CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS (CEFET-MG)

Larissa Fernanda Menezes Alves Vieira

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO UTILIZANDO REDE METALORGÂNICA À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO

Belo Horizonte (MG) 2024 Larissa Fernanda Menezes Alves Vieira

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO UTILIZANDO REDE METALORGÂNICA À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química Tecnológica. Orientadora: Prof. Dra. Raquel Vieira Mambrini.

CEFET-MG

Belo Horizonte (MG) 2024 Larissa Fernanda Menezes Alves

ESTUDO DA ADSORÇÃO DE ARSÊNIO UTILIZANDO REDE METALORGÂNICA À BASE DE FERRO E ÁCIDO TEREFTÁLICO

Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em Química Tecnológica CEFET-MG

Belo Horizonte, 29 de agosto de 2024

Prof. Dr. Raquel Vieira Mambrini (orientadora – CEFET-MG)

Prof^a. Dra. Patrícia Sueli de Rezende (avaliadora – CEFET-MG)

Prof^a. Dra. Patrícia Elizabeth de Freitas (avaliadora – CEFET-MG)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me conceder força e sabedoria ao longo de toda essa jornada. Sou profundamente grata ao corpo docente da faculdade, cuja orientação e conhecimento foram essenciais para a realização deste trabalho.

À minha orientadora, Raquel Mambrini, expresso minha sincera gratidão por seu apoio e orientação durante todo o processo. À professora Aline de Oliveira, agradeço por ser uma fonte de inspiração e por me motivar a explorar o tema.

Aos meus amigos da faculdade, em especial, Anna, Caroliny, Ercilene, Maria Luiza, Tomaz, Vitória e Rafael, que compartilharam comigo tanto os momentos alegres quanto os desafios durante os anos de graduação, vocês foram as melhores companhias durante essa jornada. Agradeço ao meu namorado Guilherme por seu apoio, incentivo, e por ser meu refúgio, sempre ao meu lado. À Emanuelle, minha amiga e fonte de inspiração, que esteve ao meu lado em cada passo desta jornada.

Aos meus pais, Silvio e Luzia, expresso minha mais profunda gratidão. Sem o amor, apoio e confiança de vocês, este sonho jamais teria se concretizado. A Suellen, minha irmã, por ser uma inspiração constante, e ao Iago, por seu auxílio contínuo e por me levar para a faculdade, sou profundamente grata. Ao Eric, meu sobrinho, por trazer leveza e sorrisos nos dias difíceis.

À equipe da Recicli, especialmente a Alanna, Daniel e Matheus, pela oportunidade de estagiar, pela confiança, pela assistência e pela compreensão durante a elaboração deste trabalho.

Por fim, aos amigos do Laboratório 5, do Grupo de Catálise e Processos Tecnológicos, agradeço pelo apoio durante os experimentos.

A todos vocês, meu mais profundo reconhecimento e agradecimento.

RESUMO

Estudo Da Adsorção De Arsênio Utilizando Rede Metalorgânica À Base De Ácido Tereftálico

VIEIRA, A. M. F. L.; MAMBRINI, V. R.

As atividades mineradoras, fenômenos naturais e desastres envolvendo barragens, como os ocorridos nas cidades de Mariana e Brumadinho, em Minas Gerais, são fontes de despejo de espécies de arsênio em corpos hídricos. Essas espécies apresentam propriedades carcinogênicas e alta toxicidade, causando doenças cardiovasculares, hiperpigmentação e tumores. A contaminação dos recursos hídricos por compostos de arsênio, portanto, é considerada uma questão prioritária pela Organização Mundial da Saúde, que busca soluções eficazes para esse problema. Os métodos convencionais de tratamento de água e esgoto não são capazes de remover esses contaminantes de maneira eficiente. Por essa razão, novas metodologias e materiais estão sendo investigados para essa finalidade. Pesquisas recentes mostram que redes metalorgânicas, especialmente aquelas formadas por ferro e ácido tereftálico, têm um grande potencial para remover arsênio da água devido à sua robustez e estabilidade. Este trabalho propôs a síntese da rede metalorgânica de ferro e ácido tereftálico, sua caracterização e a avaliação da sua capacidade adsortiva de arsênio (III). A rede metalorgânica foi preparada por síntese solvotermal e caracterizada por espectroscopia de absorção no infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial (método BET) e potencial Zeta. A capacidade adsortiva foi avaliada através de estudos de isotermas de adsorção, cinética de adsorção e avaliação da influência do pH e da massa do adsorvente, utilizando espectroscopia UV/visível. O estudo cinético de adsorção revelou que a maior taxa de adsorção ocorre nos primeiros 60 minutos, utilizando 60 mg de MOF. O meio neutro a alcalino foi o mais eficaz para a adsorção. Apesar de uma taxa de remoção de cerca de 58%, a isoterma de adsorção indicou que o processo não é favorável. A MOF conseguiu adsorver arsênio do meio líquido, mas não atingiu o limite recomendado pela Organização Mundial da Saúde. Novos estudos deverão ser feitos para tentar aumentar a capacidade adsortiva da MOF, como o estudo da variação de temperatura.

Palavras-chave: Arsênio, adsorção, ferro, ácido tereftálico, rede metalorgânica

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| Figura 1 - Materiais adsorventes e suas vantagens | 16 |
|---|---------|
| Figura 2 - Isotermas de adsorção mais comuns | 17 |
| Figura 3 - Esquema de formação da MOF | 19 |
| Figura 4 - Estrutura da MOF-5 | 20 |
| Figura 5 - Dimensões das redes metalorgânicas | 21 |
| Figura 6 - Estrutura do ácido tereftálico | 24 |
| Figura 7 - Estrutura da MIL-101 (Fe) e MIL-53 (Fe) | 25 |
| Figura 8 - Esquema de síntese da MOF/FeBDC | 26 |
| Figura 9 - Esquema de tratamento da MOF/FeBDC | 27 |
| Figura 10 – Esquema da complexação | 30 |
| Figura 11 - Sistemas para experimento de cinética | 31 |
| Figura 12 - Rede metalorgânica de ferro e ácido tereftálico | 33 |
| Figura 13 - Espectro obtido na região do infravermelho para a MOF/FeBDC e seus resp | ectivos |
| precursores | 34 |
| Figura 14 - Padrão de difração de raios X para (a) MOF/FeBDC e para a (b) MOF M | IL-101 |
| (Fe) sintetizada por Edebali (2023) | 37 |
| Figura 15- Imagens obtidas através da MEV para MOF/FeBDC em diferentes magnif | icações |
| | 38 |
| Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio | 39 |
| Figura 17- Potencial Zeta para a MOF/FeBDC | 41 |
| Figura 18 - Sistemas de cinética após a complexação do arsênio | 42 |
| Figura 19 - Cinética de adsorção de arsênio (50 ppm) na presença da MOF/FeBDC (60 | mg), a |
| temperatura ambiente | 43 |
| Figura 20 - Cinética de adsorção de arsênio (50 ppm) com variação de massa MOF/FeBI | DC (30, |
| 60 e 90 mg), a temperatura ambiente | 44 |
| Figura 21- Determinação do pH ótimo para adsorção de arsênio | 45 |

| Figura 22 - Diagrama Eh-pH das espécies químicas do arsênio em meio aqu | 10so a 25°C e 1 bar |
|---|---------------------|
| de pressão | 46 |
| Figura 23 - Isoterma de Adsorção de As na presença da MOF/FeBDC à ter | nperatura ambiente |
| e com agitação | 47 |
| Figura 24 – Curva de calibração para o arsênio | |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1 - Principais espécies de arsênio encontradas na água | 13 |
|--|----|
| Tabela 2 - Capacidades adsortivas de MOFs para adsorção de arsênio | 23 |
| Tabela 3 - Resultados resumidos obtidos por FTIR para MOF/FeBDC | 36 |
| Tabela 4 - Área de superfície específica de MOF/FeBDC | 40 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| ATR | Reflectância Total Atenuada (do inglês: Attenuated Total | | | |
|-----------|--|--|--|--|
| | <i>Reflectance</i>) | | | |
| BDC | 1,4-Dicarboxilato de benzeno | | | |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller | | | |
| CONAMA | Conselho Nacional do Meio Ambiente | | | |
| DMF | Dimetilformamida | | | |
| DRX | Difração de Raios X | | | |
| EDS | Energia Dispersiva de Raios X | | | |
| FTIR | Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho por | | | |
| | Transformada de Fourier | | | |
| IUPAC | União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: | | | |
| | International Union of Pure and Applied Chemistry) | | | |
| IRMOF | Isoreticular Metal-Organic Frameworks | | | |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura | | | |
| MIL | Materials of Institute | | | |
| MOF/FeBDC | MOF à base de ferro e ácido tereftálico | | | |
| PCN | Rede de Coordenação Porosa (do inglês: Porous | | | |
| | Coordination Network) | | | |
| PET | Polietileno tereftalato | | | |
| рН | Potencial Hidrogeniônico | | | |
| SBUs | Unidades de Construção Secundária (do inglês: Secondary | | | |
| | Building Units) | | | |
| TGA | Análises termogravimétricas | | | |
| TG | Termogravimetria | | | |
| UiO | Universidade de Oslo (do inglês: University of Oslo) | | | |
| UV-Vis | Ultravioleta-Visível | | | |
| ZIF | Estruturas Zeolíticas de Imidazólio (do inglês: Zeolitic | | | |
| | Imidazolate Frameworks) | | | |

| Centímetros |
|---------------------------|
| Gramas |
| Gramas por mol |
| Hidrogênio |
| Horas |
| Litro |
| Miligrama por litro |
| Minutos |
| Mililitro |
| Partes por milhão |
| Microgramas |
| Microgramas por mililitro |
| |

LISTA DE SÍMBOLOS

| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
|---|-------|
| 2 OBJETIVOS | 12 |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | 12 |
| 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 12 |
| 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 3.1. ARSÊNIO: PROPRIEDADES QUÍMICAS E IMPACTOS AMBIENTAIS | 13 |
| 3.1.1 Métodos convencionais de remoção de arsênio | 14 |
| 3.1.2 Adsorção como método alternativo | 16 |
| 3.2 VISÃO GERAL DAS REDES METALORGÂNICAS | 19 |
| 3.2.1 Redes metalorgânicas: principais características | 19 |
| 3.2.2 Aplicação das MOFs para remoção de contaminantes de arsênio | 22 |
| 3.2.3 Enfoque na MOF à base de ácido tereftálico: síntese, aplicação e caracterização | 24 |
| 4 MATERIAIS E MÉTODOS | 26 |
| 4.1 SÍNTESE DA REDE METALORGÂNICA | 26 |
| 4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO | 27 |
| 4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fo | urier |
| (FTIR) | 27 |
| 4.2.2 Difração de Raios X (DRX) | 27 |
| 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 28 |
| 4.2.4 Análise de área superficial (Fisissorção de BET) | 28 |
| 4.2.5 Potencial Zeta | 28 |
| 4.3 ANÁLISE DE INTERAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS DE ARSÊNIO E A MOF | 28 |
| 4.3.1 Curva de calibração | 30 |
| 4.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO | 30 |
| 4.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE | 31 |
| 4.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH DA SOLUÇÃIO | 31 |
| 4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO | 32 |

SUMÁRIO

| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 3 |
|--|---|
| 5.1 SÍNTESE DA MOF/FEBDC | 3 |
| 5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC | 3 |
| 5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourie | r |
| (FTIR) | 4 |
| 5.2.2 Difração de raios X (DRX) | б |
| 5.2.3 Microscopia eletrônica e de varredura (MEV) | 7 |
| 5.2.4 Análise de área superficial (Fisissorção de BET) | 8 |
| 5.2.5 Potencial Zeta | 0 |
| 5.3 ESTUDO DA INTERAÇÃO DA MOF COM O ARSÊNIO4 | 2 |
| 5.3.1 Estudo da cinética de adsorção4 | 2 |
| 5.3.2 Avaliação do efeito da massa de adsorvente no estudo da cinética de adsorção4 | 3 |
| 5.3.3 Avaliação do efeito do pH do meio4 | 4 |
| 5.3.4 Isoterma de adsorção4 | 6 |
| 5.3.5 Curva de calibração e limite de arsênio4 | 7 |
| 6 CONCLUSÕES4 | 9 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 0 |
| ANEXOS | 0 |

1 INTRODUÇÃO

O arsênio (As) é um elemento químico metaloide localizado no Grupo 5A da Tabela Periódica dos Elementos. Este metaloide é um poluente de importância global que pode representar riscos significativos ao meio ambiente devido à sua composição e mobilidade. A poluição pode ser causada por impactos naturais ou provocados pelo homem, como em atividades dos setores da mineração, metalurgia etc. (BARRA et al., 2000; BUNDSCHUH et al., 2022). Tanto a Organização Mundial da Saúde (OMS) quanto autoridades brasileiras representadas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), definem na Resolução n.º 357 de 17 de março de 2005 que a concentração limite de arsênio em recursos hídricos (classe III) é 10 µg L⁻¹ (BUNDSCHUH et al., 2022; CARVALHO et al., 2017).

