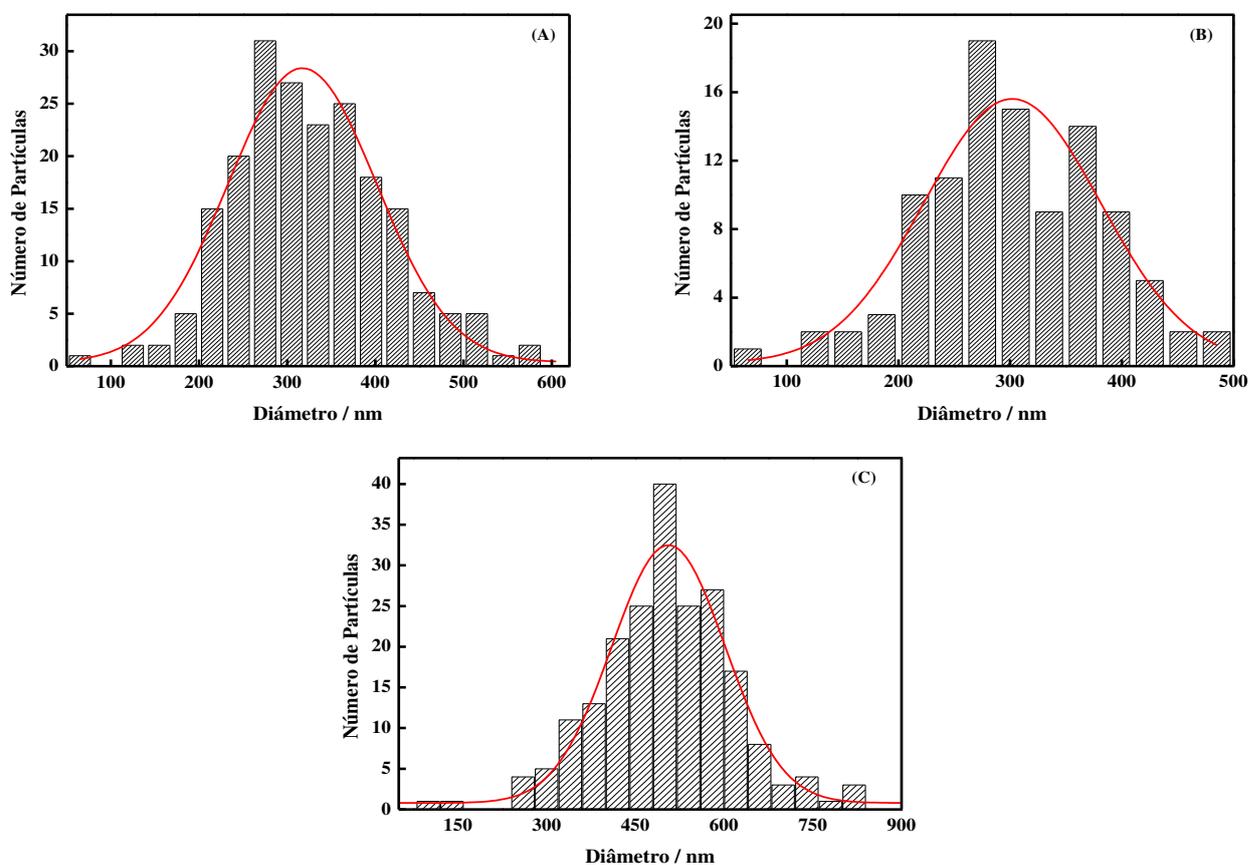
Figura 12 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o ZIF-8 (A-B), SOD (C-D), ZIF-8/SOD (E-F), Na-MAG (G-H) e ZIF-8/Na-MAG (I-J).



Por outro lado, a magadiita sódica (Figura 12 g e h) apresenta morfologia diferente da ZIF-8, possuindo hábitos lamelares montados de forma hierárquica e que se assemelham a uma flor (WANG; WANG; CHANG, 2006). Deste modo, nas imagens de ZIF-8/Na-MAG (Figura 12 i e j), parecem revelar que o crescimento dos cristais do polímero de coordenação ZIF-8 ocorre de maneira irregular, localizando-se na superfície externa do silicato lamelar, recobrando as camadas e formando uma superfície irregular. Observa-se também que não houve um recobrimento total da Na-MAG pelos cristais de ZIF-8, pois algumas partes puras do silicato lamelar original ainda podem ser evidenciadas.

Por meio das imagens de SEM, e utilizando o *Software* ImageJ foi possível estimar o tamanho médio das partículas (± 200 partículas) para a sodalita, ZIF-8 e a heteroestrutura ZIF-8/SOD. Através dos dados coletados foi construído um histograma (Figura 13), e aplicando a curva Gaussiana foi possível estimar a distribuição do tamanho médio das partículas de: 168 ± 14 nm, 158 ± 28 nm e 191 ± 13 nm para a SOD, ZIF-8 e a heteroestrutura ZIF-8/SOD respectivamente.

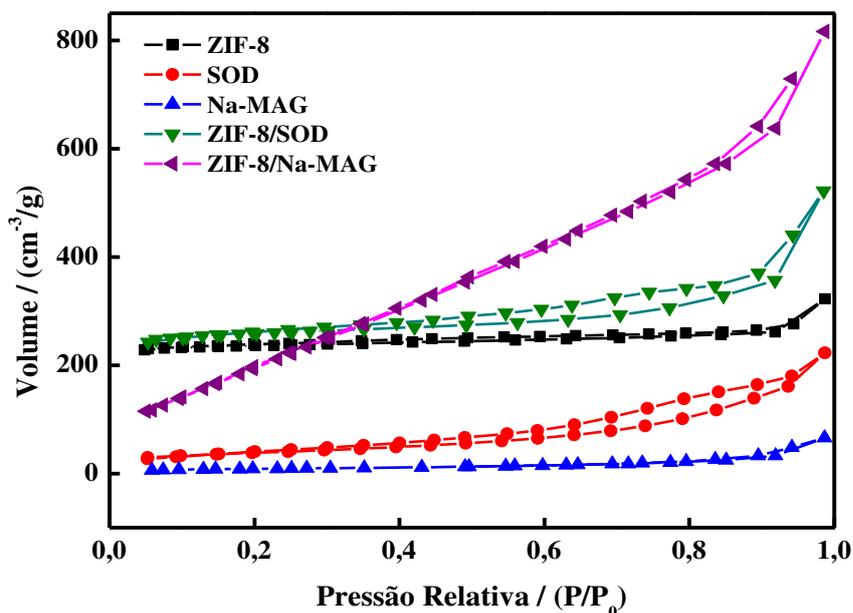
Figura 13 - Histograma da distribuição do tamanho das partículas para (A) SOD; (B) ZIF-8; (C) ZIF-8/SOD



Por meio da técnica de EDS foi possível estimar a proporção de ZIF-8:sólido inorgânico através de análise semiquantitativa empregando EDS. Para a determinação de tal razão foi empregado a proporção de átomos de: Zn/(Al+Si) relacionado a ZIF-8/SOD; e Zn/Si relacionado a ZIF-8/Na-MAG. Estimou-se que, a relação de ZIF-8 para a heteroestrutura ZIF-8/SOD apresenta alta concentração de Zn possuindo uma razão elementar de 1,32:1 ($\pm 0,02$), sugerindo que a síntese do ZIF-8 no suporte SOD é favorecida nas condições estudadas. Em contraste, esta razão é significativamente diminuída quando o suporte é a magadiíta, apresentando para o ZIF-8/Na-MAG uma proporção de 0,34:1 ($\pm 0,02$), revelando uma concentração de zinco, e conseqüentemente, menor presença da ZIF-8 na heteroestrutura de aproximadamente 3,8 vezes menos comparado à ZIF-8/SOD. Este resultado pode influenciar na formação do ZnO, e conseqüente propriedades do material sintetizado.

