

## Adsorção de corantes têxteis utilizando a estrutura metal-orgânica [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> obtida por síntese eletroquímica

Renata Pereira da Silva<sup>a</sup>, Katia Cristina Silva de Freitas<sup>b\*</sup>, Suzana Pereira Vila Nova<sup>a</sup>, Sandra Rodrigues de Souza<sup>b</sup>, Claudia Cristina Cardoso<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratório de Eletroquímica, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 52171-900, Pernambuco, Brasil.

<sup>b</sup> Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 52171-900, Pernambuco, Brasil.

\*katiacsfreitas@bol.com.br

<sup>c</sup> Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 52171-900, Pernambuco, Brasil.

Recebido: 06 dezembro 2017 / Aceito: 20 dezembro 2017 / Publicado online: 20 janeiro 2018

### Resumo

*Metal-Organic Framework* (MOF) é uma rede de coordenação com ligantes orgânicos e estrutura porosa. O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar por via eletroquímica a MOF [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> e aplicá-la como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos nos efluentes. A MOF foi sintetizada eletroquimicamente e por via amperométrica, fixando-se o potencial em 12 V durante 17 min, resultando em 73% de rendimento de um sólido azul. O produto final foi usado na sua forma bruta e caracterizado por FTIR e voltametria cíclica. Essa MOF, quando em contato com uma mistura que simulou um efluente de indústria têxtil, permitiu sua descoloração, acompanhada da decantação de um sólido colorido. Essa despigmentação também foi observada através da análise do sobrenadante por espectroscopia UV-Vis. O espectro de FTIR do sólido decantado após a mistura da MOF com o corante, evidenciou a adsorção dos pigmentos da solução pela MOF. Esse resíduo sólido de MOF apresentou-se ambientalmente vantajoso, por ter sido facilmente separado do efluente tratado e por ser regenerável e reutilizável. Isso o diferencia do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que pode ser danoso ao meio ambiente.

*Palavras-chave:* Efluente Têxtil, MOF, Síntese Eletroquímica, Tratamento de efluentes.

## Adsorption of textile dyes using metal-organic framework [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> obtained by electrochemical synthesis

### Abstract

Metal-Organic Framework (MOF) is a coordination network with organic binders and porous structure. The objective of this research was to synthesize the MOF of [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> by electrochemical route and to apply it as adsorbent material for removal of dyes from tissues in effluents. The synthesis of this MOF was given electrochemically via amperometric, setting the potential at 12V for 17 min, resulting in 73% yield of a blue solid. The final product was used in its crude form and characterized by FTIR and cyclic voltammetry. This MOF, when in contact with a mixture that simulates an effluent of the textile industry, allowed its discoloration, accompanied by the decanting of a colored solid. This depigmentation was also observed by analysis of the supernatant by UV-Vis spectroscopy. The FTIR spectrum of the solid decanted after mixing the MOF with the dye showed the adsorption of the pigments from the solution by the MOF. This solid MOF residue was environmentally advantageous because it was easily separated from the treated effluent and being regenerated and reusable. This differentiates it from the sludge generated in traditional coagulation/flocculation process that can be harmful to the environment.

*Keywords:* Effluent Treatment, Electrochemical Synthesis, MOF, Textile Sewage.

### Introdução

Atualmente, de acordo com a Associação Brasileira de Indústria Têxtil e Confecção (ABIT, 2017), na economia brasileira existe uma participação forte da indústria têxtil, pois o Brasil ocupa a quinta posição no ranking de produção mundial desses insumos. Segundo o Departamento Intersindical de Estatística e Estudos Socioeconômicos (DIEESE, 2010), o agreste de Pernambuco é considerado o segundo polo em produção têxtil, só perdendo para São Paulo.

Neste setor destacam-se as cidades de Toritama, Santa Cruz do Capibaribe e Caruaru.

A principal fonte dos efluentes gerados da indústria têxtil resulta dos processos de lavagem, acabamento e tingimento. A coloração forte é uma característica desses efluentes que são ricos em corantes de origens e naturezas diferenciadas. Sua presença causam dificuldades na penetração dos raios solares nos córregos, lagoas e rios, impedindo assim a fotossíntese de algumas espécies, comprometendo a fauna e flora aquática

local (Gois et al., 2016).

