



ISEL

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE LISBOA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Desenvolvimento de Materiais Híbridos Metal- Orgânicos (MOFs) Incorporados em Membranas de Ultrafiltração para Remoção Eficiente de Corantes de Águas Residuais

INÊS FILIPA FIRMINO PEREIRA

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química e Biológica

Dissertação Orientada por:

Professora Doutora Ana Sofia de Oliveira Figueiredo
Professora Doutora Elisabete Clara Bastos Alegria

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho
Vogal: Doutora Ana Sofia de Oliveira Figueiredo
Vogal: Doutor Luis Miguel Minhalma
Vogal: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

2022

Desenvolvimento de Materiais Híbridos Metal- Orgânicos (MOFs) Incorporados em Membranas de Ultrafiltração para Remoção Eficiente de Corantes de Águas Residuais

INÊS FILIPA FIRMINO PEREIRA

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia Química e Biológica

Dissertação Orientada por:

Professora Doutora Ana Sofia de Oliveira Figueiredo
Professora Doutora Elisabete Clara Bastos Alegria

Júri:

Presidente: Doutor José Augusto Paixão Coelho
Vogal: Doutora Ana Sofia de Oliveira Figueiredo
Vogal: Doutor Luis Miguel Minhalma
Vogal: Doutor Rui Manuel Gouveia Filipe

2022

Este trabalho que me apaixonou e inspirou,
dedico-o ao meu avô António, nesta data especial.

In memoriam

Agradecimentos

Em primeiro lugar tenho de agradecer às minhas orientadoras e professoras, Ana Sofia Figueiredo e Elisabete Alegria por terem proposto e aceite este desafio de forma tão rápida e pronta. Sem elas esta dissertação não seria possível e muito lhes devo pela oportunidade e ajuda ao longo destes meses.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), Portugal, pelo suporte financeiro através do projeto PTDC/QUI-QIN/29778/2017 e UID/CTM/04540/2019 e, ao Instituto Politécnico de Lisboa pelo projeto IPL/2021/WASTE4CAT_ISEL.

De seguida o meu muito obrigado ao Doutor Anirban Kamakar do Centro de Química Estrutural por toda a paciência para me ensinar novas técnicas, aceitar e ajudar quando errava e pelo desafio que me lançou em trabalhar com ele. Ao Mohamed pela ajuda em esclarecer as minhas dúvidas e pela forma rápida em se oferecer para ajudar. Tenho de agradecer a todos os colegas e investigadores que conheci no CQE no Instituto Superior Técnico por me terem acolhido tão bem e me fazerem sentir em casa.

Gostava de agradecer também a oportunidade de desenvolver parte do meu trabalho experimental no CeFEMA no Instituto Superior Técnico e por aqui ter conhecido pessoas que me ajudaram a crescer e a pensar de maneira diferente. Assim, um especial agradecimento à Flávia, Inês Coelho, Maria Inês e Miguel por me terem recibo de braços abertos e me doarem o espaço que lhes pertencia.

Ao professor José Coelho por ter autorizado a utilização do laboratório do CIEQB para realizar as análises por HPLC, à Isabel por todo o trabalho em analisar as minhas amostras através de análise SEM, ao professor Miguel Minhalma por conceder o laboratório de ambiente do ISEL para o desenvolvimento de ensaios e, por fim, ao CEEQ no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa por me acolher na minha instituição para a realização de parte do meu trabalho experimental.

Não posso deixar de agradecer a todos os meus colegas de curso e amigos, em especial à Beatriz Prestes, Gonçalo Araújo e Mariana Coelho, que acompanharam todo o meu percurso académico desde o início e por esta equipa que formamos de amizade e entreajuda.

Um especial agradecimento à Beatriz porque sem ela esta dissertação também não seria possível, foi a Beatriz que me deu conhecimento do tema, que me abriu portas para que isto tudo fosse possível e que me apoiou e esteve sempre lá no decorrer do trabalho, por isso, o meu especial Obrigado!

Ao meu namorado, Tiago, por aguentar todas as minhas queixas, nunca me ter deixado desistir e mostrar-se sempre disponível para ajudar e nunca deixar de acreditar em mim. Obrigada por ouvires todas as minhas explicações, mesmo que nada entendesses, foi sem dúvida um apoio incondicional.