As propriedades texturais dos materiais sintetizados também foram avaliados por meio de análise superficial a partir da isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio. A partir da Figura 14, observa-se que o ZIF-8 apresenta uma isoterma de adsorção do tipo 1 de acordo com a classificação da IUPAC, característico para materiais microporosos, estando de acordo ao apresentado por Tran *et. al.* (2020). Por outro lado, a sodalita apresenta uma isoterma do tipo IV, e para a magadiíta sódica observa-se uma isoterma do tipo III. Por sua vez, ambas heteroestruturas possuem isotermas do tipo V referente a materiais mesoporosos.

Figura 14 - Isotermas de adsorção-dessorção de Nitrogênio para o ZIF-8, SOD, ZIF-8/SOD, Na-MAG e ZIF-8/Na-MAG.



Com os dados das isotermas foi determinar a área superficial específica (S_{BET}) do material sintetizado através do método Brunauer, Emmet e Teller (BET), volume de poro dos materiais e o diâmetro dos poros são apresentados na Tabela 3. Através dos dados apresentados, é possível evidenciar que as heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG possuem valores da área superficial superior a ZIF-8 e seus respectivos suportes. Esse aumento é observado de forma proporcional no volume de poros e no diâmetro dos poros. Este efeito pode estar relacionado à forma organizacional que a ZIF-8 cresceu nas nanoplateformas, contribuindo para um incremento nas propriedades texturais das heteroestruturas.

Tabela 3: Área superficial específica (S_{BET}), volume e diâmetro de poros dos materiais sintetizados

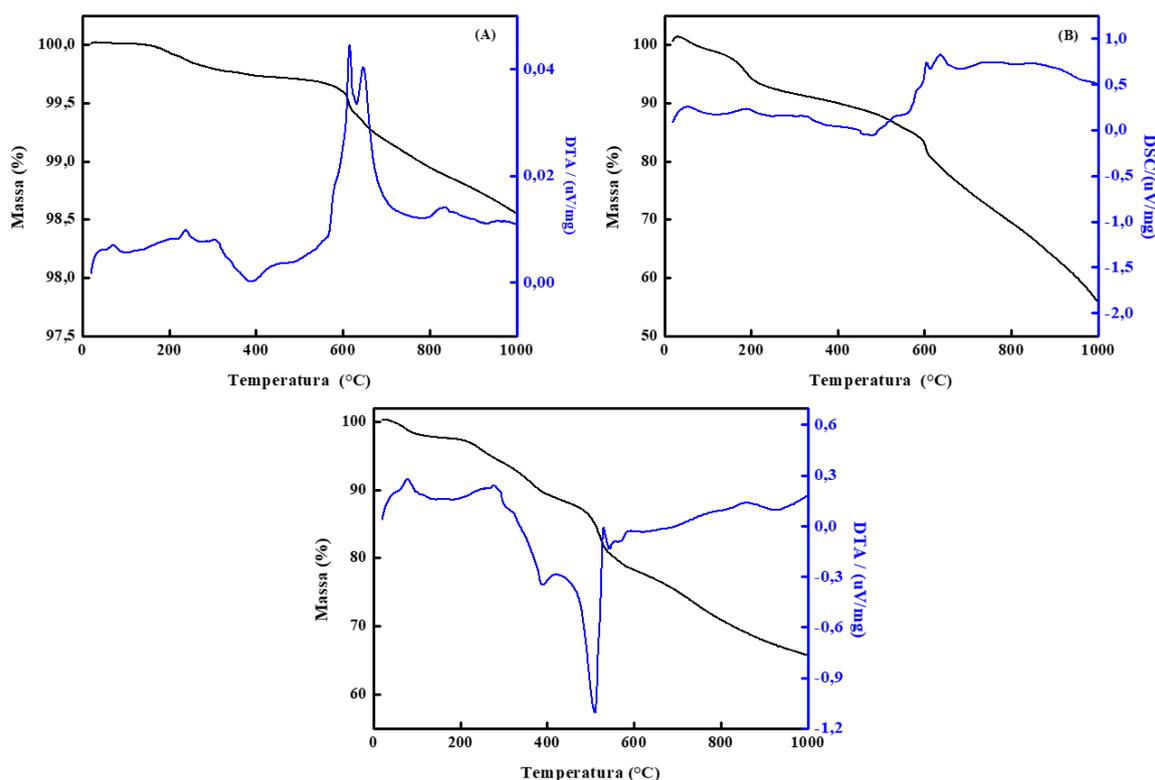
Materiais	BET Área Superficial (m²/g)	Volume total dos poros (cm³/g)	Diâmetro dos poros (nm)
ZIF-8	113,0	0,18	1,4
SOD	198,0	0,36	6,3
Na-MAG	31,0	0.10	--
ZIF-8/SOD	267,0	0,51	1,4
ZIF8/NaMAG	364,0	1.45	2,2

As amostras sintetizadas também foram avaliadas quanto à sua estabilidade térmica através da análise de TG/DTA, como mostrados na Figura 15. Observa-se para o ZIF-8 (Figura 15 A), três eventos registrados nas curvas termogravimétricas: o primeiro inicia-se em 20°C até 200°C, e corresponde a apenas 0,05% de massa do material. Esse pequeno valor de eliminação das moléculas de água fisicamente adsorvidas pode ser devido ao uso de metanol durante o processo de síntese. Já o segundo e a terceiro eventos são registrados até 662°C, refletindo em dois picos exotérmicos na curva de DTA próximos a 600 °C, e correspondem a decomposição térmica do ligante orgânico (RODRIGUES; BARBOSA; RODRIGUES, 2020), e posterior formação de coque.

O termograma do ZIF-8/SOD (Figura B) apresenta-se muito diferente ao ZIF-8 puro, com um perfil térmico com poucos eventos ao longo da análise. Para este material, é evidenciado uma perda de massa de aproximadamente 7% até 212°C o qual pode ser atribuído à eliminação de moléculas de água e metanol. Os seguintes eventos até 680°C são relacionados à decomposição do ligante orgânico, correspondendo a curva de TG em uma perda de massa de aproximadamente 75%. Evidencia-se deslocamentos sutis para esse

processo, o que pode estar relacionado a presença da SOD no material. Já para o material ZIF-8/MAG (Figura 15 C) é evidenciada uma perda de massa até aproximadamente 200 °C como consequência da eliminação de tanto de moléculas de água fisicamente adsorvidas, quanto daquelas localizadas na região interlamelar e ligadas aos cátions de Na⁺ (FERNANDES JUNIOR *et al.*, 2021). A temperaturas superiores é observado um forte evento endotérmico em aproximadamente 530 °C, referentes a decomposição do ligante orgânico da fração ZIF-8, refletindo na curva de TG uma perda de massa de 13%. Importante ressaltar que esta temperatura de decomposição do ZIF-8 na heteroestrutura a base de magadiíta se mostra inferior comparada à nanoestrutura análoga à base de sodalita, o qual pode estar relacionado a maior exposição dos cristais de ZIF-8 quando ancorados no suporte Na-MAG.

Figura 15 – Análises térmicas TG/DTA realizadas em argônio para o (A) ZIF-8, e as (B) heteroestruturas ZIF-8/SOD e (C) ZIF-8/Na-MAG.