Atualmente, a poluição por arsênio dos recursos hídricos naturais afeta mais de 100 países (BUNDSCHUH et al., 2022). No Brasil, especialmente em Minas Gerais, a contaminação por arsênio está diretamente ligada à concentração das indústrias de mineração na região e aos frequentes desastres ambientais, que impactam principalmente o Quadrilátero Ferrífero. Os níveis de arsênio avaliados no Rio Doce foram próximos de 911 µg L⁻¹, mais de noventa vezes superior que o limite definido, após o rompimento da barragem de Fundão em Mariana, Minas Gerais (CARVALHO et al., 2017; TEIXEIRA et al., 2020).

Metodologias convencionais de remoção de arsênio como floculação, coagulação e troca iônica, apresentam uma série de desvantagens que dificultam sua utilização, como grandes quantidades de subprodutos, múltiplas etapas, ambientes complexos, alto custo e processos lentos. A adsorção destaca-se como uma tecnologia de aplicação viável devido à versatilidade dos adsorventes, processos mais simples e alta capacidade de adsorção (RAJENDRAN et al., 2021). As redes metalorgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks* – MOFs) são sólidos cristalinos porosos formados a partir de fortes ligações entre íons metálicos e ligantes orgânicos para formação de redes tridimensionais com propriedades ajustáveis, como geometria e tamanho de poro (OLIVEIRA et al., 2018).

Em razão das variadas combinações entre os ligantes orgânicos e íons metálicos muitas MOFs estão sendo avaliadas para adsorção do arsênio. A poluição é um problema que afeta o mundo e há necessidade de encontrar soluções com bom custo-efetivo e de fácil divulgação. A síntese de redes metalorgânicas baseadas em ácido tereftálico emergiu como uma solução promissora para a remoção de contaminantes, devido à diversidade de centros metálicos disponíveis e os diferentes modos de coordenação do ligante orgânico, ampliando assim as possibilidades de materiais que irão adsorver o arsênio.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é sintetizar e caracterizar a rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico e utilizá-la na remoção de arsênio por adsorção.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese da rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico através do método solvotermal.
- Caracterização da rede metalorgânica por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, área superficial (método BET) e potencial Zeta.
- Avaliação da capacidade adsortiva da rede metalorgânica, através de testes de cinética e isoterma de adsorção.
- Estudo da influência do pH e da massa de adsorvente na eficiência de adsorção de arsênio.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. ARSÊNIO: PROPRIEDADES QUÍMICAS E IMPACTOS AMBIENTAIS

O arsênio (As), localizado no Grupo 15 da Tabela Periódica dos Elementos, possui número atômico 33 e massa atômica 75. É considerado o 47º elemento mais abundante na crosta terrestre e possui forte capacidade de interagir com outros elementos. A contaminação por arsênio pode ser causada por influências naturais ou antropogênicas, tais como reações geoquímicas, emissões vulcânicas, mineração, indústria, pesticidas e herbicidas etc. (BARRA et al., 2000; RENER et al., 2022).

Em termos de aplicações, o arsênio é comercializado principalmente misturado com outros elementos químicos, sendo o arsênio metálico utilizado principalmente na produção de semicondutores. Em conjunto com outros elementos, seus principais usos são na produção de pesticidas, preservativos de madeira e fabricação de vidro. Porém, devido à sua toxicidade, o uso deste elemento vem diminuindo gradativamente (FONSECA, 2018).

Este elemento tem quatro estados de oxidação, dos quais arsenito (As^{3+}) e arseniato (As^{5+}) são os estados de oxidação mais dominantes na natureza. No entanto, arseno (As^{3-}) e arsênio (As^{0}) também podem estar presentes (CASELLA, 2023). A Tabela 1 lista as fórmulas químicas e os nomes dos compostos das principais espécies de arsênio. Na água, essas espécies se encontram desprotonadas e sua forma depende do pH do meio. Devido aos diversos estados de oxidação, a toxicidade deste elemento está intimamente relacionada à sua forma química, sendo as espécies inorgânicas e trivalentes mais tóxicas (GRIGOLETTO, 2022).

| Nomenclatura | Fórmula química |
|-------------------------|---------------------------------|
| Arsina | AsH ₃ |
| Ácido arsenioso | H ₃ AsO ₃ |
| Ácido arsênico | H_3AsO_4 |
| Ácido meta-arsenioso | HAsO ₂ |
| Ácido monometilarsônico | $CH_2H_2AsO_3$ |

Tabela 1 - Principais espécies de arsênio encontradas na água

Fonte: Adaptado de Grigoletto (2022).

O consumo prolongado de arsênio pode causar uma série de doenças, incluindo casos fatais. Os principais sintomas associados à exposição incluem descoloração da pele, câncer de pele, pulmão e bexiga, bem como efeitos nos sistemas gastrointestinal, cardiovascular e respiratório. Nas crianças, a intoxicação crônica pode inibir o desenvolvimento cognitivo.

Devido à falta de tratamentos comprovados para o envenenamento crônico por arsênio, a redução da exposição é a medida mais eficaz para a proteção da saúde (WHO, 2018).

Os casos de contaminação com este elemento são visíveis em todos os continentes, mas os casos na Ásia, especialmente na Índia, são mais críticos. Os primeiros sinais de arsênio nas águas subterrâneas da Índia foram relatados na década de 1980. Ficou evidente na década 1990, quando um estudo acadêmico pioneiro mostrou os riscos para a saúde pública ao consumir água contaminada (RAHAMAN; MISE; ICHIHARA, 2022; WHO, 2018).

O estado de Minas Gerais (Brasil) conhecido por suas reservas minerais, especialmente no Quadrilátero Ferrífero, é afetado pela contaminação por arsênio devido às atividades de mineração, metalurgia e processos naturais de oxidação e intemperismo. Mais de 50% das áreas do estado são impactadas pela contaminação das águas subterrâneas pela mineração e atividades industriais, a responsabilidade pelo monitoramento dessas áreas contaminadas é do Instituto Mineiro de Gestão das Águas (SOUZA, et al., 2022).

A cidade de Paracatu, localizada no noroeste do estado, foi diretamente afetada pela atividade garimpeira devido às suas jazidas de ouro. Moradores localizados próximos à região da mineração possuem maior exposição a este elemento. Análises conduzidas na região indicaram níveis de arsênio acima do permitido, afetando tanto o solo quanto os recursos hídricos locais (CASTILHOS et al., 2020; EFFTING, 2017).

Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para a redução e remoção do arsênio, considerando os riscos associados à sua exposição. Exemplos incluem biorremediação (ISLAM et al., 2023), troca iônica (KARAKURT; PEHLIVAN; KARAKURT, 2019), filtração por membrana (ZHANG et al., 2018), adsorção (SINGH et al., 2023) e coagulação (ÖZDEMİR, 2022). Cada uma dessas tecnologias apresenta vantagens e desvantagens, e a escolha entre elas depende das características do ambiente, do material e dos recursos disponíveis.

3.1.1 Métodos convencionais de remoção de arsênio

Para alcançar os valores limites estabelecidos para o arsênio em recursos hídricos, têm sido estudadas diversas tecnologias e métodos de tratamento. Entre os mecanismos mais utilizados estão a coagulação e floculação, que visam aglomerar impurezas que estejam em suspensões finas ou dissolvidas. Coagulantes catiônicos, como o cloreto de ferro(III) e o sulfato de alumínio, são usados para neutralizar as forças repulsivas das partículas, que se aglomeram na etapa de floculação e são isoladas por filtração (RATHI; KUMAR, 2021).

A coagulação-floculação não é uma tecnologia específica para remoção de arsênio e sua eficiência é influenciada pelas propriedades físico-químicas da água, especialmente pelo pH. Além disso, este processo leva à produção de resíduos perigosos, o que requer métodos

adequados de tratamento e descarte. É importante ressaltar a importância do processo de préoxidação, uma vez que os coagulantes utilizados são capazes apenas de remover o arsenato (AsO₄³⁻) (RAJENDRAN et al., 2021; RATHI; KUMAR, 2021).

Métodos eletroquímicos, principalmente a eletrocoagulação, têm sido estudados devido à sua metodologia simplificada. O processo de eletrocoagulação consiste em duas etapas distintas: a primeira envolve a conversão do arsênio(III) em arsênio(V), e a segunda consiste na remoção por meio do uso de coagulantes, resultando na formação de flocos que são sedimentados e filtrados. No entanto, esse mecanismo possui algumas desvantagens, como a baixa eficácia na presença de interferentes, como fosfato, e a geração de um volume considerável de resíduos ao término do processo (WEERASUNDARA; OK; BUNDSCHUH, 2021).

No processo de troca iônica para a remoção de arsênio, são usadas resinas de bases cloradas, em que ocorre a troca dos ânions de cloro alocados na parte externa da resina com as espécies iônicas presentes do fluido contaminado. Dessa forma, o arsênio interage com a superfície da resina, reduzindo sua concentração. Essa metodologia apresenta como vantagem a não exigência de ajuste de pH. No entanto, essa abordagem é eficaz apenas para a remoção de As(V) da água, e a presença de íons, como nitratos e carbonatos, pode comprometer a eficiência do processo. Além disso, a alta concentração de íons e sólidos dissolvidos acelera a necessidade de regeneração da resina, reduzindo sua vida útil (CASELLA, 2023; RAJENDRAN et al., 2021).

A biorremediação baseia-se na conversão de substâncias tóxicas em compostos menos nocivos por meio de processos químicos iniciados por bactérias e outros organismos vivos. Esses processos podem envolver reações de oxirredução, complexação, metilação, entre outros. Diversos microrganismos têm sido avaliados para a biorremediação do arsênio, como bactérias dos gêneros *Pseudomonas sp.* e *Bacillus sp.*, fungos do gênero *Aspergillus sp.* e macroalgas e microalgas. Apesar de diversos estudos nesta área, essa técnica está atualmente sendo testada em nível laboratorial e piloto. A implementação em larga escala requer ainda mais estudos e adaptações (IRSHAD et al., 2021; MEHDI et al., 2021).

O processo de filtração por membranas apresenta diversas vantagens em comparação com outras técnicas mencionadas, como elevada seletividade, eficiência e robustez operacional. As membranas possuem morfologias distintas, incluindo diferentes tamanhos médios dos poros, como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, todos os processos eficazes para a remoção de arsênio. Tal técnica possui um investimento inicial elevado para

instalação e alto consumo de água, sendo vantajosa apenas na remoção de quantidades de traço de arsênio (CASELLA, 2023; RAJENDRAN et al., 2021).