A retirada da coloração dos efluentes têxteis é uma das principais dificuldades que as indústrias enfrentam. Existem algumas alternativas para esses tratamentos como a utilização de reações diretas ou indiretas por métodos eletroquímicos, o uso de materiais adsorventes (coco e bambu), membranas de nanofiltração e o uso de fungos ou bactérias. Mas a escolha do método para a retirada do corante precisa ser bem criteriosa, pois no caso de via eletroquímica ou por adsorção pode ser gerado um lodo ou resíduo sólido contaminante (Rocha et al., 2009; Ibanez et al., 2012; München et al., 2015).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (2013) apresentou recomendações para padronizar a nomenclatura da Metal-Organic Framework – MOF, sendo definida como uma rede de coordenação com ligantes orgânicos e estrutura porosa (Batten et al., 2013).

A utilização de MOFs como material adsorvente de compostos nocivos ao meio ambiente tem sido explorada. Aquino et al. (2012) observaram que os MOFs: MIL-53 e Cu-BTC apresentaram uma eficiente capacidade de adsorção de pesticidas quando comparadas a fase comercial sílica-C<sub>18</sub>.

Ke et al. (2011) modificaram a estrutura da MOF de [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> que foi transformada em Cu-BTC-DTG, (DTG=ditioglicol) para remover íons de mercúrio em água. A elevada capacidade de adsorção de tais MOFs tiol-funcionalizadas foi atribuída aos grupos tióis que tornaram esse material promissor na adsorção de íons de metais pesados.

Haque et al. (2011) utilizaram uma MOF de Fe<sup>3+</sup> para remoção dos corantes azul de metileno (catiônico) e o alaranjado de metila (aniônico). Ela adsorveu grande quantidade de corantes através de uma interação eletrostática entre a MOF e o corante.

Por ser um material poroso, a MOF pode ser usada como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em efluentes. O objetivo dessa pesquisa foi sintetizar por via eletroquímica a MOF de [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> e aplicá-la como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos em água.

## Material e métodos

Na síntese da [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, os reagentes foram usados sem purificação prévia, ácido 1, 3, 5-benzenotricarboxílico (BTC) com pureza de 98%, N, N-dimetilformamida (DMF) 99,8%, o nitrato de sódio 99%, duas placas de cobre 99% e água com alta pureza (MILLIPORE). As placas de cobre foram utilizadas como eletrodos auxiliar e de trabalho de sacrifício (consumido pela oxidação). Esses eletrodos sofreram pré-tratamento físico (com lixa d'água) e químico, imergindo uma área de 5 cm<sup>2</sup> em ácido nítrico a 20% em volume, durante 2 min.

O sistema foi composto por uma célula eletroquímica de vidro pirex com um compartimento, de acordo com Silva (2015). A rota eletroquímica foi a amperométrica mantendo-se o potencial em 12V utilizando-se a fonte DC POWER SUPPLY modelo PS-1502 DD. A solução utilizada foi uma mistura de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (0,048 mol L<sup>-1</sup>), solubilizados em uma mistura de solventes DMF/H<sub>2</sub>O (1/1).

Após 17 min de reação foi obtido um sólido azul de MOF com um rendimento de 73%. Este sólido foi filtrado, lavado com a mesma mistura de solventes e levado à secar em uma estufa a uma temperatura de 120 °C por 30 min.

A caracterização eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica no potenciostato de Metrohm, modelo PGSTAT 302N e o software GPES 4.9. A voltametria cíclica foi realizada em uma solução de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de tampão fosfato com pH 7,0 e na temperatura ambiente. Para isso utilizou-se uma taxa de varredura de 50,0 mVs<sup>-1</sup> numa janela de potencial de -0,4 V a +0,4 V. O eletrodo de trabalho foi um fio de platina recoberto com uma mistura de gel de agarose com a MOF de [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>, o contra-eletrodo foi um fio de platina em espiral e o de referência foi o de Ag/AgCl (KCl(saturado)).

Essa MOF foi caracterizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho utilizando o espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) marca VARIAN, modelo 640 IR.

Após sua caracterização, a MOF foi utilizada para o tratamento de uma solução que simulou um efluente contendo corante para tecido com fixador na cor azul jeans. Este corante é comercial e não apresentou sua composição na embalagem. Misturou-se 0,023g da MOF em 10mL de uma solução de 0,004g mL<sup>-1</sup> do corante em água destilada. Essa mistura permaneceu em repouso e em menos de um minuto verificamos que o sobrenadante não apresentava-se incolor. O precipitado formado foi eliminado por decantação e a solução remanescente foi analisada no espectrofotômetro UV/visível da BEL-Photonics modelo UV-M51. O resíduo sólido foi analisado por FTIR.