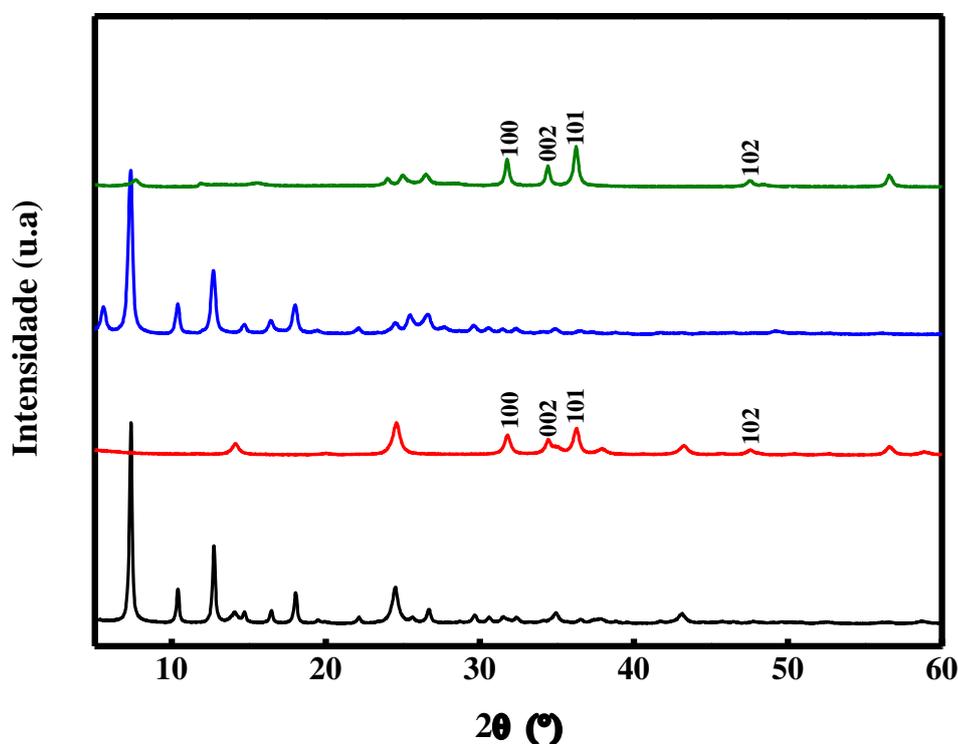


4.1.2 Estrutura ZnO/SOD e ZnO/Na-MAG

As heteroestrutura ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG foram submetidas a calcinação a 500°C em atmosfera oxidante para a formação do ZnO derivado da fração ZIF-8 nos materiais heteroestruturados. A partir dos resultados de DRX na Figura 16, é possível observar que para ambas as heteroestruturas ZnO/SOD e ZnO /Na-MAG, apresentam picos referentes ao ZnO do tipo wurtzita em aproximadamente 32°, 34°, 36° e 48° de 2θ as quais correspondem as reflexões dos planos (100), (002), (101) e (102). Sendo que para ZnO/Na-MAG a formação do ZIF-8 na lamela do silicato lamelar favoreceu a conversão do ZnO com faces mais cristalinas, o que é demonstrado pelos picos mais definidos nesta estrutura. Estes resultados indicam a remoção dos grupos funcionais orgânicos da ZIF-8, e dos cristais de ZnO nos suportes SOD e MAG a partir das heteroestruturas ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG, respectivamente. (FARBOD; JAFARPOOR, 2012; WANG *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2015).

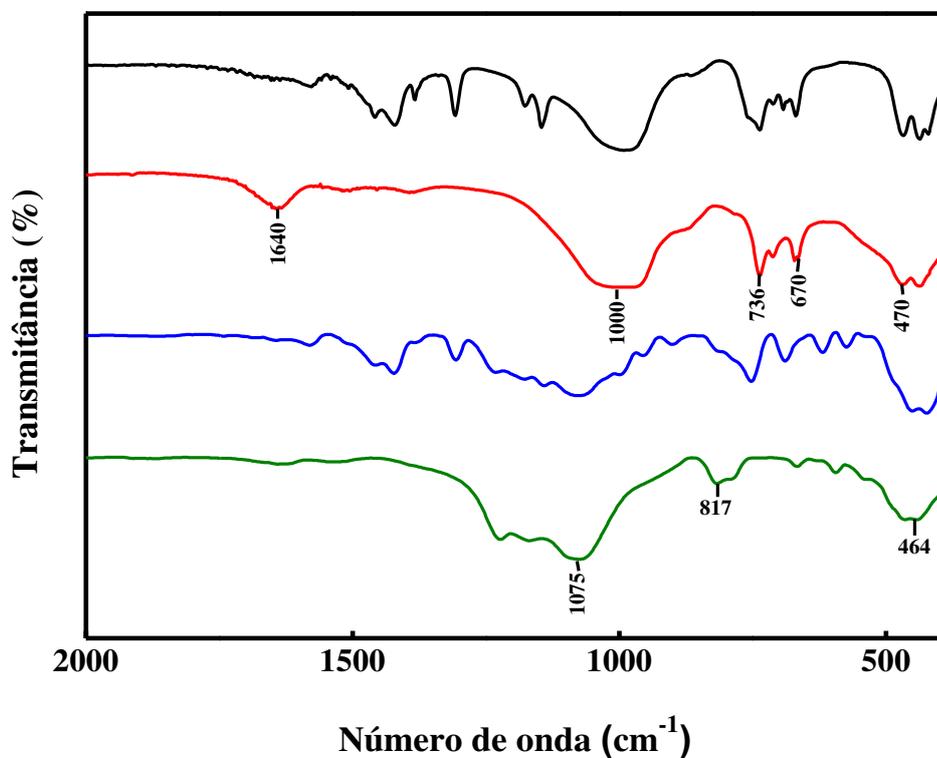
A estrutura da SOD no material mantém-se devido à alta estabilidade da zeólita, observando-se apenas pequenas alterações nos picos referentes à SOD, que podem ser atribuídas a pequenas mudanças estruturais decorrente da desidratação que ocorre na estrutura. Em contraste, nota-se que os picos característicos da MAG no material se alteraram depois de serem submetidos a altas temperaturas, onde o pico em 5,7° de 2θ característico da Na-MAG é deslocado para valores maiores após a calcinação, provavelmente devido a saída de moléculas da água interlamelares, ocorrendo a diminuição do espaçamento basal do material. Adicionalmente, observa-se o surgimento de um sinal em 28° de 2θ, que pode ser atribuído a formação de quartzo a partir da sílica (FERNANDES JÚNIOR *et al.*, 2021).

Figura 16 - Difratoogramas de Raio-X para as estruturas refere-se a (—) ZIF-8/SOD, (—) ZnO/SOD, (—) ZIF-8/Na-MAG, (—) ZnO/Na-MAG.