3.1.2 Adsorção como método alternativo

A técnica de adsorção tem se destacado no tratamento de água para a remoção de substâncias, principalmente aquelas em menores concentrações, que frequentemente demonstram resistência à remoção por outras tecnologias. A Figura 1 apresenta exemplos de materiais adsorventes e suas vantagens.



Figura 1 - Materiais adsorventes e suas vantagens

Fonte: Grigoletto. (2022)

A adsorção é um fenômeno de transferência de massa no qual substâncias sólidas, chamadas de adsorvato, se concentram na superfície de outras substâncias, os adsorventes, presentes em fluidos líquidos ou gasosos. Isso ocorre por meio da interação intermoleculares ou ligações químicas entre essas substâncias (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção pode ser classificada como física ou química, dependendo da natureza das forças envolvidas e da sua intensidade. Na adsorção física, também conhecida como fisissorção, a interação entre o adsorvato e os adsorvente ocorre por meio de forças de baixa intensidade como forças de van de Waals e forças eletrostáticas. Por ser uma interação fraca, esse tipo de adsorção é reversível e rápida. A adsorção química, ou quimissorção, envolve uma reação química por meio do compartilhamento ou troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e da superfície do adsorvente. Por esse motivo, é uma técnica altamente específica, pois os adsorventes devem possuir sítios ativos capazes de adsorver as substâncias de interesse e de interação forte, devido à formação de uma ligação química (NASCIMENTO et al., 2014).

Para uma adsorção eficaz, vários fatores devem ser controlados, pois influenciam diretamente o processo. Esses fatores podem ser divididos em três grupos: condições operacionais, natureza do adsorvente e natureza do adsorvato. Por exemplo, em termos das características do adsorvente e do adsorvato, a área superficial do adsorvente e a polaridade do adsorvato são fatores relevantes para a eficiência do processo. Entre as condições operacionais que influenciam o processo, destacam-se o pH e a temperatura do meio (NASCIMENTO et al., 2014).

O estudo da adsorção de um determinado adsorvente, mantendo pH e temperaturas constantes, é comumente realizado por meio de isotermas de adsorção. As isotermas são representações gráficas que relacionam a concentração do adsorvato em equilíbrio com a quantidade de adsorvato que está adsorvida pelo adsorvente. A eficiência do processo pode ser determinada pela análise do formato da isoterma, a Figura 2 apresenta os formatos comumente encontrados (CASELLA, 2023; MACHADO, 2020; SILVA, 2020).



Figura 2 - Isotermas de adsorção mais comuns

As equações de Langmuir e Freundlich são empregadas para quantificar as espécies adsorvidas durante o processo de adsorção. Elas relacionam a capacidade de adsorção com a concentração restante de adsorvato na solução. Com dois parâmetros variáveis, essas equações descrevem o comportamento do experimento, justificando assim seu amplo uso para elucidação do processo adsortivo (SILVA, 2020).

Na literatura, são destacadas diversas espécies utilizadas para a remoção de arsênio em água. Os adsorventes à base de carvão ativado são utilizados para a remoção de diversos contaminantes em recursos hídricos. Entretanto, o carvão ativado virgem apresenta resultados menos satisfatórios quando comparado a outras alternativas existentes, além de apresentar diversas complicações durante o processo de regeneração. Com modificações em sua estrutura química e em combinação com outras substâncias como o ferro, torna-se mais propício para a remoção de arsênio. No entanto, devido à presença de substâncias com tecnologias mais avançadas e eficazes para a remoção de arsênio, o uso e a pesquisa deste material têm sido escassos (CARNEIRO et al., 2021; LIU et al., 2020).

Kalaruban et al. (2019) avaliaram o carvão ativado granular impregnado com ferro para a remoção de arsênio aplicado em filtros de coluna. Comparado ao carvão ativado granular puro, que apresentou uma capacidade de adsorção de 118 a 133 μ g g⁻¹, o carvão ativado granular impregnado com ferro teve uma capacidade de 306 μ g g⁻¹.

Outra aplicação importante de substâncias que possuem o elemento carbono, são os nanotubos de carbono, cujos poros possuem maior volume e diâmetro médio em comparação com o carvão ativado. Muitos estudos têm demonstrado uma eficiência de adsorção relativamente baixa inicialmente, porém, várias modificações têm sido propostas para melhorar o desempenho dessa técnica. Por exemplo, em um estudo de 2020, a incorporação de óxidos mistos de cério e ferro na superfície da estrutura resultou em uma capacidade de adsorção de 30,96 e 28,74 mg g⁻¹ para As(V) e As(III), respectivamente, a 25 °C. Apesar desses avanços, essa técnica ainda demanda adaptações e estudos adicionais para aprimorar seu rendimento (BASSYOUNi et al., 2020; CARNEIRO et al., 2021).

Outro material que tem sido avaliado são os adsorventes provenientes de materiais naturais ou biomassa residual, os quais oferecem um maior custo-benefício. Um exemplo notável, é o resíduo da indústria de arroz, os adsorventes a base de casca de arroz. A região asiática, local com elevada contaminação por arsênio, se destaca como uma grande produtora de arroz, indicando ser uma solução potencial para a remoção deste contaminante. Curiosamente, é comum encontrar na literatura casos de contaminação relacionados ao consumo de arroz contaminado. Devido ao fato de que o arroz é um grão cultivado em solos com excesso de água, isso aumenta a mobilidade do arsênio e sua acumulação no alimento. Portanto, a mitigação dessa contaminação durante o cultivo é a primeira etapa crucial para a aplicação dessa técnica (CARNEIRO et al., 2021; SOUZA et al., 2014).

Casella (2023) sintetizou diferentes adsorventes alternativos a partir de casca de arroz para a adsorção de As(V) da água: casca de arroz in natura, carvão de casca de arroz de pirólise solar e carvão de casca de arroz de pirólise convencional. Todos os adsorventes avaliados mostraram-se eficientes. A casca de arroz in natura e o carvão de casca de arroz por pirólise solar apresentaram eficiências de adsorção de 88,96% e 92,80%, respectivamente, nas condições de pH 8, agitação de 200 rpm, dosagem de 1 g L⁻¹ e concentração inicial de arsênio (V) de 500 μ g g⁻¹. O carvão de casca de arroz por pirólise convencional apresentou uma eficiência de remoção de 97,90% nas condições ótimas de pH 8, agitação de 120 rpm, dosagem de 1 g L⁻¹ e concentração inicial de arsênio (V) de 500 μ g g⁻¹.

3.2 VISÃO GERAL DAS REDES METALORGÂNICAS

3.2.1 Redes metalorgânicas: principais características

As primeiras estruturas das redes metalorgânicas (do inglês: *Metal-Organic Frameworks* – MOFs) foram projetadas no final da década de 1980 e início da década de 1990, mas sem resultados satisfatórios. Foi a investigação conduzida pelo grupo do pesquisador Yaghi que despertou o interesse da comunidade científica nestes novos compostos multifuncionais. A síntese da MOF-5 utilizando o zinco metálico e o ácido tereftálico, resultou em uma estrutura estável e aplicável, marcando o início dos avanços no estudo desse material (NGULE, 2020). Atualmente, as redes metalorgânicas mais estudadas incluem: UiO (University of Oslo), ZIF (Zeolitic Imidazolate Frameworks), PCN (Porous Coordination Network), MIL (Materials of Institute), IRMOF (Isoreticular Metal-Organic Frameworks), entre outras (LIN et al., 2023).

As redes metalorgânicas são sólidos cristalinos porosos, formados por fortes ligações entre aglomerados metálicos (nós metálicos) e ligantes orgânicos (espaçadores), como mostrado na Figura 3 (OLIVEIRA et al., 2018).



Figura 3 - Esquema de formação da MOF

Fonte: adaptado de Carrasco (2018)

Os aglomerados metálicos representam as partes inorgânicas e metálicas da estrutura, variando desde metais alcalino terrosos até lantanídeos, como, Mg(II), Fe(III), o Ti(III) e o Zr(IV), além de combinações de elementos inorgânicos (FURUKAWA et al., 2011; PIRES,

2022). São representados por figuras geométricas, denominadas de Unidades de Construção Secundária (do inglês: *Secondary Building Units* - SBUs), que constituem as unidades de complexos formados pela coordenação dos sítios ativos do aglomerado metálico e do ligante orgânico. As SBUs podem apresentar geometrias diversas, podendo ser finitas, como um octaedro, ou infinitas, como uma haste de metais que se estende ao longo de um eixo (MARTINS, 2022; OLIVEIRA, 2018).

Já os ligantes orgânicos são compostos por moléculas orgânicas contendo, principalmente, anéis aromáticos e heteroátomos, como oxigênio, ou seja, estruturas doadoras de elétrons (PIRES, 2022). Um exemplo é o ácido tereftálico (H₂BDC), reagente comercial extremamente utilizado principalmente para a produção de polímeros (MARTINS, 2022). A combinação do SBUs em octaedro e o ligante orgânico BDC (1,4-dicarboxilato de benzeno) resulta na estrutura da MOF-5, como apresentado na Figura 4 (OLIVEIRA, 2018).



Fonte: adaptado de Oliveira (2018)

Segundo Junior (2020), as redes metalorgânicas podem ser classificadas de acordo com sua dimensionalidade, ou seja, sua topologia. Com base nos tamanhos dos poros, na capacidade de formação dos poros e na interação com outras partículas, essas redes podem assumir as seguintes dimensões:

- a) 0D: espaços curtos para passagem de outras moléculas;
- b) 1D: poros regulares e definidos, permitem a passagem de outras substâncias;

c) 2D: possui estrutura organizadas em cadeias retas ou em zigue-zague;

d) 3D: suas redes se estendem em três dimensões do espaço.

A Figura 5 exemplifica as dimensões nas quais as redes metalorgânicas podem ser classificadas.



Figura 5 - Dimensões das redes metalorgânicas

Fonte: adaptado de Junior (2020); Kawata et al. (1996)

A nomenclatura das MOFs pode ser desenvolvida de acordo com vários critérios, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC) recomenda o uso do local de origem ou grupo de pesquisa seguido de um número para nomear e distinguir essas estruturas. Ainda, as MOFs podem ser nomeadas com a combinação do metal e o ligante orgânico, por exemplo, a rede metalorgânica Zn-MOF-5 pode ser denominada como ZnBDC (OLIVEIRA, 2018).

Para a síntese de redes metalorgânicas, diferentes métodos têm sido relatados, como síntese assistida por micro-ondas, síntese sonoquímica, reações eletroquímicas e mecanoquímicas. Tradicionalmente, a síntese é realizada sob condições solvotérmicas, condições hidrotérmicas ou temperatura ambiente, misturando a fonte metálica com o ligante orgânico (com ou sem moléculas auxiliares) por difusão lenta ou adição direta (MAIA, 2022). As propriedades das MOFs são diretamente influenciadas pelas condições de temperatura, pressão, método de aquecimento e solvente orgânico utilizados. O método solvotérmico apresenta a vantagem de produzir MOFs com elevada cristalinidade e boa estabilidade. No entanto, esse método também possui desvantagens, como reação lenta e baixo rendimento (LIN et al., 2023).

Devido à sua alta área superficial e porosidade, as MOFs têm uma ampla gama de aplicações, tais como armazenamento de gases (HE et al., 2014), catálise (YAN et al., 2023), entrega de medicamentos (WANG et al., 2020), separação de substâncias (YANG; HU, 2022), adsorção de compostos (SUN et al., 2019), entre outras (ZHU et al., 2020). Além disso, devido à grande variedade de compostos que podem ser sintetizados através das combinações entre os nós metálicos e os espaçadores, bem como as possibilidades de modificações pós-sintéticas, esses materiais são altamente específicos para suas aplicações pretendidas e oferecem uma elevada qualidade de desempenho (NGULE, 2020; OLIVEIRA, 2018).