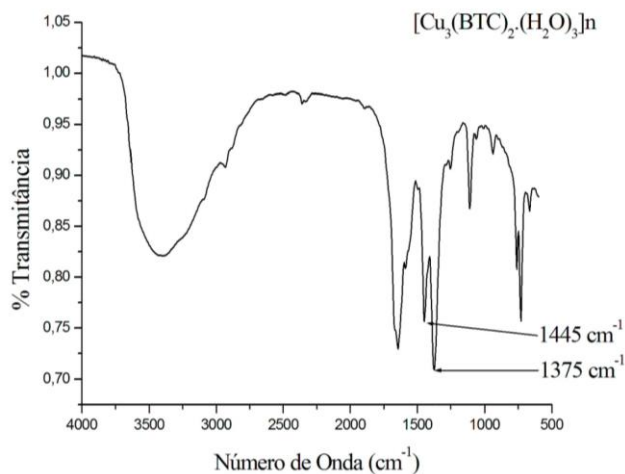
## Resultados e discussão

A MOF de [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica em apenas 17 min. Essa síntese foi considerada rápida em relação aos métodos convencionais, como o solvotermal e o de refluxo sob pressão ambiente, obtidos por Schlesinger et al. (2010) e Lee et al. (2013).

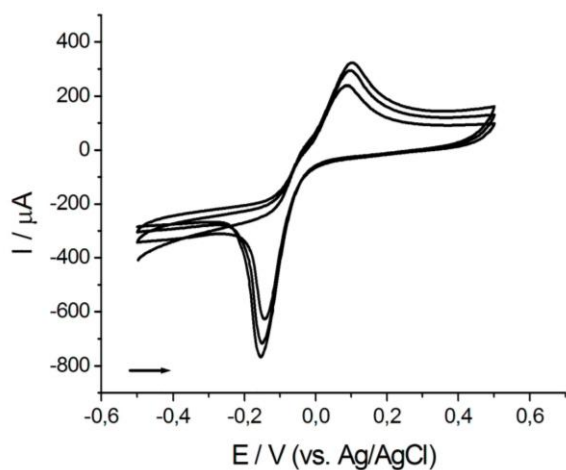
O espectro de FTIR apresentado na Figura 1 foi obtido da MOF. Este evidencia a complexação do ligante BTC<sup>3-</sup> com íon de cobre II, via o grupo carboxilato (COO<sup>-</sup>), de acordo com a ausência das bandas 1.412 a 1.404 cm<sup>-1</sup> (estiramento do grupo O-C-C), 1.276 cm<sup>-1</sup> (deformação do grupo -C-C-O-H fora do plano do dímero do ácido), 917 a 904 cm<sup>-1</sup> (grupo C-O-H no plano do dímero ácido), 1.695 a 1.720 cm<sup>-1</sup> (ligação C=O) e da banda intensa com máximo de 2.867 cm<sup>-1</sup> (estiramento da ligação O-H na carboxila). As bandas em 1.375 e 1.445 cm<sup>-1</sup> são características da estrutura [Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>n</sub> e são atribuídas a presença do iso-anisobidentado dicobre(II) carboxilato, um tipo de cluster monométrico. A banda larga em 3.497 cm<sup>-1</sup> é atribuída ao estiramento O-H da água de hidratação e coordenação indicando que a supra molécula sintetizada apresenta moléculas de água na sua estrutura. Espectros semelhantes foram obtidos por Seo et al. (2009), Serna et al. (2012) e Silva (2015).

No voltamograma cíclico apresentado na Figura 2 observa-se um pico de potencial anódico (E<sub>pa</sub>= +0,1 V) que corresponde à oxidação do cobre metálico. Após a inversão da polaridade no sentido de potenciais mais negativos, um novo

pico de potencial catódico (Epc) começou a aparecer aproximadamente em  $-0,12$  V caracterizando a redução do íon cobre (II). Esse voltamograma também foi obtido por Serna et al. (2012) e Silva (2015).