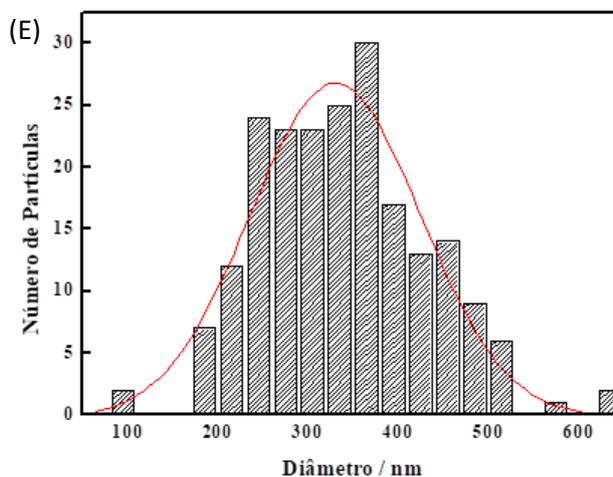
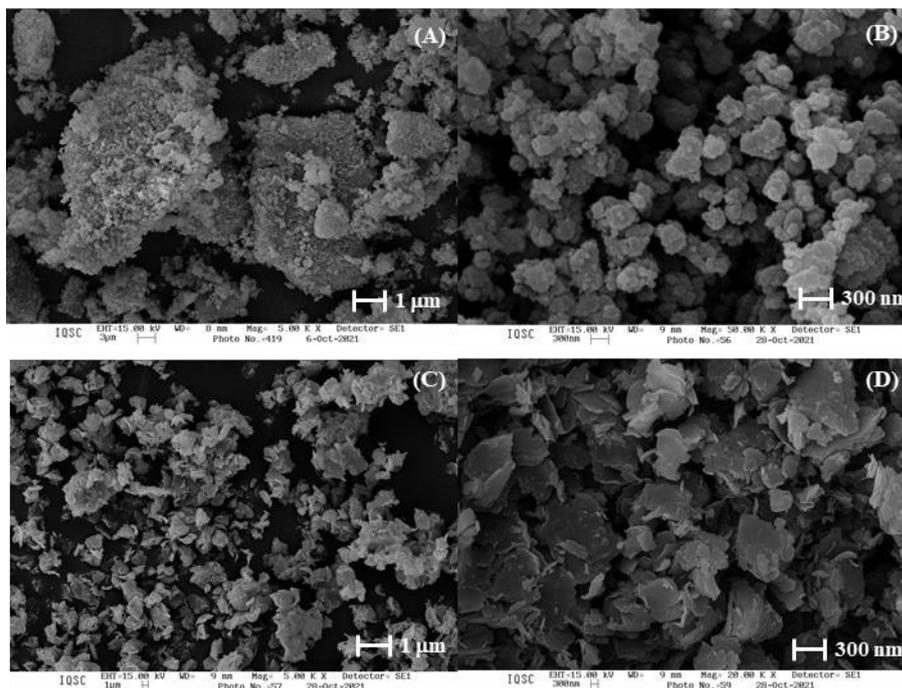
Análise por FTIR também foi realizada para os materiais tratados termicamente. Na Figura 17 são apresentados os espectros para a heteroestrutura do ZnO/SOD e ZnO/MAG junto com suas heteroestruturas precursoras para fins de comparação. Ao calcinar a heteroestrutura observa-se que as bandas referentes ao ZIF-8 desaparecem devido a decomposição do ligante orgânico da estrutura. Por outro lado, as bandas de absorção da sodalita são evidentes há a sobreposição de bandas em $500-450\text{ cm}^{-1}$ entre as bandas referentes ao ZnO e as bandas referentes ao tetraedro SiO_4 e AlO_4 . Por outro lado, nota-se que ao calcinar o ZIF-8/Na-MAG ocorre a conversão do imidazolato zeolítico em metal óxido suportado na estrutura da Na-MAG, com apreciação de bandas em 817 cm^{-1} e 464 cm^{-1} referentes aos alongamentos Zn-O-Zn e Zn-O no material ZnO/Na-MAG. Também são observadas que algumas bandas típicas do Na-MAG desapareceram sugerindo alguma mudança da estrutura como indicado anteriormente no respectivo DRX (Figura 17), associado a uma possível desidratação na região lamelar (LAGALY; BENEKE; WEISS, 1975).

Figura 17 - Espectros de Infravermelho para heteroestruturas formadas com ZIF-8, SOD e Na-MAG. (—) ZIF-8/SOD; (—) ZnO/SOD; (—) ZIF-8/Na-MAG; (—) ZnO/Na-MAG .



A Figura 18 mostra as imagens de MEV para a heteroestrutura ZnO/SOD e ZnO/Na-MAG. No caso do material ZnO/SOD (Figura 18 a e b), observa-se uma mudança na morfologia inicial do ZIF-8 do tipo hexagonal (Figura 12), para uma morfologia do tipo esférica a qual é atribuída a presença de ZnO formado a partir da decomposição da estrutura do ZIF-8. As menores partículas podem ser referentes a esse óxido (TUNCEL; ÖKTE, 2021; WANG *et al.*, 2016). No entanto, para o material ZnO/Na-MAG (Figura 18 c e d) não é possível identificar com clareza partículas referentes a presença de ZnO, o que poderia sugerir que a necessidade de visualização desta amostra mediante microscopia eletrônica de transmissão (TEM). O histograma referente a distribuição do tamanho das partículas para o ZnO/SOD, revela um tamanho médio de partícula 189 ± 17 nm (Figura 28 e).

Figura 18 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para ZnO/SOD (A-B) e ZnO/Na-MAG (C-D). Histograma para a distribuição do tamanho das partículas para o ZnO/SOD (E)



Utilizando os resultados de análise obtidos por EDS, e calculando a razão entre o ZnO (atribuído aqui pela análise do Zn) e os suportes inorgânicos (Si para Na-MAG e Si+Al para SOD), é possível observar que durante o tratamento térmico a concentração Zn nesses materiais foi completamente preservada em comparação às heteroestruturas precursoras (ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG), descartando-se a possibilidade de lixiviação. Para o ZnO/SOD obteve-se uma razão 1,36:1 ($\pm 0,02$) e para o ZnO/Na-MAG é de 0,36:1 ($\pm 0,02$).

4.2 Comportamento Fotocatalítico

Após as caracterizações físico-químicas dos materiais, a avaliação da capacidade fotoativa dos materiais sintetizados foi estudada para a degradação do fármaco ciprofloxacina. Esse fármaco possui duas constantes de dissociação: $pK_{a1}=6,16$, referente a dissociação em meio ácido apresentando-se na forma catiônica devido a protonação do grupo amina presente no grupo piperazina; e $pK_{a2} = 8,13$, prevalecendo o estado aniônico devido a ionização do grupo carboxílico. (AN *et al.*, 2010; DE BEL *et al.*, 2009).

Foi realizado estudo do equilíbrio de cargas na superfície de cada catalisador revelando o pH no ponto de carga zero (pH_{pcz}) de cada material que está listado na Tabela 4. É observado que para as estruturas em que o ZIF-8 o ponto de carga zero encontra-se na faixa de 8, logo em pH menores que esse, a superfície deste material adquire cargas positivas, enquanto acima desse valor há a predominância de cargas negativas (DOS SANTOS *et al.*, 2018). Para os materiais com ZnO proveniente do ZIF-8, o pH_{pcz} encontra-se na faixa de 7.