3.2.2 Aplicação das MOFs para remoção de contaminantes de arsênio

As redes metalorgânicas têm se destacado como uma alternativa promissora para a remoção de metais tóxicos de recursos hídricos, apresentando vantagens competitivas em relação aos adsorventes tradicionais. Esses materiais têm potencial para desempenhar um papel crucial na purificação da água nos próximos anos, impulsionados pelo contínuo avanço em seu estudo (LIN et al., 2023).

A Tabela 2 apresenta uma revisão dos estudos anteriores sobre o tema, além de uma comparação das capacidades adsortivas dos diferentes materiais.

| Espécie de | Dada | Capacidade | |
|------------|--|-----------------------|------------------------|
| Especie de | Reue | adsortiva | Fonte |
| arsenio | metalorganica | (mg g ⁻¹) | |
| As(V) | MIL-101(Fe) | 124 | CAI; MAO; SONG, 2018 |
| As(V) | MIL-101(Al) | 128 | CAI; MAO; SONG, 2018 |
| As(V) | MIL-125(Ti) | 46.34 | LIU et al., 2021 |
| As(V) | ZIF-8 | 52.5 | SCHELLING et al., 2020 |
| As(V) | UiO-66 | 40 | XU et al., 2020 |
| As(V) | Zn-MOF-74 | 325 | YU et al., 2019 |
| As(V) | Fe/Mg-MIL-88B | 303.6 | GU et al., 2019 |
| As(V) | AUBM-1 | 103.1 | ATALLAH et al., 2018 |
| As(III) | ZIF-67-NS | 516 | ZHAO et al., 2020 |
| As(III) | UiO-66 | 205 | HE et al., 2019 |
| As(III) | Zn-MOF-74 | 211 | YU et al., 2019 |
| As(III) | MIL-53 (Al) | 53 | CHOWDHURY et al., 2018 |
| As(III) | CoFe ₂ O ₄ @MIL- | 144 | YANG: YIN 2017 |
| A5(111) | 100(Fe) | 177 | 171100, 1111, 2017 |
| As(III) | Fe-Co-MOF-74 | 266 | SUN et al., 2019 |

Tabela 2 - Capacidades adsortivas de MOFs para adsorção de arsênio

Vários materiais, como carvão ativado, óxidos metálicos e zeólitas, foram avaliados para remoção de arsênio em ambientes aquáticos. Embora sejam econômicos em comparação as MOFs, esses materiais necessitam de seletividade, além de exigirem condições específicas para uma adsorção eficaz. As MOFs destacam-se como adsorventes de arsênio porque, além de serem reutilizáveis, podem ser otimizadas para aumentar a capacidade de adsorção. Além disso, a maioria das MOFs apresentam boa estabilidade, seletividade em água e são resistentes à interferência de substâncias que podem estar presentes no meio aquoso (como Mg^{2+} , Cl^- e materiais orgânicos). Portanto, as redes metalorgânicas provaram ser uma opção eficaz para a remoção de arsênio. No entanto, é necessário o estudo sobre a aplicação em ambientes aquáticos reais, bem como a expansão e melhoria verde do seu processo de síntese, e essas questões devem ser abordadas em estudos futuros (WANG; LUAN; WU, 2019).

3.2.3 Enfoque na MOF à base de ácido tereftálico: síntese, aplicação e caracterização

O ácido tereftálico, também conhecido como 1,4-benzenodicarboxílico (H₂BDC) é um composto orgânico com fórmula molecular $C_8H_6O_4$ e peso molecular de 166 g mol⁻¹. O ponto de sublimação ocorre acima de 300 °C e apresenta baixa solubilidade em água e álcool, sendo solúvel em alguns álcalis. É amplamente utilizado na indústria como matéria-prima, sendo essencial na produção de polietileno tereftalato (PET), fibras e filmes de poliéster. Considerado tóxico devido ao seu papel como desregulador endócrino, sua síntese mais comum ocorre por meio da oxidação catalítica do p-xileno (CARMO, 2018; MANFREDI et al., 2023). A Figura 6 exemplifica sua estrutura.





Fonte: Manfredi et al. (2022)

O 1,4-benzenodicarboxílico foi o primeiro ligante orgânico empregado para a síntese de uma rede metalorgânica, a Zn₄O(BDC)₃. Este ácido leva à formação de MOFs altamente simétricas e robustas, devido aos grupos carboxilatos igualmente espaçados (MARTINS, 2022). A estabilidade em água da rede metalorgânica é um fator crucial para sua aplicação na remoção de contaminantes em recursos hídricos (LIN et al., 2023). Para evitar a hidrólise da substância, é essencial escolher cátions metálicos com maior número de coordenação e ligantes orgânicos contendo grupos carboxilatos, como o ácido tereftálico. Dessa forma, a síntese da MOF com esses elementos promove ligações covalentes coordenadas fortes entre o cátion metálico e o ligante, prevenindo a quebra de sua estrutura (PIRES, 2022).

Por isso, as redes metalorgânicas formadas por metais trivalentes ligados ao benzeno-1,4-dicarboxilato (BDC) têm um papel especial na pesquisa, principalmente aquelas que usam o ferro. Um exemplo é a MIL-101(Fe), que é formada por ferro com estado de oxidação +3 e tereftalato, apresentando uma estrutura rígida com uma área superficial elevada, e a MIL-53(Fe) que exibe transições de fases bem definidas entre poros amplos e estreitos em uma estrutura flexível, a Figura 7 exemplifica a estrutura dessas redes metalorgânicas (BARA et al., 2021).



Figura 7 - Estrutura da MIL-101 (Fe) e MIL-53 (Fe)

Fonte: adaptado de BARA et al. (2021)

As técnicas mais comuns para a caracterização de redes metalorgânicas incluem a difração de raios-X (DRX) para a identificação de fases, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com detector de energia dispersiva (EDS) para análise da morfologia das amostras, e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para confirmação dos grupos funcionais. Além disso, o analisador de área superficial é utilizado para determinar a área superficial, volume de poros e diâmetro médio de poros do material, enquanto análises termogravimétricas (TGA) são realizadas utilizando um analisador termogravimétrico para estudar a estabilidade térmica da amostra (AJPI et al., 2023; GHOSH; DAS, 2020).

A partir dessas considerações, a MOF à base de ferro e ácido tereftálico (MOF/FeBDC) surge como um material adsorvente para a remoção de contaminantes de arsênio presentes nos corpos hídricos. Assim, este trabalho tem como objetivo avaliar a possibilidade de adsorção de arsênio utilizando a rede metalorgânica formada a partir do ferro e do ácido tereftálico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 SÍNTESE DA REDE METALORGÂNICA

No presente trabalho, a MOF à base de ferro e ácido tereftálico (FeBDC) foi sintetizada conforme descrito na metodologia adaptada do estudo realizado por Edebali, (2023).

Inicialmente, 2,703 g de cloreto de ferro(III) (Êxodo Científica) foram pesados e adicionados em um béquer, em seguida, foram adicionados 10,0 mL de dimetilformamida (DMF) (Synth) e misturou até a dissolução. Em um segundo béquer, 0,831 g de ácido tereftálico (Aldrich Sigma) foram pesados e dissolvidos em 25,0 mL de DMF.

A solução resultante do primeiro béquer com cloreto de ferro(III) (Êxodo Científica) foi transferida para o segundo béquer e a mistura foi submetida ao banho ultrassônico (ECD-Sonic) por 20 minutos. Logo após, a mistura foi alocada no reator hidrotermal revestido de teflon® e o equipamento foi cuidadosamente fechado. Após esta etapa, o reator foi submetido ao aquecimento na estufa (Sterilifer) a 110 °C por 24 horas.

Ao final desse período, o reator foi retirado da estufa e o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. O material obtido foi lavado com água destilada e com 10,0 mL de hidróxido de sódio (Neon) 0,5 mol L⁻¹, previamente preparado, centrifugado a 5000 rpm durante 5 minutos, e posteriormente seco em estufa a 70 °C por 3 dias (Figura 8).





Fonte: Autoria própria (2024)

Após a secagem, o material produzido foi triturado e pesado, resultando em 0,790 g de um sólido de cor laranja. Foram adicionados 150 mg da rede metalorgânica previamente sintetizada em um tubo tipo Falcon com tampa contendo 10,0 mL de metanol (Panreac). O sistema foi mantido em repouso por 1 dia para a limpeza dos poros da estrutura. Após o período, realizou-se a centrifugação a 5000 rpm durante 5 minutos, seguida da remoção do solvente de limpeza do tubo. Posteriormente, foram adicionados mais 10,0 mL de metanol (Panreac) e repetiu-se esse procedimento por 3 dias. Repetiu-se o processo por mais três dias com a adição de 10 mL de diclorometano (Honeywell) ao material, resultando em 7 dias de limpeza. Por fim, o material foi submetido à secagem . O material sintetizado foi espalhado em uma Placa Petri e submetido à estufa a 100 °C por 24 horas (Figura 9). Após este processo, o material foi triturado e armazenado em um dessecador.





Fonte: Autoria própria (2024)

4.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

4.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foi realizada com o equipamento SHIMADZU modelo IRPrestige-21, acessório FTIR, por transformada de Fourier. O método de preparo de amostra foi pastilha e faixa de trabalho de 4000 a 400 cm⁻¹, no Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Química do CEFET-MG.

4.2.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X foi obtida em difratômetro SHIMADZU, modelo XRD-7000 X-Ray Diffractometer, corrente 30 mA, velocidade 2° min⁻¹, faixa de varredura entre ângulos 5° $< 2^{\circ} < 80^{\circ}$ e utilizando fonte de radiação de cobre, localizado no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais CEFET–MG.

4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do material sintetizado foi obtida pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em aparelho SHIMADZU, modelo SSX500 superscan. As amostras foram dispersas em uma placa de silício. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais CEFET-MG.

4.2.4 Análise de área superficial (Fisissorção de BET)

A área superficial e o volume de poros da rede metalorgânica foram obtidos pelo método multiponto BET (Brunauer-Emmett-Teller) em aparelho Autosorb, da Quantachrome Corporation, utilizando nitrogênio líquido à temperatura de 373,15 K. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia do Departamento de Materiais CEFET-MG.

4.2.5 Potencial Zeta

O potencial Zeta foi medido em diferentes valores de pH utilizando o equipamento Zetasizer Nano da marca Malvern. Para a análise, preparou-se uma dispersão a 1% m/m, com 10 mg da rede metalorgânica em 100,0 mL de água destilada, que foi submetida a ultrassom por 30 minutos. Após esse período, a dispersão foi dividida em frascos, distribuindo 10,0 mL em cada um. O pH de cada frasco foi ajustado para 2, 4, 6, 8 e 10, utilizando soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, com um frasco mantido sem ajuste de pH para análise do pH original do meio.

4.3 ANÁLISE DE INTERAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS DE ARSÊNIO E A MOF

No presente trabalho, o estudo da interação dos compostos de arsênio com MOF à base de ferro e ácido tereftálico foi realizado conforme descrito na metodologia do estudo realizado por (MARCZENKO; BALCERZAK, 2000). No método azul de molibdênio, o arsênio reage com uma solução ácida de molibdato de amônio, resultando na formação de ácido heteropoliarsênico de molibdênio. Essa substância formada é então reduzida, gerando o complexo de coloração azul.

Para a avaliação da adsorção de arsênio na rede metalorgânica sintetizada foi preparada uma solução estoque de trióxido de arsênio(III) com concentração 200 mg L⁻¹. Para o preparo de 250 mL de solução de arsênio(III), foi pesado 0,05 g em balança analítica e dissolveu em 40,0 mL de solução 2,5 mol L⁻¹ NaOH (Neon). Após a solubilização, a solução foi neutralizada com solução de 2 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (Êxodo Científica). A solução foi transferida para um balão e avolumou-se com água ultrapura. A solução foi armazenada e devidamente identificada. O experimento foi realizado à temperatura constante de 30 °C, pH da solução em 6,68, agitação de 180 rpm, durante uma hora. Após o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, a solução foi centrifugada a 5000 rpm durante 5 minutos, em seguida transferiu-se o sobrenadante para um recipiente limpo, com auxílio de uma seringa.