**Figura 1.** Espectro de absorção na região do infravermelho da MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

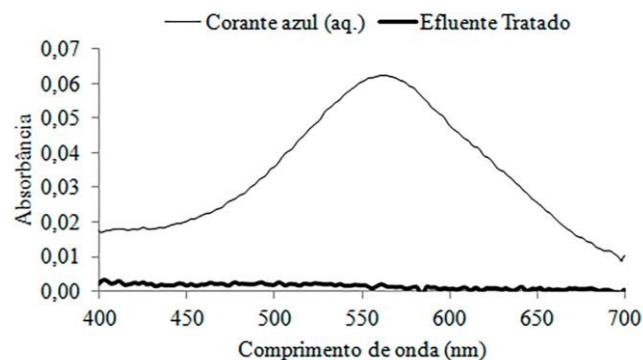


**Figura 2.** Voltamograma cíclico da MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$

Na aplicação da MOF na remoção de corantes para tecido, após a sua decantação, o sobrenadante denominado de efluente tratado foi analisado por absorção na região do visível. No espectro do sobrenadante observou-se o desaparecimento da banda em  $560\text{nm}$ , presente no espectro da solução do corante (Figura 3). Essa observação evidencia que o corante foi absorvido pela MOF.

O sólido de MOF/corante decantado, foi analisado por FTIR, e seu espectro foi comparado ao do corante e da MOF. Em relação ao espectro da MOF (Figura 1), o espectro do sólido MOF/corante (Figura 4) apresenta dois novos estiramentos em  $1.507\text{ cm}^{-1}$  e  $1.481\text{ cm}^{-1}$ , assim como um deslocamento da banda em  $1.590\text{ cm}^{-1}$  para  $1.580\text{ cm}^{-1}$ , atribuídos a ligação  $\text{C}=\text{C}$  dos anéis benzeno do BTC. De

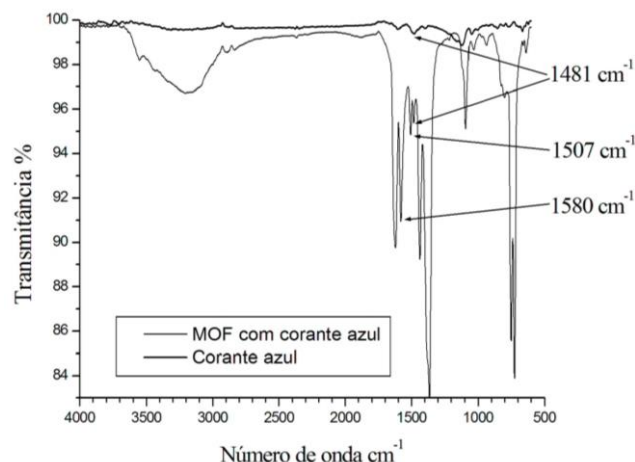
acordo com Azhar, et al. (2017) o deslocamento dessa banda é atribuído às interações  $\pi-\pi$  dos anéis benzeno presentes na MOF e no corante.



**Figura 3.** Espectro de absorção na região do visível obtido com a solução do corante azul e com o efluente tratado.

Apenas o estiramento em  $1.481\text{ cm}^{-1}$  também aparece no espectro do corante e isto sugere a presença do corante na MOF. Barros et al. (2016), usando a MOF de  $\text{Fe}(\text{BTC})$  para adsorção do corante índigo carmim, também observou um pico do corante na estrutura do MOF. Entretanto, este pico não apareceu nessa mesma região do espectro, por se tratar de outro corante.

Uma vez que a espectroscopia na região do visível mostrou que a MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  adsorveu o corante, esses resultados na região do infravermelho também sugerem a presença do corante na estrutura dessa MOF.



**Figura 4.** Espectro de absorção na região do infravermelho obtido do corante e da MOF após a mistura com o corante.

O resíduo sólido de MOF/corante gerado nesse tratamento apresentou-se ambientalmente vantajoso porque foi facilmente separado do efluente tratado e não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável e reutilizável. Isso o diferencia do lado gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que pode ser danoso ao meio ambiente.

## Conclusões

A MOF de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  foi obtida por síntese eletroquímica e por via amperométrica em apenas 17 min. Essa síntese foi considerada rápida em relação aos métodos convencionais, como o solvotermal e o de refluxo sob pressão ambiente. As caracterizações por FTIR e voltametria cíclica indicaram o sucesso dessa síntese, uma vez que foram semelhantes aos apresentados na literatura.

Os resultados das análises espectroscópicas nas regiões do visível e do infravermelho indicaram que essa MOF pode ser utilizada no tratamento de efluentes com a presença de corantes, pois obteve-se um efluente sem coloração e um resíduo sólido de MOF contendo o corante adsorvido em sua estrutura. Esse resíduo sólido apresentou-se ambientalmente vantajoso porque foi facilmente separado do efluente tratado e não foi descartado no meio ambiente por ser regenerável e reutilizável. Isso o diferencia do lodo gerado nos processos de coagulação/floculação tradicionais, que pode ser danoso ao meio ambiente.