Tabela 3 - Valores encontrado para o ponto de carga zero dos materiais sintetizados

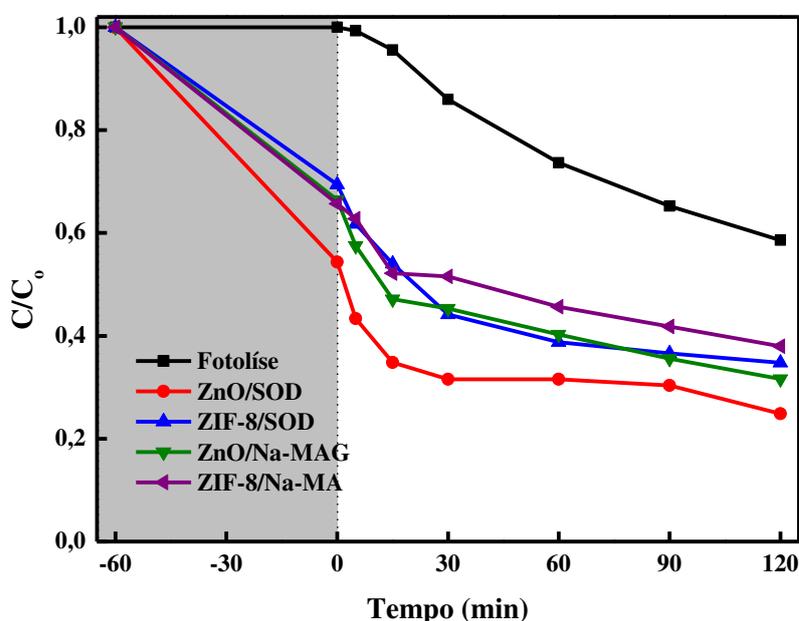
Ponto de Carga Zero (pcz)	
ZIF-8	8,7
ZIF-8/SOD	8,8
ZIF-8/Na-MAG	8,5
ZnO/SOD	7,1
ZnO/Na-MAG	7,2

Na Figura 19 é apresentado os estudos fotocatalíticos para as ZIF-8/SOD e seu derivado térmico ZnO/SOD para a degradação do fármaco Ciprofloxacina. No caso da heteroestrutura ZIF-8/SOD e ZIF-8/Na-MAG, observa-se comportamentos análogos no processo fotocatalítico. Em particular, no caso do ZIF-8/SOD, por exemplo, uma adsorção de aproximadamente 30% do fármaco em 30 minutos de ensaio. Este comportamento pode ser devido à atração entre o substrato e o material associado ao empilhamento $\pi-\pi$ entre os anéis aromáticos da Ciprofloxacina e do ligante orgânico, ao mesmo tempo que a presença de um material poroso pode favorecer mais ainda esse efeito adsorptivo. Outra possível explicação é devido as formas iônicas do fármaco e as cargas presentes na superfície do material: desde que o pH_{pcz} é maior que o pH do sistema, que é de 6,6, há uma forte protonação da superfície do ZIF-8, enquanto esse pH do sistema se manter entre 6,16 e 8,23 o fármaco se encontra na forma zwitteriônica onde há o equilíbrio de cargas devido o balanço de cargas entre o grupo

amina e o grupo carboxílico, logo as forças de atração podem ser mais evidentes (CHIN *et al.*, 2018; JING *et al.*, 2014). Com início da irradiação da luz, nota-se uma taxa de degradação de 4% que aumenta consideravelmente em 30 min de irradiação, mantendo esse comportamento até o final de todo processo fotocatalítico, que alcança uma taxa de degradação de 60,0 % após de 120 min de ensaio. Para a heteroestrutura do ZnO/SOD e ZnO/Na-MAG, com a irradiação da luz UV, é evidente que o material com o ZnO possui maior atividade fotocatalítica com uma taxa de degradação de aproximadamente 78,0 % e 70%, respectivamente, o qual pode ser atribuído a sua natureza semicondutora e provável *band-gap* menor comparado aos materiais sem tratamento térmico.

Além dos efeitos explicitados acima, a grande área superficial do ZnO/SOD pode favorecer uma maior taxa de adsorção e disponibilizar mais sítios ativos melhorando o desempenho fotocatalítico. Outro ponto a ser considerado é a maior concentração de ZnO nesse material tal como apontado pelas análises de EDS, podendo favorecer a uma fotoatividade maior devido a presença de uma maior quantidade de espécies reativas.

Figura 19 - Comportamento fotocatalítico para a degradação de Ciprofloxacina utilizando o ZIF-8/SOD, ZnO/SOD, ZIF-8/Na-MAG e ZnO/Na-MAG.

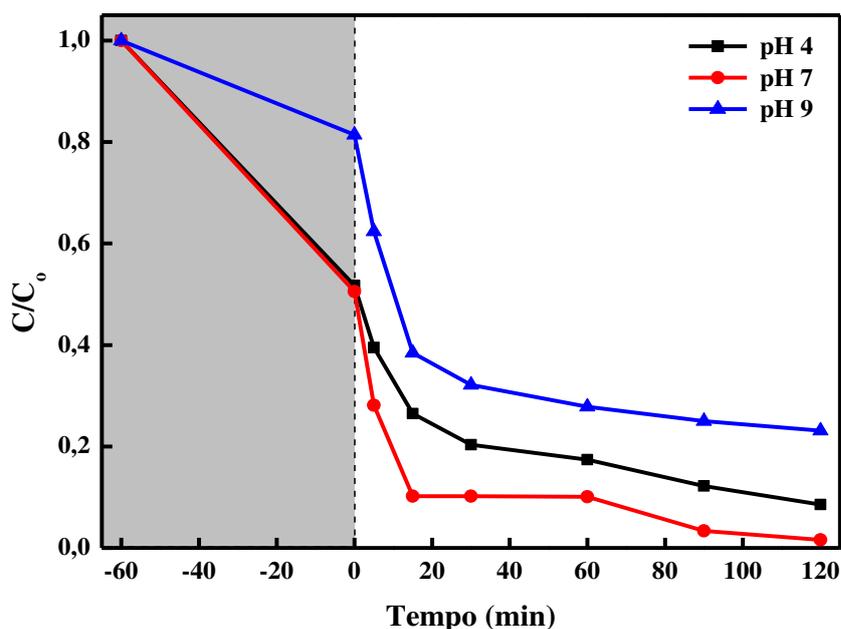


O estudo do efeito do pH para o material ZnO/SOD foi realizado nos pHs de 4, 7 e 9 para a degradação da Ciprofloxacina. De acordo com Figura 20, no pH 4 abaixo do pH_{pzc} do material e abaixo do pK_{a1} da Ciprofloxacina é menor devido a repulsão eletrostática entre o

material e o substrato. Esse comportamento se deve ao ZnO estarem carregados positivamente. O mesmo fenômeno ocorre no pH 9,0 o pH está acima do pH_{pzc} do material e do pK_{a2} do fármaco, logo, há repulsão eletrostática ocorre devido a presença de cargas positivas ou negativas no ZnO/SOD e a forma aniônica do substrato. Esse efeito ocorre de maneira mais forte devido a degradação mínima encontrada para este pH (EL-KEMARY; EL-SHAMY; EL-MEHASSEB, 2010; SARKHOSH *et al.*, 2019).

Para o pH 7,0 nota-se que há uma maior taxa de degradação. O sistema fotocatalítico está próximo do pH_{pzc} do fotocatalisador, logo encontra-se quase neutro, além de estar próximo a forma zwitteriônica do fármaco (pK_{a1} 6,16 e pK_{a2} 8,23). Neste caso, as forças de repulsão são mínimas sendo predominantes as forças atrativas. Isso é evidenciado pela maior degradação do substrato, chegando próximo de 100%.

Figura 20 - Comportamento fotocatalítico durante degradação de Ciprofloxacina utilizando fotocatalisador ZnO/SOD com diferentes valores de pH.