A determinação da concentração de arsênio foi realizada utilizando o método do arsenomolibdênio heteropoliácido, em que uma alíquota foi coletada e levada para ser complexada com as soluções citadas abaixo. A análise foi realizada em um espectrofotômetro UV-Vis, com cubeta de quartzo, localizado no Laboratório do Grupo de Catálise e Processos Tecnológicos do CEFET-MG.

Foram preparadas três soluções distintas: ácido sulfúrico, molibdato de amônio e hidrazina. A solução de ácido sulfúrico 2 mol L^{-1} foi preparada com a adição de 5,3 mL de ácido sulfúrico 98% (Êxodo Científica) em um balão volumétrico de 50,0 mL em banho de gelo e o menisco foi atingido com água deionizada. Para o preparo da solução de molibdato de amônio, foi pesada com precisão 0,500 g de molibdato de amônio (Fmaia), que posteriormente foi solubilizada usando a solução previamente preparada de ácido sulfúrico. O volume do balão volumétrico de 50,0 mL foi completado até o menisco com a mesma solução. Por fim, a solução de hidrazina foi preparada em um outro balão volumétrico de 50,0 mL, adicionando-se 0,050 g de sulfato de hidrazina (Merck) e avolumou-se com água ultrapura.

Após o preparo das soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina, foram adicionados em um balão volumétrico o mesmo volume das soluções de complexação e da solução que passou pelo processo de adsorção, levou-se para aquecimento em banho-maria em 60 °C por 10 minutos, obtendo-se o complexo de arsenomolibdênio, de coloração azul (Figura 10).





Fonte: Autoria própria (2024)

Também foi preparado um complexo com uma solução que não passou pelo processo de adsorção, sendo denominada de branco do experimento.

4.3.1 Curva de calibração

Para a curva de calibração, utilizou-se a solução estoque com concentração de 200 mg L^{-1} de trióxido de arsênio. A partir dessa solução, foram preparadas 5 soluções padrão com concentrações conhecidas de 10, 20, 30, 40, 50, 80 e 100 mg L^{-1} cada uma em um volume de 10,0 mL. Cada alíquota foi transferida para um tubo de ensaio e complexada com a mistura de soluções de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina, sendo então aquecidas em banho-maria a 60 °C por 10 minutos. A absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro de UV-Vis, utilizando uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm, a um comprimento de onda de 840 nm.

4.4 ESTUDO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os testes de cinética de adsorção de arsênio na presença da MOF foram conduzidos em triplicata, utilizando soluções de arsênio (50 mg L⁻¹), pH 7, 60 mg da rede metalorgânica. Amostras de 5,0 mL foram retiradas em intervalos de 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos (Figura 11).



Figura 11 - Sistemas para experimento de cinética

Fonte: Autoria própria (2024)

Após o tempo determinado, a solução foi centrifugada por 5 minutos, em seguida complexada com a mistura de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina. Posteriormente, essas soluções foram aquecidas em banho-maria a uma temperatura de 60 °C por um período de 10 minutos. A absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro de UV-Vis com cubeta de quartzo.

4.5 AVALIAÇÃO DO EFEITO DA MASSA DE ADSORVENTE

O estudo da massa ótima de adsorvente foi realizado em triplicata, variando-se a massa da rede metalorgânica entre 30 e 90 mg. Para isso, foram utilizados seis sistemas, pH 7 e volume de 10,0 mL, cada um correspondente a um tempo específico: 15, 30, 45, 60, 120 e 180 minutos, todos com soluções de arsênio (50 mg L⁻¹). Após o tempo determinado, as alíquotas filtradas foram centrifugadas e complexadas com uma mistura de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina.

4.6 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO pH DA SOLUÇÃO

Para a determinação do pH ótimo para a adsorção de arsênio, em cinco 5 tubos de ensaio, colocaram-se, em cada, 30 mg de MOF em contato com 5,0 mL de solução de trióxido de arsênio, ajustados aos pH de 3, 5, 7, 8 e 10. O ajuste de pH foi realizado com soluções de H₂SO₄ e NaOH, soluções empregadas no preparo da solução de trióxido de arsênio. Os sistemas foram

mantidos sob agitação constante por 3 horas. Após o tempo determinado, a solução foi centrifugada e complexada com a mistura de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina.

4.7 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A rede metalorgânica de ferro e ácido tereftálico (FeBDC) foi avaliada quanto a capacidade adsortiva por meio da isoterma de adsorção. Para isso, cinco tubos de ensaio foram preparados e identificados. Em cada tubo, foram colocados 30 mg de MOF em contato com 5,0 mL de solução de trióxido de arsênio com concentrações de 30, 70, 100 e 200 mg L⁻¹. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante durante 3 horas.

Após o tempo determinado, a solução foi centrifugada por 5 minutos, em seguida complexada com a mistura de molibdato de amônio e sulfato de hidrazina. Posteriormente, essas soluções foram aquecidas em banho-maria a uma temperatura de 60 °C por um período de 10 minutos. A absorbância das soluções foi medida em um espectrofotômetro de UV-Vis com cubeta de quartzo.

A isoterma da adsorção foi obtida por meio do cálculo da quantidade de arsênio adsorvida por massa de material, Q_e (mg g⁻¹). (Equação 1).

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$
 Equação 1

Em que:

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

 $C_0 = concentração inicial$

Ce = concentração em equilíbrio

V = volume de solução de arsênio (0,005 L)

m = massa de MOF/FeBDC utilizado (0,03 g)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DA MOF/FEBDC

Após a retirada da solução do reator solvotermal, foram observados indícios da formação da rede metalorgânica, indicados pela coloração alaranjada. Após os processos de lavagem, centrifugação e secagem do sólido, obteve-se a rede metalorgânica de ferro e ácido tereftálico, conforme demonstrado na Figura 12.



Figura 12 - Rede metalorgânica de ferro e ácido tereftálico

Fonte: Autoria própria (2024)

Após a obtenção do pó, foi possível pesá-lo, resultando em 0,790 gramas de rede metalorgânica. Para a síntese, foram utilizados 2,703 gramas de cloreto de ferro (III) e 0,831 gramas de ácido tereftálico como materiais de partida. O rendimento da reação foi de 71,2%.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DA MOF/FeBDC

A rede metalorgânica sintetizada foi caracterizada por meio das seguintes técnicas: espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e potencial Zeta. Além disso, a área superficial e o volume de poros da rede metalorgânica foram determinados pelo método multiponto BET.

5.2.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 13, apresenta os espectros de absorção na região do IV, obtidos no modo ATR, para a MOF/FeBDC e para os seus respectivos precursores.

Figura 13 - Espectro obtido na região do infravermelho para a MOF/FeBDC e seus respectivos precursores



No espectro de IV (Figura 13) referente ao precursor de ferro (FeCl₃·6H₂O), foram observadas a banda em 682 cm⁻¹ (1) corresponde às vibrações transversais da ligação entre o ferro e o cloro. A banda em 1600 cm⁻¹(2) é atribuída ao modo de vibração da molécula de água. As bandas intensas de deformação angular de H–O–H, atribuídas à água coordenada, entre 3610 e 3000 cm⁻¹ (3). Essas bandas também podem indicar a presença significativa de água na amostra (PIRES, 2022).

No espectro do ácido tereftálico, a banda em 727 cm⁻¹ (1) é resultante do padrão de substituição para do ácido, além da presença de banda no número de onda 1674 cm⁻¹ (5), característica da deformação angular das carbonilas dissubstituídas na posição para. A banda em 1573cm⁻¹ (4), é resultante do estiramento da ligação C=C do anel aromático. As bandas nos números de onda 1275 cm⁻¹ (2) e 1422 cm⁻¹ (3), associadas ao estiramento da ligação C–OH acoplado com a deformação O–H, devido à presença das duas carbonilas. Além das bandas associadas ao estiramento C–H e O–H (6) (PIRES, 2022).

Para a MOF, a banda em 540 cm⁻¹ (1) pode estar associada ao estiramento da ligação Fe-O, resultante da coordenação entre os cátions de ferro e o ligante orgânico. A banda em 742 cm⁻¹ (2) é atribuída ao estiramento de C-H, enquanto a banda em 1019 cm⁻¹ (3) está relacionada ao estiramento da ligação entre o carbono sp² e o oxigênio. Além disso, as bandas localizadas em 1384 (4) e 1572 cm⁻¹ (5) correspondem as ligações C-O=O. E, por fim, a banda em 1700 cm⁻¹ (6) está associada às vibrações C=O em grupos carboxílicos (AJPI et al., 2023; EDEBALI, 2023; LIU et al., 2021).

A formação de um novo material ao final da síntese foi identificada com base na comparação entre os espectros dos precursores e da rede metalorgânica. A banda correspondente ao Fe-Cl, observada no espectro do precursor de ferro, está ausente no espectro da MOF, indicando a transformação do precursor. O deslocamento das bandas associadas às carbonilas do BDC no espectro da MOF confirma alterações estruturais durante a formação da MOF. Além disso, a ausência das bandas em 1275 cm⁻¹ e 1422 cm⁻¹, atribuídas ao estiramento C–OH e à deformação O–H, sugere a perda dos grupos -OH e a possível complexação do H₂BDC, evidenciando modificações químicas e estruturais dos precursores no produto final.

A Tabela 3 apresenta um resumo dos resultados obtidos por FTIR. Tais resultados mostram-se compatíveis com outros trabalhos que sinterizam a rede metalorgânica formada por ferro e ácido tereftálico ((AJPI et al., 2023; EDEBALI, 2023; LIU, et al., 2021; PIRES, 2022).

| Substância Número de onda (cm ⁻¹) | | Descrição | |
|---|-----------|---|--|
| | 682 | vFe-Cl | |
| Precursor de ferro | 1600 | Vibração da molécula H-O-H | |
| - | 3610-3000 | δΗ-Ο-Η | |
| | 727 | Padrão de substituição para do ácido | |
| | | Estiramento da ligação C-OH e | |
| Ácido tereftálico - - | 1275 | deformação O–H/C–OH | |
| | 1422 | С-ОН | |
| | 1573 | v C=C | |
| | 1674 | v C-O=O | |
| | 2500-2800 | <i>v</i> C–H е <i>v</i> O–H | |
| | 540 | v Fe-O | |
| | 742 | vС-Н | |
| | 1019 | $v C (sp^2)-O$ | |
| | 1384 | <i>v</i> C-O=O | |
| | 1572 | <i>v</i> C-O=O | |
| | 1700 | Vibrações C=O | |

Tabela 3 - Resultados resumidos obtidos por FTIR para MOF/FeBDC

Fonte: Autoria própria (2024)

5.2.2 Difração de raios X (DRX)

O padrão de difração de raios X para a MOF/FeBDC está apresentado na Figura 14(a).

Figura 14 - Padrão de difração de raios X para (a) MOF/FeBDC e para a (b) MOF MIL-101 (Fe) sintetizada por Edebali (2023)



Foi possível identificar os principais picos de difração de maior intensidade nos padrões de difração em $10,56^{\circ}$, $12,5^{\circ}$, $19,32^{\circ}$ e $21,36^{\circ}$. Liu et al (2021a), ao analisar a MIL-101 (Fe) em seu estudo, relataram picos de adsorção em $5,18^{\circ}$, $8,78^{\circ}$, $9,36^{\circ}$, $18,98^{\circ}$ e $23,7^{\circ}$. Yan et al., (2019) identificaram picos característicos em $8,5^{\circ}$, $9,6^{\circ}$, $19,5^{\circ}$ e $21,5^{\circ}$. Edebali (2023) registrou picos em 9,6, 12,5, 16,3, 19,1 e 21° .