## Referências

- ABIT - Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confeções. Perfil do setor, 2017. Disponível em: <http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor>. Acesso em: 28 de nov. 2017.
- Aquino, A.; Ferreira, J.A.; Navickiene, S.; Wanderley, K.A.; de Sá, G.F.; Júnior, S.A. 2012. Investigating the Potential of Metal-Organic Framework Material as an Adsorbent for Matrix Solid-Phase Dispersion Extraction of Pesticides During Analysis of Dehydrated Hyptis pectinata Medicinal Plant by GC/MS. *Journal of AOAC International*, 95 (5): 1338-1342.
- Azhar, M.R.A.; Abid, H.R.; Sun, H.; Periasamy, V.; Tadó, M.O.; Wanga, S. 2017. One-pot synthesis of binary metal organic frameworks (HKUST-1 and UiO-66) for enhanced adsorptive removal of water contaminants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 490 (2017): 685-694.
- Barros, A.L.; Malo, D.L.; Alves Jr., S. 2016. Uso da Rede de Coordenação Fe(BTC) na Sorção do Corante Índigo Carmim. In: Severino Alves Júnior. (Org.). *Metal Organic Frameworks (MOF's): da síntese à aplicações em meio ambiente, saúde e segurança pública*. CRV, Curitiba, p. 89-108.
- Batten, S.R.; Champness, N.R.; Chen, X.M.; Martinez, J.G.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M.P.; Reedijk, J. 2013. *Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013)*. *Pure and Applied Chemistry*, 85(8): 1715-1724.
- DIEESE - Diagnóstico do setor têxtil e de confecções de caruaru e região. SEJE/DIEESE: Recife - PE. Relatório de Pesquisa. Disponível em: <http://www.dieese.org.br/relatoriotecnico/2010/diagnosticoFinalCaruaru.pdf>. Acesso em: 28 de nov. 2017.
- Gois, F.A.; Souza, G.A.; Oliveira, M.J.; Lima, R.S.; Koslowski, L.A.D. 2016. Análise da qualidade da água quanto ao despejo industrial têxtil no Rio dos Índios. *Caderno Meio Ambiente e Sustentabilidade*, 9(5): 15-27.
- Haque, E.; Jun, J.W.; Jung, S.H. 2011. Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials*, 185(1): 507-11.
- Ibanez, J.G.; Olavarrieta, J.L.V.; Rivera, L.H.; Sanchez, M.A.G.; Pintor, E.G. 2012. A novel combined electrochemical-magnetic method for water treatment. *Water Science and Technology*, 65(11): 2079-2083.
- Ke, F.; Qiu, L.G.; Yuan, Y.P.; Peng, F.M.; Jiang, X.; Xie, A.J.; Shen, Y.H.; Zhu, J.F. 2011. Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of  $\text{Hg}^{2+}$  from water. *Journal of Hazardous Materials*, 196: 36-43.
- Lee, Y.R.; Kim, J.; Ahn, W.S. 2013. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30(9): 1667-1680.
- München, S.; Adaime, M.B.; Perazolli, L.A.; Amantéa, B.E.; Zaghete, M.A. 2015. Jeans: a relação entre aspectos científicos, tecnológicos e sociais para o ensino de química. *Química Nova na Escola*, 37(3): 172-179.
- Rocha, J.C.; Rosa, A.H.; Cardoso, A.A. 2009. Introdução à Química Ambiental. 2da ed. Bookman, Porto Alegre, 256p.
- Schlesinger M.; Schulze S.; Hietschold M.; Mehring M. 2010. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of  $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  and  $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ . *Microporous Mesoporous Materials*, 132: 121-127.
- Seo, Y.K.; Hundal, G.; Jang, I.T.; Hwang, Y.K.; Jun, C.H.; Chang, J.S. 2009. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  from Cu(II)-trimesate mixture. *Microporous and Mesoporous Materials*, 119: 331-337.
- Serna, S.L.; Tolentino, M.A.O.; Núñez, M.L.L.; Cruz, A.S.; Vargas, A.G.; Sierra, R.C.; Beltrán, H.I.; Flores, J. 2012. Electrochemical behavior of  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$  metal-organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, 540: 113-120.
- Silva, G.G. 2015. Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos, derivados de  $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$  e derivados e aplicações para sensores eletroquímicos. Tese de Doutorado, Departamento de Química Fundamental/Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 185p. Acesso em: 28 de nov. 2017.