5 CONCLUSÃO

Diante do que foi apresentado nos resultados, podemos concluir que:

- Foi obtido com êxito as sínteses dos materiais heteroestruturados com ZIF-8 empregando magadiíta e sodalita como suportes;
- As análises físico-químicas, tais como DRX e FTIR sugerem a formação desses materiais heteroestruturados, com tamanhos de partículas bem variados entre os suportes, resultando em propriedades texturais diferentes como sugerido pelas análises de superfície BET e MEV;
- Foi possível obter um material heteroestruturado formado por uma superfície enriquecida em ZnO fotoativo em nanoplataformas inorgânicas através do tratamento térmico da fração ZIF-8 nas heteroestruturas, como apontado pela técnica de DRX;
- A fração de ZnO apresentaram-se estar bem dispersos na superfície do suporte inorgânico de interesse, o que pode resultar em interessantes propriedades de superfície;
- Os testes de fotodegradação empregando o fármaco ciprofloxacina como molécula modelo, mostraram que o ZnO/SOD possui melhor atividade fotocatalítica comparado aos outros materiais sintetizados. Tal efeito pode estar relacionado a maior área superficial e concentração de espécies ZnO no material ZnO/SOD.

6 REFERÊNCIAS

- ALMOND, G. G.; HARRIS, R. K.; FRANKLIN, K. R. A structural consideration of kanemite, octosilicate, magadiite and kenyaite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 681–687, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/a606856a>
- AN, T.; YANG, H.; LI, G.; SONG, W.; COOPER, W. J.; NIE, X. Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 94, n. 3–4, p. 288–294, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.12.002>
- AWADALLAH-F, A.; HILLMAN, F.; AL-MUHTASEB, S. A.; JEONG, H. K. Influence of doped metal center on morphology and pore structure of ZIF-8. **MRS Communications**, v. 9, n. 1, p. 288–291, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.221>
- BAERLOCHER, C.; BAUR, W. H.; BENNETT, J. M.; GIES, H.; HIGGINS, J. B.; KIRCHNER, R.; MCCUSKER, L. B.; MEIER, W. M.; MORTIER, W. J.; NEWSAM, J. M. Structure Commission of the International Zeolite Association. **Zeolites**, v. 17, p. 1–230, 1996.
- BANERJEE, R.; PHAN, A.; WANG, B.; KNOBLER, C.; FURUKAWA, H.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture. **Science**, v. 319, p. 939–943, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- BARNES, M. C.; ADDAI-MENSAH, J.; GERSON, A. R. A methodology for quantifying sodalite and cancrinite phase mixtures and the kinetics of the sodalite to cancrinite phase transformation. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 31, n. 3, p. 303–319, 1999. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00080-3)
- BELVER, C.; BEDIA, J.; GÓMEZ-AVILÉS, A.; PEÑAS-GARZÓN, M.; RODRIGUEZ, J. J. **Semiconductor Photocatalysis for Water Purification**. [S. l.: s. n.]. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 109, p. 178–189, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>
- BRECK, D. W.; BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 1973.
- CHANG, C. W.; KAO, Y. H.; SHEN, P. H.; KANG, P. C.; WANG, C. Y. Nanoconfinement of metal oxide MgO and ZnO in zeolitic imidazolate framework ZIF-8 for CO₂ adsorption and regeneration. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, n. February, p. 122974, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122974>
- CHEN, B.; YANG, Z.; ZHU, Y.; XIA, Y. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 40, p. 16811–16831, 2014 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ta02984d>
- CHEN, B.; YANG, Z.; ZHU, Y.; XIA, Y. Zeolitic imidazolate framework materials: Recent progress in synthesis and applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, n. 40, p. 16811–16831, 2014 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ta02984d>

- CHEN, J.; EBERLEIN, L.; LANGFORD, C. H. Pathways of phenol and benzene photooxidation using TiO₂ supported on a zeolite. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 2002. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00041-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00041-2)
- CHEN, X. M.; HUANG, X. C.; LIN, Y. Y.; ZHANG, J. P. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 45, n. 10, p. 1557–1559, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>
- CHEN, Y.; ARMUTLULU, A.; JIANG, X.; LAI, B.; JIANG, W.; XIE, R.; CRITTENDEN, J. C. Green Synthesis of Mesoporous Sodalite and Graphene Oxide Hybrid Sodalite Using Lithium Silica Fume Waste. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 14, p. 5085–5094, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c09240>
- CHEN, Y.; YU, G.; LI, F.; WEI, J. Structure and photoluminescence of composite based on ZnO particles inserted in layered magadiite. **Applied Clay Science**, v. 88–89, p. 163–169, 2014 c. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.12.014>
- CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LAI, C.; XU, P.; ZHANG, C.; LIU, Y. Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 284, p. 582–598, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.001>
- CHIN, M.; CISNEROS, C.; ARAIZA, S. M.; VARGAS, K. M.; ISHIHARA, K. M.; TIAN, F. Rhodamine B degradation by nanosized zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8). **RSC Advances**, v. 8, n. 47, p. 26987–26997, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8ra03459a>
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- CRAVILLON, J.; MÜNZER, S.; LOHMEIER, S. J.; FELDHOF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 8, p. 1410–1412, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm900166h>
- CRAVILLON, J.; NAYUK, R.; SPRINGER, S.; FELDHOF, A.; HUBER, K.; WIEBCKE, M. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 8, p. 2130–2141, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm103571y>
- DE BEL, E.; DEWULF, J.; WITTE, B. De; VAN LANGENHOVE, H.; JANSSEN, C. Influence of pH on the sonolysis of ciprofloxacin: Biodegradability, ecotoxicity and antibiotic activity of its degradation products. **Chemosphere**, v. 77, n. 2, p. 291–295, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.07.033>
- DEMIR, N. K.; TOPUZ, B.; YILMAZ, L.; KALIPCILAR, H. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of ZIF-8 from recycled mother liquors. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 198, n. November 2017, p. 291–300, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.07.052>
- DING, Y.; XU, Y.; DING, B.; LI, Z.; XIE, F.; ZHANG, F.; WANG, H.; LIU, J.; WANG, X.

Structure induced selective adsorption performance of ZIF-8 nanocrystals in water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 520, p. 661–667, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.012>

DOS SANTOS, C. C.; MOUTA, R.; JUNIOR, M. C. C.; SANTANA, S. A. A.; SILVA, H. A. dos S.; BEZERRA, C. W. B. Chitosan-edible oil based materials as upgraded adsorbents for textile dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 180, n. September 2017, p. 182–191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.076>

DOUSTKHAH, E.; IDE, Y. Microporous layered silicates: Old but new microporous materials. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 24, p. 9957–9968, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9nj06222j>

DU, G.; FENG, P.; CHENG, X.; LI, J.; LUO, X. Immobilizing of ZIF-8 derived ZnO with controllable morphologies on zeolite A for efficient photocatalysis. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 255, n. August, p. 215–218, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.07.035>

DU, Y.; CHEN, R. Z.; YAO, J. F.; WANG, H. T. Facile fabrication of porous ZnO by thermal treatment of zeolitic imidazolate framework-8 and its photocatalytic activity. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 551, p. 125–130, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.045>

EDDAOUDI, M.; MOLER, D. B.; LI, H.; CHEN, B.; REINEKE, T. M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Modular chemistry: Secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 319–330, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ar000034b>

EL-KEMARY, M.; EL-SHAMY, H.; EL-MEHASSEB, I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 130, n. 12, p. 2327–2331, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.013>

FALAMARZI, M.; AKBARZADEH, E.; GHOLAMI, M. R. Zeolitic imidazolate framework-derived Ag/C/ZnO for rapid reduction of organic pollutant. **Journal of the Iranian Chemical Society**, v. 16, n. 5, p. 1105–1111, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13738-018-01584-0>