Os padrões de difração observados para a MOF/FeBDC são bastante coincidentes com aqueles associados à rede metalorgânica MOF MIL-101 (Fe) encontrada por Edebali (2023), como pode ser observado pela Figura 14(b), indicando que o mesmo produto foi formado. As variações nos picos observados podem ser atribuídas às diferenças nas condições de síntese, como tempo e temperatura do processo solvotermal, que influenciam na estrutura cristalina do FeBDC. Portanto, apesar das diferenças nos picos, a formação do FeBDC é corroborada pelos dados obtidos.

5.2.3 Microscopia eletrônica e de varredura (MEV)

A Figura 15 mostra imagens MEV para a MOF/FeBDC em diferentes magnificações.



Figura 15- Imagens obtidas através da MEV para MOF/FeBDC em diferentes magnificações

Ao analisar as imagens obtidas, observa-se que o material apresenta uma superfície de textura lisa, caracterizada por partículas de tamanhos variados. Predominam partículas com morfologia de bastão e foram notados cristais menores com formato circular. Adicionalmente, é possível identificar a presença de um cristal maior com formato retangular, o que pode ser atribuído a uma nucleação distinta dos demais.

5.2.4 Análise de área superficial (Fisissorção de BET)

O experimento de adsorção/dessorção de nitrogênio caracteriza materiais porosos e finos ao medir a variação de pressão quando um gás é adsorvido por um adsorvente a temperatura constante. O método Brunauer-Emmett-Teller (BET) é amplamente utilizado para determinar a área superficial desses materiais(THOMMES et al., 2015).

A Figura 16 apresenta a isoterma de adsorção/dessorção de N₂, utilizada para avaliar a área superficial específica BET e a distribuição do tamanho de poros da MOF/FeBDC.



Figura 16 - Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio

A isoterma de adsorção e dessorção foi identificada como do tipo III, segundo a IUPAC, característica de materiais macroporosos onde não há formação de monocamada discernível. Na adsorção em monocamada, as moléculas adsorvidas interagem diretamente com a camada superficial do adsorvente. Neste caso, as interações entre a rede metalorgânica e o gás são relativamente fracas (THOMMES et al., 2015)

Por fim, obteve-se uma área de superfície específica, calculada pelo método BET, igual a 18,664 m² g⁻¹. Essa área é consideravelmente inferior à normalmente encontrada para as MOFs Fe-BDC, conforme descrito na Tabela 4.

| Referência | Área de superfície BET (m² g -¹) |
|------------------------|----------------------------------|
| MAHDIPOOR et al., 2021 | 25 |
| YAN et al., 2019 | 101,6 |
| PIRES, 2022 | 130,5 |
| LIU et al., 2021 | 607,9 |
| | |

Tabela 4 - Área de superfície específica de MOF/FeBDC

Fonte: Autoria própria (2024)

Essa redução pode ser atribuída ao preparo de amostra para a análise. O material enviado para a análise não foi preparado adequadamente e quando o erro foi percebido não teve tempo hábil para que fosse repetida a análise. Além disso, duas etapas importantes de pós-tratamento da rede metalorgânica, utilizadas pelo grupo de Pesquisa de Catálise e Processos Tecnológicos do CEFET-MG, não foram realizadas, o que pode ter impactado tanto os resultados das análises quanto os testes de remoção do contaminante. A primeira etapa consiste na maceração da rede metalorgânica, uma técnica crucial pois permite melhorar a homogeneidade do tamanho das partículas e aumentar a área superficial. A segunda etapa seria a lavagem com concentrações maiores de NaOH, seguida de uma lavagem com DMF, para remover impurezas que podem reduzir a área superficial do adsorvente.

5.2.5 Potencial Zeta

O potencial Zeta é um parâmetro que calcula a carga elétrica na interface entre partículas e líquidos, refletindo a estabilidade de nanomateriais em suspensão. Este parâmetro é determinado aplicando-se um campo elétrico a uma suspensão de partículas. Inicialmente, ajusta-se o pH da suspensão, etapa fundamental para avaliar a estabilidade e o comportamento das partículas, pois o pH influencia a ionização das superfícies das partículas. Em seguida, a amostra é inserida em um dispositivo que aplicará o campo elétrico. As partículas carregadas movem-se em direção ao eletrodo de carga oposta, e o equipamento calcula a velocidade desse movimento, possibilitando assim o cálculo do potencial Zeta (LUNARDI et al., 2021).

A Figura 17 apresenta os resultados das medições do potencial Zeta em diferentes pH, com o objetivo de determinar a carga superficial da MOF/FeBDC.



Figura 17- Potencial Zeta para a MOF/FeBDC

Ao analisar o gráfico presente na Figura 17, observa-se que o ponto de carga zero (PCZ) para o material MOF/FeBDC ocorre em pH 2,5. Este ponto representa o pH em que a superfície do material não possui carga, ou seja, a carga da superfície é nula. Dessa forma, em soluções com pH inferior a 2,5, a rede metalorgânica exibe uma carga superficial positiva, resultado da protonação dos grupos funcionais. Em soluções com pH superior a 2,5, a superfície do material

torna-se negativamente carregada devido à desprotonação de íons hidroxila.

Conforme destacado por Pires (2022), as cargas superficiais na rede metalorgânica são majoritariamente associadas aos grupos carboxilatos provenientes do ligante orgânico, bem como à carga do cátion metálico presente na estrutura. Em meio ácido, a carga positiva predominante pode ser atribuída principalmente aos cátions de ferro. Em contrapartida, em pH acima de 2,5, ocorre a desprotonação dos grupos carboxilatos, conferindo à superfície do material uma carga negativa.

O conhecimento do pH da solução que estará em contato com a nanopartícula e o valor do pH no ponto de carga zero (pHPCZ) do material é crucial. No caso da adsorção de arsênio, a adsorção é mais favorável quando o pH da solução é maior que o pHPCZ. Portanto, a adsorção de arsênio ocorre de forma mais eficiente em pH superior a 2,5.

Comparando o resultado com o trabalho de Edebali (2023), no qual a metodologia de síntese da rede metalorgânica foi adaptada, ele obteve o pHPCZ igual a 2,27. Esse valor está

próximo do obtido experimentalmente neste estudo, comprovando a síntese eficaz da MOF/FeBDC.

5.3 ESTUDO DA INTERAÇÃO DA MOF COM O ARSÊNIO

5.3.1 Estudo da cinética de adsorção

A cinética de adsorção, em termos gerais, descreve o tempo ou a velocidade com que o processo de adsorção ocorre. Os testes para a cinética de adsorção de arsênio na presença da 60 mg MOF foram realizados, em triplicata, com soluções de trióxido de arsênio (50 mg L⁻¹). A cinética de adsorção foi realizada com a retirada de alíquotas nos tempos de 15, 30, 45, 60, 120 e 180 min. A Figura 18 apresenta as soluções após o processo de complexação, com uma clara diferença entre a coloração entre a solução aos 15 minutos e aos 120 minutos. Essa diferença indica a adsorção de arsênio.



Figura 18 - Sistemas de cinética após a complexação do arsênio

Fonte: Autoria própria (2024)

Os resultados do experimento de cinética utilizando 60 mg de MOF/FeBDC estão representados na Figura 19

Figura 19 - Cinética de adsorção de arsênio (50 mg L⁻¹) na presença da MOF/FeBDC (60 mg), a temperatura ambiente



Verifica-se no gráfico representado na figura 19, que, inicialmente, a taxa de adsorção é mais alta, como evidenciado pelo aumento mais rápido na quantidade adsorvida nos primeiros 60 minutos, adsorvendo 32,6% da solução de arsênio presente no experimento, isso ocorre porque na fase inicial os sítios ativos da rede metalorgânica estão disponíveis para adsorver o arsênio e há maior arsênio disponível no sistema. Após este período, observa-se uma desaceleração na taxa de aumento da adsorção, o que pode indicar que a MOF/FeBDC está alcançando o equilíbrio. Aos 180 minutos de experimento, a taxa de adsorção atingiu 57,8%. A solução inicial usada foi de 50 mg L⁻¹ de trióxido de arsênio o que leva a uma concentração de 38 mg L⁻¹ de As(III). Considerando a cinética de adsorção observa-se que houve então a adsorção de 21,88 mg L⁻¹ de As(III) resultando na solução 16,12 mg L⁻¹ de As(III).

5.3.2 Avaliação do efeito da massa de adsorvente no estudo da cinética de adsorção

Para avaliar as melhores condições de adsorção, foi realizado um teste de variação de massa da rede metalorgânica, utilizando as massas de 30 mg e 90 mg (Figura 20). Este teste é crucial para determinar em qual massa ocorre a melhor taxa de adsorção e verificar se é possível utilizar uma quantidade menor de material, com o objetivo de economizar material e reduzir os custos do processo. A análise do gráfico apresentado na Figura 20 indica que, utilizando 30 mg de material, 60 mg e 90 mg de MOF a adsorção final foi de 44,4%, 57,8% e 45,7% da solução de arsênio. (Os valores podem ser encontrados nos Anexos A. B e C).



Figura 20 - Cinética de adsorção de arsênio (50 mg L^{-1}) com variação de massa MOF/FeBDC (30, 60 e 90 mg), a temperatura ambiente

Pode-se inferir que a massa da MOF/FeBDC mais eficaz foi de 60 miligramas. Apesar de a adsorção inicial ser mais rápida com 90 mg, a taxa de adsorção foi superior utilizando 60 mg. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que a rede metalorgânica pode ter alcançado sua capacidade máxima de adsorção, resultado da saturação dos poros da MOF. Assim, a eficiência do processo de adsorção parece ser melhor otimizada com 60 mg, pois essa massa permite um melhor aproveitamento da capacidade de adsorção do material. Este fenômeno destaca a importância de determinar a quantidade ideal de adsorção para maximizar a eficiência do sistema de adsorção.

5.3.3 Avaliação do efeito do pH do meio

Os testes para a determinação do pH para a adsorção de arsênio na presença da MOF foram realizados com soluções de arsênio (50 mg L⁻¹) em diferentes pH 3, 5, 7, 8, e 10, por 3 horas. O teste em pH 7 foi sem ajuste de pH uma vez que o pH do meio é esse. Os resultados do experimento estão representados na Figura 21. (Os valores podem ser encontrados no Anexo D).



Figura 21- Determinação do pH ótimo para adsorção de arsênio

Observa-se uma remoção de 41,2%, 43,5%, 57,8%, 55,4% e 57,8% de remoção para os pH 3, 5, 7, 8 e 10 respectivamente. A solução de arsênio utilizada neste experimento foi preparada a partir do trióxido de arsênio, com o arsênio presente na solução no estado de oxidação +3, na forma de arsenito. O íon arsenito (AsO₃³⁻) é derivado do ácido arsenioso. O valor de pKa₁ para o ácido arsenioso (H₃AsO₃) é 9,29. Portanto, em valores de pH abaixo desse ponto, o ácido arsenioso será encontrado predominantemente em sua forma completamente protonada e neutra. A forma H₂AsO₃⁻ é predominante na faixa de pH entre 8 e 10, que corresponde à faixa em que a adsorção obteve melhores resultados (FERREIRA, 2014).A Figura 22 apresenta o diagrama Eh-pH das formas químicas de arsênio em meio aquoso.



Figura 22 - Diagrama Eh-pH das espécies químicas do arsênio em meio aquoso a 25°C e 1 bar de pressão.

(Ferreira, 2014)

5.3.4 Isoterma de adsorção

O experimento para a obtenção da isoterma de adsorção é fundamental, pois permite avaliar a capacidade adsortiva do material, estimar a vida útil do adsorvente e compreender os mecanismos envolvidos na adsorção. Além disso, a análise do formato da isoterma possibilita a avaliação da eficiência do processo de adsorção (CASELLA, 2023).

Os testes de adsorção de arsênio foram realizados em triplicata nas concentrações de 30, 70, 100 e 200 mg L^{-1} de arsênio. O material foi mantido em contato com a solução por 3 horas, sob agitação constante. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 23. (Os valores podem ser encontrados no Anexo F).

Figura 23 - Isoterma de Adsorção de As na presença da MOF/FeBDC à temperatura ambiente e com agitação



A isoterma de adsorção, apresentada na Figura 22, mostra a quantidade de arsênio adsorvida na superfície da rede metalorgânica em função da concentração de arsênio no equilíbrio. Os dados de adsorção foram obtidos conhecendo-se a concentração inicial de arsênio e da rede metalorgânica adicionados ao sistema. Dessa forma, é reconhecido que quantidade adsorvida na superfície do adsorvente é determinada pela diferença entre a quantidade inicial de arsênio adicionada e a quantidade remanescente na solução.

Dessa maneira, analisando a tendência da quantificação da relação de arsênio (mg) adsorvido por grama de MOF/FeBDC, pode-se concluir que a adsorção é desfavorável devido ao formato côncavo, devido a sua tendência de baixa capacidade de remoção (12 mg g⁻¹), mesmo em altas concentrações de arsênio.

5.3.5 Curva de calibração e limite de arsênio

A curva de calibração (Figura 24) foi realizada para a quantificação de íons de arsênio(III). Foram preparadas soluções com concentrações conhecidas, e suas absorbâncias foram medidas após a complexação. O objetivo principal da curva foi comparar os resultados com o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, que é de 10 μ g L⁻¹. A partir da curva, obteve-se um coeficiente de determinação (R²) de 0,98 e a equação da reta foi y = 0,1223x + 0,21747. (Os valores podem ser encontrados no Anexo E).



Figura 24 - Curva de calibração para o arsênio

No experimento com a melhor taxa de adsorção, foram utilizados os seguintes parâmetros: 60 mg de rede metalorgânica, tempo de 180 minutos, pH 7 e 50 mg de trióxido de arsênio(III). Após o período de adsorção, a concentração de arsênio foi para 21,88 mg L⁻¹ (21.880 μ g L⁻¹). Comparando esses valores com o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de 10 μ g L⁻¹, conclui-se que a concentração de arsênio remanescente ainda está significativamente acima do nível seguro para consumo humano. Isso indica que, apesar da rede metalorgânica possuir capacidade de adsorção, ela não foi suficiente para reduzir a concentração de arsênio a níveis considerados seguros, sendo necessárias etapas futuras de otimização para alcançar uma melhor taxa de adsorção.

6 CONCLUSÕES

O objetivo deste trabalho foi verificar a viabilidade de adsorção do contaminante arsênio na rede metalorgânica à base de ferro e ácido tereftálico (MOF/FeBDC). Com base nos resultados observados e discutidos, foi possível comprovar a obtenção da MOF/FeBDC, similar a MOF MIL-101(Fe) por meio das técnicas de caracterização de espectroscopia de absorção na região do infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

Apesar da MOF/FeBDC apresentar uma área superficial específica baixa calculada pelo método BET, indicando uma limitação potencial para o processo adsortivo, a adsorção de arsênio foi significativa durante os testes de cinética de adsorção e estudos do pH ótimo, alcançando uma taxa de adsorção de aproximadamente 60%.

Os testes de cinética de adsorção, a massa de 60 mg da MOF/FeBDC apresentou os melhores resultados. Embora a adsorção inicial fosse mais rápida com 90 mg, a taxa de adsorção foi superior a 60 mg. Nos testes de cinética de adsorção, a massa de 60 mg da MOF/FeBDC apresentou os melhores resultados. Embora a adsorção inicial tenha sido mais rápida com 90 mg, a taxa geral de adsorção foi superior com a massa de 60 mg. Esse comportamento sugere que a quantidade maior de rede metalorgânica pode dificultar a dispersão do arsênio, reduzindo a eficiência da adsorção com 90 mg.

O experimento de potencial Zeta revelou que a superfície da MOF/FeBDC se torna negativamente carregada quando o pH é superior ao pH de carga zero (pHpcz). No experimento de determinação do pH ótimo, a adsorção de As(III) aumentou significativamente na faixa de pH de 7 a 10.

No experimento com a melhor taxa de adsorção, após o período de adsorção, a concentração de arsênio foi reduzida para 21,88 mg L⁻¹. Ao comparar esses valores com o limite estabelecido pela Organização Mundial da Saúde (OMS) de 10 µg L⁻¹, conclui-se que a concentração de arsênio remanescente está acima do nível seguro para consumo humano. Isso indica que, embora a MOF/FeBDC possua capacidade de adsorção, ela não foi suficiente para reduzir a concentração de arsênio a níveis considerados seguros. Portanto, são necessárias etapas adicionais de otimização para melhorar a taxa de adsorção, como estudo da influência da temperatura, maceração do material e etapas adicionais de lavagem para remover impurezas que possam afetar a adsorção, como a presença de ácido tereftálico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJPI, Cesario et al. Synthesis and spectroscopic characterization of Fe3+-BDC metal organic framework as material for lithium ion batteries. **Journal of Molecular Structure**, v. 1272, p. 134127, jan. 2023.

ATALLAH, Hala et al. A highly stable indium based metal organic framework for efficient arsenic removal from water. **Dalton Transactions**, v. 47, n. 3, p. 799–806, 2018.

BARA, Dominic et al. Exploring and expanding the Fe-terephthalate metal–organic framework phase space by coordination and oxidation modulation. **Materials Horizons**, v. 8, n. 12, p. 3377–3386, 2021.

BARRA, Cristina Maria et al. Especiação de Arsênio - uma revisão. Química Nova, v. 23, n.1, p. 58–70, fev. 2000.

BASSYOUNI, M. et al. Utilization of carbon nanotubes in removal of heavy metals from wastewater: a review of the CNTs' potential and current challenges. **Applied Physics A**, v. 126, n. 38, 16 dez. 2020.

BUNDSCHUH, Jochen et al. Global arsenic dilemma and sustainability. Journal of Hazardous Materials, v. 436, p. 129197, ago. 2022.

CAI, Jianhua; MAO, Xuhui; SONG, Wei-Guo. Adsorption behavior and structure transformation of mesoporous metal–organic frameworks towards arsenates and organic pollutants in aqueous solution. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 7, p. 1389–1396, 2018.

CARMO, Edilânia Silva Do. **Obtenção do ácido tereftálico através da despolimerização do PET pós-consumo via hidrólise ácida**. 2018. 1–55 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2018. CARNEIRO, Mariko A. et al. Current Trends of Arsenic Adsorption in Continuous Mode: Literature Review and Future Perspectives. **Sustainability**, v. 13, n. 3, p. 1186, 23 jan. 2021.

CARVALHO, Marllon Santos De et al. Concentração de metais no rio Doce em Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Acta Brasiliensis**, v. 1, n. 3, p. 37–41, 26 set. 2017.

CASELLA, Giovanni Souza. **Avaliação da eficiência de remoção de arsênio da água utilizando diferentes adsorventes alternativos à base de casca de arroz**. 2023. 1–127 f. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2023.

CASTILHOS, Zuleica Carmen et al. Avaliação da Contaminação Ambiental por Arsênio e Estudo Epidemiológico da Exposição Humana em Paracatu-MG - Brasil. Fronteiras: **Journal of Social, Technological and Environmental Science**, v. 9, n. 1, p. 186–211, mar. 2020.

CHOWDHURY, Tonoy et al. Removal of Arsenic(III) from Aqueous Solution Using Metal Organic Framework-Graphene Oxide Nanocomposite. **Nanomaterials**, v. 8, n. 12, p. 1062, 16 dez. 2018.

OLIVEIRA, Aline et al. Acidic and basic sites of M2DEBDC (M = Mg or Mn and E = O or S) acting as catalysts for cyanosilylation of aldehydes. **Polyhedron**, v. 154, p. 98–107, nov. 2018.

EDEBALI, Serpil. Synthesis and characterization of MIL-101 (Fe) as efficient catalyst for tetracycline degradation by using NaBH4: Artificial neural network modeling. **Applied Surface Science Advances**, v. 18, p. 100496, dez. 2023.

EFFTING, Luciane. Síntese, caracterização e avaliação do adsorvente HDL-Mg/Al magnético na remoção de arsênio(V) de água. 2017. 1–59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2017.

FERREIRA, Marcos Manoel. **Estudo da mobilidade e da biodisponibilidade do arsênio em solos e sedimentos de Paracatu-MG**. 2014. 1–129 f. Tese de doutorado – Instituto Federal de Fluminense, Niterói, 2014.

FONSECA, Pedro Henrique Meireles. Um Estudo Sobre o Arsênio: Toxicidade, Liberação para o Meio Ambiente, Métodos de Tratamento e Sua Relação com a Mineração de Ouro.
2018. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

FURUKAWA, Hiroyasu et al. Isoreticular Expansion of Metal–Organic Frameworks with Triangular and Square Building Units and the Lowest Calculated Density for Porous Crystals. **Inorganic Chemistry**, v. 50, n. 18, p. 9147–9152, 19 set. 2011.

GHOSH, Arnab; DAS, Gopal. Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 297, p. 110039, maio 2020.

GRIGOLETTO, Sabrina. Investigação in silico da Mg-MOF-74 para remoção de espécies de arsênio em água. 2022. 1–65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Tecnológica) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

GU, Yue et al. Facile fabrication of composition-tunable Fe/Mg bimetal-organic frameworks for exceptional arsenate removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 579–588, fev. 2019.

HE, Xingyu et al. Exceptional adsorption of arsenic by zirconium metal-organic frameworks: Engineering exploration and mechanism insight. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 539, p. 223–234, mar. 2019. HE, Yabing et al. Methane storage in metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 16, p. 5657–5678, 2014.

IRSHAD, Sana et al. Insights into conventional and recent technologies for arsenic bioremediation: A systematic review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 15, p. 18870–18892, 14 abr. 2021.

ISLAM, Mir Shariful et al. Arsenic removal from contaminated water utilizing novel green composite Chlorella vulgaris and nano zero-valent iron. **Journal of Molecular Liquids**, v. 370, p. 121005, jan. 2023.

JUNIOR, Dárcio Gregianin. **Avanços e principais aplicações das MOFs**. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química Tecnológica) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

KALARUBAN, Mahatheva et al. Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: Application to practical column filters. **Journal of Environmental Management**, v. 239, p. 235–243, jun. 2019.

KARAKURT, Sevtap; PEHLIVAN, Erol; KARAKURT, Serdar. Removal of Carcinogenic Arsenic from Drinking Water By the Application of Ion Exchange Resins. **Oncogen**, v. 2, n. 1, p. 1–8, jan. 2019.

KAWATA, Satoshi et al. Rational Design of a Novel Intercalation System. Layer-Gap Control of Crystalline Coordination Polymers, $\{[Cu(CA)(H_2O)_m](G)\}_n$ (m= 2, G= 2,5-Dimethylpyrazine and Phenazine; m = 1, G = 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrophenazine). **Inorganic Chemistry**, v. 35, n. 15, p. 4449–4461, 1 jan. 1996.

LIN, Guo et al. A systematic review of metal organic frameworks materials for heavy metal removal: Synthesis, applications and mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 460, p. 141710, mar. 2023.

LIU, Botao et al. A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, p. 121815, abr. 2020.

LIU, Zhongmin et al. Synthesis of uniform-sized and microporous MIL-125(Ti) to boost arsenic removal by chemical adsorption. **Polyhedron**, v. 196, p. 114980, mar. 2021.

LIU, Zhuannian et al. Preparation of a GO/MIL-101(Fe) Composite for the Removal of Methyl Orange from Aqueous Solution. **ACS Omega**, v. 6, n. 7, p. 4597–4608, 23 fev. 2021.

LUNARDI, Claure N. et al. Experimental methods in chemical engineering: Zeta potential. The Canadian **Journal of Chemical Engineering**, v. 99, n. 3, p. 627–639, 12 mar. 2021.