FAN, X.; WANG, W.; LI, W.; ZHOU, J.; WANG, B.; ZHENG, J.; LI, X. Highly porous ZIF-8 nanocrystals prepared by a surfactant mediated method in aqueous solution with enhanced adsorption kinetics. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, n. 17, p. 14994–14999, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am5028346>

FARBOD, M.; JAFARPOOR, E. Fabrication of different ZnO nanostructures and investigation of morphology dependence of their photocatalytic properties. **Materials Letters**, v. 85, p. 47–49, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.080>

FERNANDES JÚNIOR, A. J. S.; SODRÉ, W. C.; SOARES, B. E. C. F.; BEZERRA, C. W. B.; ROJAS, A.; PEREZ-CARVAJAL, J.; ALCÂNTARA, A. C. S. In situ assembling of layered double hydroxide to magadiite layered silicate with enhanced photocatalytic and recycling performance. **Applied Surface Science**, v. 569, n. July, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151007>

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): UMA

- FASCINANTE CLASSE DE MATERIAIS INORGÂNICOS POROSOS. **Química Nova**, v. 41, n. 10, p. 1178–1191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170285>
- GE, M.; XI, Z.; ZHU, C.; LIANG, G.; HU, G.; JAMAL, L.; JAHANGIR ALAM, S. M. Preparation and characterization of magadiite-magnetite nanocomposite with its sorption performance analyses on removal of methylene blue from aqueous solutions. **Polymers**, v. 11, n. 4, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym11040607>
- HASHIMOTO, S. Zeolite photochemistry: Impact of zeolites on photochemistry and feedback from photochemistry to zeolite science. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 4, n. 1, p. 19–49, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(03\)00003-0](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(03)00003-0)
- HE, C. T.; JIANG, L.; YE, Z. M.; KRISHNA, R.; ZHONG, Z. S.; LIAO, P. Q.; XU, J.; OUYANG, G.; ZHANG, J. P.; CHEN, X. M. Exceptional Hydrophobicity of a Large-Pore Metal-Organic Zeolite. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 22, p. 7217–7223, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03727>
- HUANG, C. W.; NGUYEN, V. H.; ZHOU, S. R.; HSU, S. Y.; TAN, J. X.; WU, K. C. W. Metal-organic frameworks: Preparation and applications in highly efficient heterogeneous photocatalysis. **Sustainable Energy and Fuels**, v. 4, n. 2, p. 504–521, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9se00972h>
- ILIĆ, B.; WETTSTEIN, S. G. A review of adsorbate and temperature-induced zeolite framework flexibility. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 221–234, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.10.005>
- JIANG, C.; FU, B.; CAI, H.; CAI, T. Efficient adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by synthesized zeolitic imidazolate framework-8. **Chemical Speciation and Bioavailability**, v. 28, n. 1, p. 199–208, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09542299.2016.1224983>
- JING, H. P.; WANG, C. C.; ZHANG, Y. W.; WANG, P.; LI, R. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8. **RSC Advances**, v. 4, n. 97, p. 54454–54462, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4ra08820d>
- KITAGAWA, S.; KONDO, M. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 71, n. 8, p. 1739–1753, 1998.
- KOSERA, V. S.; CRUZ, T. M.; CHAVES, E. S.; TIBURTIUS, E. R. L. Triclosan degradation by heterogeneous photocatalysis using ZnO immobilized in biopolymer as catalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 344, p. 184–191, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.05.014>
- LAGALY, G.; BENEKE, K.; WEISS, A. Magadiite and H-Magadiite: I. Sodium magadiite and some of its derivatives. **American Mineralogist**, v. 60, p. 642–649, 1975.
- LEE, Y. R.; JANG, M. S.; CHO, H. Y.; KWON, H. J.; KIM, S.; AHN, W. S. ZIF-8: A comparison of synthesis methods. **Chemical Engineering Journal**, v. 271, p. 276–280, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.094>
- LEI, X.; CAO, Y.; CHEN, Q.; AO, X.; FANG, Y.; LIU, B. ZIF-8 derived hollow CuO/ZnO material for study of enhanced photocatalytic performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 568, n. January, p. 1–10, 2019. Disponível em:

em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.01.072>

LIU, S. H.; WEI, Y. S.; LU, J. S. Visible-light-driven photodegradation of sulfamethoxazole and methylene blue by Cu₂O/rGO photocatalysts. **Chemosphere**, v. 154, p. 118–123, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.107>

MASOUDIAN, S. K.; SADIGHI, S.; ABBASI, A. Synthesis and characterization of high aluminum zeolite X from technical grade materials. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis**, v. 8, n. 1, p. 54–60, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.9767/bcrec.8.1.4321.54-60>

MELIÁN, E. P.; LÓPEZ, C. R.; SANTIAGO, D. E.; QUESADA-CABRERA, R.; MÉNDEZ, J. A. O.; RODRÍGUEZ, J. M. D.; DÍAZ, O. G. Study of the photocatalytic activity of Pt-modified commercial for hydrogen production in the presence of common organic sacrificial agents. **Applied Catalysis A: General**, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.033>

MOKHTAR, A.; ABDELKRIM, S.; DJELAD, A.; SARDI, A.; BOUKOUSSA, B.; SASSI, M.; BENGUEDDACH, A. Adsorption behavior of cationic and anionic dyes on magadiite-chitosan composite beads. **Carbohydrate Polymers**, v. 229, n. September 2019, p. 115399, 2020 a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115399>

MOKHTAR, A.; ABDELKRIM, S.; HACHEMAOUI, M.; ADJDIR, M.; ZAHRAOUI, M.; BOUKOUSSA, B. Layered silicate magadiite and its composites for pollutants removal and antimicrobial properties: A review. **Applied Clay Science**, v. 198, n. September, 2020 b. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105823>

MORO, C. C.; LANSARIN, M. A.; BAGNARA, M. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1560–1565, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/s0100-40422012000800013>

MOURA, H. M.; BONK, F. A.; VINHAS, R. C. G.; LANDERS, R.; PASTORE, H. O. Aluminium-magadiite: From crystallization studies to a multifunctional material. **CrystEngComm**, v. 13, n. 17, p. 5428–5438, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c1ce05213f>

OGURA, M.; MOROZUMI, K.; ELANGO VAN, S. P.; TANADA, H.; ANDO, H.; OKUBO, T. Potassium-doped sodalite: A tectoaluminosilicate for the catalytic material towards continuous combustion of carbonaceous matters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 77, n. 3–4, p. 294–299, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.07.033>

OLSON, D.; MEIER, W. M.; BAERLOCHER, C. **Atlas of Zeolite Framework Types, 5th Rev. [S. l.]**: Elsevier Science, Amsterdam, 2001.

PANNERI, S.; THOMAS, M.; GANGULY, P.; NAIR, B. N.; MOHAMED, A. P.; WARRIER, K. G. K.; HAREESH, U. S. C₃N₄ anchored ZIF 8 composites: Photo-regenerable, high capacity sorbents as adsorptive photocatalysts for the effective removal of tetracycline from water. **Catalysis Science and Technology**, v. 7, n. 10, p. 2118–2128, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c7cy00348j>

PARK, K. S.; NI, Z.; CÔTÉ, A. P.; CHOI, J. Y.; HUANG, R.; URIBE-ROMO, F. J.; CHAE, H. K.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United**

States of America, v. 103, n. 27, p. 10186–10191, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>

PAYRA, P.; DUTTA, P. K.; AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A. Handbook of zeolite science and technology. **Ohio, USA**, 2003.

PAZ, S. P. A. da; ANGÉLICA, R. S.; NEVES, R. de F. Síntese hidrotermal de sodalita básica a partir de um rejeito de caulim termicamente ativado. **Química Nova**, v. 33, p. 579–583, 2010.

PHAN, A.; DOONAN, C. J.; URIBE-ROMO, F. J.; KNOBLER, C. B.; KEEFFE, M. O.; YAGHI, O. M. Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 1, p. 58–67, 2010. Disponível em: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19877580>

PICHAT, P. Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases. **Catalysis Today**, v. 19, n. 2, p. 313–333, 1994. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80189-4](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80189-4)

PUCAREVIC, M.; STOJIC, N.; KUZMANOVSKI, I. Removal of pesticides from water using zeolites. **Kuwait Journal of Science**, v. 44, n. 1, p. 99–105, 2017.

RAMAMURTHY, V. **Controlling photochemical reactions via confinement: Zeolites**. [S. l.: s. n.] Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00010-1](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00010-1)

RANI, M.; SHANKER, U. Degradation of traditional and new emerging pesticides in water by nanomaterials: recent trends and future recommendations. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 15, n. 6, p. 1347–1380, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1512-y>

RANI, P.; KASNERYK, V.; OPANASENKO, M. MOF-inorganic nanocomposites: Bridging a gap with inorganic materials. **Applied Materials Today**, n. xxxx, p. 101283, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.101283>

REDDY, P. A. K.; REDDY, P. V. L.; KWON, E.; KIM, K. H.; AKTER, T.; KALAGARA, S. Recent advances in photocatalytic treatment of pollutants in aqueous media. **Environment International**, v. 91, p. 94–103, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.012>

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33–51, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>

RODRIGUES, M. G. F.; BARBOSA, T. L. A.; RODRIGUES, D. P. A. Zinc imidazolate framework-8 nanoparticle application in oil removal from oil/water emulsion and reuse. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22, n. 11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05036-w>

ROWSELL, J. L. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>

SANSENYA, T.; MASRI, N.; CHANKHANITTHA, T.; SENASU, T.; PIRIYANON, J.; MUKDASAI, S.; NANAN, S. Hydrothermal synthesis of ZnO photocatalyst for

detoxification of anionic azo dyes and antibiotic. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 160, n. May 2021, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jpccs.2021.110353>

SARKHOSH, M.; SADANI, M.; ABTAHI, M.; MOHSEN, S.; SHEIKHMOHAMMADI, A.; AZARPIRA, H.; ASGHAR, A.; ATAFAR, Z.; REZAEI, S.; ALLI, R.; BAY, A. Enhancing photo-degradation of ciprofl oxacin using simultaneous usage of e^{aq} – and % OH over UV / ZnO / I - process : Efficiency , kinetics , pathways , and mechanisms. v. 377, n. April, p. 418–426, 2019.

SCHEJN, A.; BALAN, L.; FALK, V.; ARANDA, L.; MEDJAHDI, G.; SCHNEIDER, R. Controlling ZIF-8 nano- and microcrystal formation and reactivity through zinc salt variations. **CrystEngComm**, v. 16, n. 21, p. 4493–4500, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ce42485e>

SHARMA, A.; AHMAD, J.; FLORA, S. J. S. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, v. 167, n. April, p. 223–233, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>

SPRUNG, R.; DAVIS, M. E.; KAUFFMAN, J. S.; DYBOWSKI, C. Pillaring of Magadiite with Silicate Species. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 29, n. 2, p. 213–220, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ie00098a011>

SRIKANTH, B.; GOUTHAM, R.; BADRI NARAYAN, R.; RAMPRASATH, A.; GOPINATH, K. P.; SANKARANARAYANAN, A. R. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. **Journal of Environmental Management**, v. 200, p. 60–78, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.05.063>

SUTTIPAT, D.; WANNAPAKDEE, W.; YUTTHALEKHA, T.; ITTISANRONNACHAI, S.; UNGPITTAGUL, T.; PHOMPHRAI, K.; BUREEKAEW, S.; WATTANAKIT, C. Hierarchical FAU/ZIF-8 Hybrid Materials as Highly Efficient Acid-Base Catalysts for Aldol Condensation. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 10, n. 19, p. 16358–16366, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00389>

TUNCEL, D.; ÖKTE, A. N. Improved Adsorption Capacity and Photoactivity of ZnO-ZIF-8 Nanocomposites. **Catalysis Today**, v. 361, n. October 2019, p. 191–197, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.04.014>

WANG, K.; LI, Y.; ZHANG, G.; LI, J.; WU, X. 0D Bi nanodots/2D Bi₃NbO₇ nanosheets heterojunctions for efficient visible light photocatalytic degradation of antibiotics: Enhanced molecular oxygen activation and mechanism insight. **Applied Catalysis B: Environmental**, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.08.063>

WANG, X.; LIU, J.; LEONG, S.; LIN, X.; WEI, J.; KONG, B.; XU, Y.; LOW, Z. X.; YAO, J.; WANG, H. Rapid Construction of ZnO@ZIF-8 Heterostructures with Size-Selective Photocatalysis Properties. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 8, n. 14, p. 9080–9087, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00028>

WANG, Y. R.; WANG, S. F.; CHANG, L. C. Hydrothermal synthesis of magadiite. **Applied Clay Science**, v. 33, n. 1, p. 73–77, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.02.001>

WEBER, M. D. R.; BAKER, T. L.; DAO, B.; KWON, C.; TIAN, F. Exploring the Aggregative Growth of Nanoporous Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8. **Crystal Growth**

and Design, v. 20, n. 4, p. 2305–2312, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b01444>

WONG, K. T.; KIM, S. C.; YUN, K.; CHOONG, C. E.; NAH, I. W.; JEON, B. H.; YOON, Y.; JANG, M. Understanding the potential band position and e⁻/h⁺ separation lifetime for Z-scheme and type-II heterojunction mechanisms for effective micropollutant mineralization: Comparative experimental and DFT studies. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 273, n. December 2019, p. 119034, 2020. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119034>

YILMAZ, B.; TRUKHAN, N.; MÜLLER, U. Industrial outlook on zeolites and metal organic frameworks. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 33, n. 1, p. 3–10, 2012. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/s1872-2067\(10\)60302-6](https://doi.org/10.1016/s1872-2067(10)60302-6)

YIN, H.; KIM, H.; CHOI, J.; YIP, A. C. K. Thermal stability of ZIF-8 under oxidative and inert environments: A practical perspective on using ZIF-8 as a catalyst support. **Chemical Engineering Journal**, v. 278, p. 293–300, 2015. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.075>

ZHANG, J.; TAN, Y.; SONG, W. J. Zeolitic imidazolate frameworks for use in electrochemical and optical chemical sensing and biosensing: a review. **Microchimica Acta**, v. 187, n. 4, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00604-020-4173-3>

ZHAO, C.; FU, H.; YANG, X.; XIONG, S.; HAN, D.; AN, X. Adsorption and photocatalytic performance of Au nanoparticles decorated porous Cu₂O nanospheres under simulated solar light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 545, n. December 2020, 2021. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149014>

ZHOU, H. C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 673–674, 2012. Disponível em:
<https://doi.org/10.1021/cr300014x>

ZORNOZA, B.; SEOANE, B.; ZAMARO, J. M.; TÉLLEZ, C.; CORONAS, J. Combination of MOFs and zeolites for mixed-matrix membranes. **ChemPhysChem**, v. 12, n. 15, p. 2781–2785, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cphc.201100583>