MACHADO, Natália Cristina Fernandes. Síntese e caracterização do compósito magnético Fe/carvão ativado proveniente de espumas de poliestireno para a remoção de contaminantes orgânicos. 2020. 1–97 f. Dissertação de mestrado – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

MAHDIPOOR, Hamid Reza et al. Synthesis, characterization, and CO ₂ adsorption properties of metal organic framework Fe-BDC. **RSC Advances**, v. 11, n. 9, p. 5192–5203, 2021.

MAIA, Gabriela Magalhães. **Síntese de redes metalorgânicas dopadas com titânio para dessulfurização oxidativa de combustíveis fósseis**. 2022. Dissertação de mestrado – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022. MANFREDI, Giovani Lucas Menegatti 202 et al. **Avaliação do efeito do banho de ultrassom na recuperação do ácido tereftálico a partir da despolimerização do poli(tereftalato de etileno**). 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Engenharia Química) – Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2023.

MARCZENKO, Zygmunt; BALCERZAK, Maria. Separation, Preconcentration and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. 1. ed. Varsóvia: Elsevier, 2000. v. 10.

MARTINS, Poliana Vicente. Síntese e caracterização de membranas híbridas contendo MOF de cobre com potencial uso no tratamento de efluentes. 2022. 1–134 f. Dissertação de mestrado – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

MEHDI, Syed Ejaz Hussain et al. Sources, chemistry, bioremediation and social aspects of arsenic-contaminated waters: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, n. 5, p. 3859–3886, 11 out. 2021.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira Do et al. Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NGULE, Chrispus M., Jr. In Vitro Adsorption of Heavy Metals Using Metal-Organic Frameworks. 2020, p. 86. Master's thesis - Youngstown State University, Ohio. 2020

OLIVEIRA, Aline De. Propriedades estruturais, eletrônicas e caracterização de sítios ácidos e básicos de Lewis das redes metalorgânicas M2DEBDC (M = Mg, Co ou Mn e E = O ou S). 2018. 1–204 f. Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

ÖZDEMİR, Kadir. Removal of Arsenate in drinking water sources by combined coagulation process. Journal of the Turkish Chemical Society Section A: Chemistry, v. 9, n. 1, p. 247–274, 28 fev. 2022.

PIRES, Jaqueline Silva Evangelista. **Aplicação de MOF de ferro e ácido tereftálico na remoção de fármacos em efluentes aquosos**. 2022. 1–104 f. Dissertação de mestrado – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2022.

RAHAMAN, Md. Shiblur; MISE, Nathan; ICHIHARA, Sahoko. Arsenic contamination in food chain in Bangladesh: A review on health hazards, socioeconomic impacts and implications. **Hygiene and Environmental Health Advances**, v. 2, p. 100004, jun. 2022.

RAJENDRAN, Saravanan et al. (Org.). Metal, Metal-Oxides and Metal-Organic Frameworks for Environmental Remediation. **Cham: Springer International Publishing**, 2021. v. 64.

RATHI, B. Senthil; KUMAR, P. Senthil. A review on sources, identification and treatment strategies for the removal of toxic Arsenic from water system. **Journal of Hazardous Materials**, v. 418, p. 126299, set. 2021.

RENER, Clarissa Nascimento Soares et al. Caracterização do elemento químico arsênio e a biorremediação de solos contaminados. **Diversitas Journal**, v. 7, n. 2, p. 652–667, 2022.

SCHELLING, Marion et al. Synthesis of a zinc–imidazole metal–organic framework (ZIF-8) using ZnO rods grown on cotton fabrics as precursors: arsenate absorption studies. **Cellulose**, v. 27, n. 11, p. 6399–6410, 16 jul. 2020.

SILVA, Eloísa Stéphanie Da. **Remoção de arsênio de solução aquosa por adsorção em sabugo de milho impregnado com hidróxidos de ferro**. 2020. 1–84 f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2020.

SINGH, Jyoti et al. Adsorptive Removal of Arsenic(III) from Contaminated Water Using Rice Husk, Tea Waste and Sugarcane Bagasse Bio-adsorbents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 234, n. 5, p. 308, maio 2023. SOUZA, Isadora Evangelista Martins De. et al. A contaminação por arsênio nos solos e nas águas subterrâneas no Estado de Minas Gerais, Brasil: fontes, riscos à saúde, estratégias de mitigação. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 5, p. e0111526960, mar. 2022.

SOUZA, Juliana M. O. et al. Arsenic And Rice: Toxicity, Metabolism, And Food Safety. **Química Nova**, v. 38, 2014.

SUN, Jianqiang et al. Preparation of Fe–Co based MOF-74 and its effective adsorption of arsenic from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**, v. 80, p. 197–207, 1 jun. 2019.

TEIXEIRA, Mônica Cristina et al. Arsenic contamination assessment in Brazil – Past, present and future concerns: A historical and critical review. **Science of The Total Environment**, v. 730, p. 138217, ago. 2020.

THOMMES, Matthias et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.

WANG, C.; LUAN, J.; WU, C. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal. Water **Research**, v. 158, p. 370–382, jul. 2019.

WANG, Ying et al. Metal-organic frameworks for stimuli-responsive drug delivery. **Biomaterials**, v. 230, p. 119619, 1 fev. 2020.

WEERASUNDARA, Lakshika; OK, Yong-Sik; BUNDSCHUH, Jochen. Selective removal of arsenic in water: A critical review. **Environmental Pollution**, v. 268, p. 115668, jan. 2021.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Arsenic Primer: Guidance on the Investigation & Mitigation of Arsenic Contamination. New York, 2018.

XU, Rongming et al. Hierarchically porous UiO-66 with tunable mesopores and oxygen vacancies for enhanced arsenic removal. **Journal of Materials Chemistry** A, v. 8, n. 16, p. 7870–7879, 2020.

YAN, Deyi et al. Fabrication of carbon nanotube functionalized MIL-101(Fe) for enhanced visible-light photocatalysis of ciprofloxacin in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 498, p. 143836, dez. 2019.

YAN, Shuo et al. Recent research progress of metal-organic frameworks (MOFs) based catalysts for CO2 cycloaddition reaction. **Molecular Catalysis**, v. 550, p. 113608, 1 nov. 2023.

YANG, Ji-Chun; YIN, Xue-Bo. CoFe2O4@MIL-100(Fe) hybrid magnetic nanoparticles exhibit fast and selective adsorption of arsenic with high adsorption capacity. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 40955, 19 jan. 2017.

YANG, Shan Qing; HU, Tong Liang. Reverse-selective metal–organic framework materials for the efficient separation and purification of light hydrocarbons. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 468, p. 214628, 1 out. 2022.

YU, Wenting et al. Metal-organic framework (MOF) showing both ultrahigh As(V) and As(III) removal from aqueous solution. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 269, p. 264–270, jan. 2019.

ZHANG, Xuan et al. Developing new adsorptive membrane by modification of support layer with iron oxide microspheres for arsenic removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 514, p. 760–768, mar. 2018.

ZHAO, Pin et al. Removal of arsenic(<scp>iii</scp>) from water by 2D zeolitic imidazolate framework-67 nanosheets. **Environmental Science: Nano**, v. 7, n. 11, p. 3616–3626, 2020.

ZHU, Chen et al. Metal-organic framework portable chemical sensor. Sensors and ActuatorsB: Chemical, v. 321, p. 128608, 15 out. 2020.

ANEXOS

| ANEXO A – Porcentagem | de adsorção para (| o experimento de | cinética de | adsorção de |
|---|--------------------|--------------------|-------------|-------------|
| arsênio (50 mg L ⁻¹) com 30 | mg de MOF/FeBDO | C, a temperatura a | ambiente | |

| Tempo (min) | Repetição | Repetição | Repetição | Média | Desvio Padrão |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------|---------------|
| | 1 (%) | 2 (%) | 3 (%) | (%) | (%) |
| 15 | 100,75 | 99,31 | 96,88 | 98,98 | 1,95 |
| 30 | 103,12 | 96,13 | 94,83 | 98,03 | 4,46 |
| 45 | 75,75 | 85,54 | 88,90 | 83,40 | 6,83 |
| 60 | 61,03 | 57,04 | 56,36 | 58,15 | 2,53 |
| 120 | 53,18 | 62,22 | 57,04 | 57,48 | 4,54 |
| 180 | 57,17 | 57,04 | 52,49 | 55,57 | 2,66 |

ANEXO B - Porcentagem de adsorção para o experimento de cinética de adsorção de arsênio (50 mg $L^{\rm -1}$) com 60 mg de MOF/FeBDC, a temperatura ambiente

| Tempo (min) | Repetição | Repetição | Repetição | Média | Desvio Padrão |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------|---------------|
| | 1 (%) | 2 (%) | 3 (%) | (%) | (%) |
| 15 | 117,98 | 89,21 | 68,89 | 92,03 | 24,67 |
| 30 | 106,72 | 84,04 | 75,56 | 88,77 | 16,11 |
| 45 | 92,89 | 79,11 | 70,95 | 80,98 | 11,09 |
| 60 | 66,40 | 76,25 | 59,54 | 67,40 | 8,40 |
| 120 | 37,75 | 77,49 | 49,63 | 54,96 | 20,40 |
| 180 | 35,38 | 45,51 | 45,64 | 42,17 | 5,89 |

ANEXO C - Porcentagem de adsorção para o experimento de cinética de adsorção de arsênio (50 mg L^{-1}) com 90 mg de MOF/FeBDC, a temperatura ambiente

| Tempo (min) | Repetição | Repetição | Repetição | Média | Desvio Padrão |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------|---------------|
| | 1 (%) | 2 (%) | 3 (%) | (%) | (%) |
| 15 | 96,37 | 90,66 | 75,21 | 87,41 | 10,95 |
| 30 | 71,99 | 70,44 | 66,39 | 69,61 | 2,89 |
| 45 | 61,93 | 66,60 | 64,94 | 64,49 | 2,37 |
| 60 | 56,95 | 57,26 | 56,85 | 57,02 | 0,22 |
| 120 | 61,62 | 52,28 | 54,36 | 56,09 | 4,90 |
| 180 | 53,84 | 54,98 | 54,05 | 54,29 | 0,61 |

| Tempo (min) | (%) |
|-------------|------|
| 3 | 41,2 |
| 5 | 43,5 |
| 7 | 57,8 |
| 8 | 55,4 |
| 10 | 57,8 |

ANEXO D - Porcentagem de adsorção para o experimento de determinação do pH ótimo para adsorção de arsênio (50 mg L^{-1}) com 60 mg de MOF/FeBDC a temperatura ambiente

ANEXO E - Resultados da absorbância de arsênio para a construção da curva de calibração

| Concentração | Repetição 1 | Repetição 2 | Média | Desvio Padrão |
|--------------|-------------|-------------|-------|---------------|
| (ppm) | (%) | (%) | (%) | (%) |
| 10 | 0,297 | 0,32 | 0,309 | 0,016 |
| 20 | 0,44 | 0,468 | 0,454 | 0,020 |
| 30 | 0,596 | 0,527 | 0,562 | 0,049 |
| 40 | 0,693 | 0,731 | 0,712 | 0,027 |
| 50 | 0,941 | 0,939 | 0,940 | 0,001 |
| 70 | 1,064 | 1,023 | 1,044 | 0,029 |
| 100 | 1,462 | 1,368 | 1,415 | 0,066 |

ANEXO F – Dados utilizados para a construção da isoterma de adsorção de arsênio na presença da MOF/FeBDC

| C ₀ (mg L ⁻¹) | C _e (mg L ⁻¹) | Q _e (mg g ⁻¹) |
|--------------------------------------|--------------------------------------|---|
| 30 | 26,975 | 0,504 |
| 70 | 61,730 | 1,378 |
| 100 | 91,440 | 1,427 |
| 200 | 133,504 | 11,083 |