Por fim, à minha família pois sem eles esta dissertação não seria possível. À minha avó, que sem muito entender, se orgulha do percurso que a neta percorreu. Aos meus pais por todos os esforços feitos para que este meu percurso académico fosse realizado, por acreditarem mais nas minhas capacidades do que eu própria e por sempre me ajudarem a alcançar os meus objetivos. À minha irmã que serviu de exemplo neste meu percurso académico e por me ajudar a vencer as minhas maiores dificuldades.

O meu sincero muito obrigado.

Resumo

Nesta dissertação foram desenvolvidos *Metal Organic Frameworks* (MOFs) e *Covalent Organic Frameworks* (COFs) para incorporação em membranas de acetato de celulose e posterior aplicação na adsorção de corantes.

Os MOFs foram sintetizados por reações hidrotérmicas seguidos de evaporação lenta de solvente para promover a sua cristalização, os quais foram adicionados à solução polimérica para obter as membranas através do método de inversão de fases, originando uma membrana assimétrica.

A estrutura dos MOFs/COFs e membranas preparados foi confirmada recorrendo a diversas técnicas de caracterização.

Os MOFs foram analisados por difração de raio-X confirmando a sua estrutura tridimensional. A análise B.E.T. confirmou a microporosidade dos MOFs e COFs estudados em ensaios com adsorção de N₂ e de CO₂. A análise termogravimétrica (TGA) permitiu revelar uma maior estabilidade térmica para os COFs. Os espectros FTIR-ATR são semelhantes e confirmam a existência de grupos funcionais indicadores de compostos aromáticos. Por fim foi realizada análise SEM onde foi possível observar a estrutura de cada um dos COFs, evidenciando que algumas das estruturas eram filamentosas enquanto outras apresentam estrutura uniforme.

Quanto às membranas de acetato de celulose estas foram analisadas estruturalmente por SEM no qual se observou a sua sua camada ativa, camada porosa e *cross-section*. Foi ainda avaliada a porosidade da membrana de forma extrapolada a partir da quantidade de água presente no interior de cada membrana.

Quanto aos resultados de adsorção de corantes obtidos, os COFs apresentam resultados na ordem dos 80/90% de adsorção enquanto os MOFs apresentam resultados na ordem dos 70% de adsorção. Em relação aos processos de permeação com membranas de acetato de celulose o comportamento difere dependendo do corante em estudo e da natureza do mesmo.

Palavras-Chave: MOFs; COFs; Membranas de acetato de celulose; Adsorção de corante.



Abstract

In this dissertation, Metal Organic-Frameworks (MOFs) and Covalent Organic-Frameworks (COFs) were developed for incorporation into cellulose acetate membranes and subsequent application in the dye adsorption.

MOFs were synthesized by hydrothermal reactions followed by slow solvent evaporation to promote their crystallization, which were added to the polymeric solution to obtain membranes through the phase inversion method, resulting in an asymmetric membrane.

The structure of MOFs and COFs and the prepared membranes was confirmed using various characterization techniques.

MOFs were analyzed by X-ray diffraction to confirm their three-dimensional structure. B.E.T. analysis confirms microporosity of MOFs and COFs studied with N₂ and CO₂ adsorption. The thermogravimetric analysis (TGA) allowed to reveal a greater thermal stability for the COFs. The FTIR-ATR spectra are similar and confirm the existence of functional groups indicators of aromatic compounds. Finally, a SEM analysis was performed where it was possible see the COFs structure, showing that some structures were filamentous while others had uniform structure.

The cellulose acetate membranes were structurally analyzed by SEM in which its active layer, porose layer and cross-section was observed. The porosity of the membrane was also evaluated in an extrapolated way from the amount of water present inside each membrane.

The adsorption results evidence that COFs present results in the order of 80/90% adsorption while the MOFs present results in the order of 70% adsorption. In relation to permeation processes with cellulose acetate membranes the behavior differs depending on the dye under study and the nature of the dye.

Keywords: MOFs; COFs; Cellulose acetate membranes; Dye adsorption.



Divulgação Científica

Pereira, I., Karmakar, A., Figueiredo, A.S., Alegria, E. *Development of Hybrid-Organic Materials (MOFs) for Efficient Removal of Organic Pollutants from Wastewater*, Fórum de Engenharia Química e Biológica 21 – ISEL, 11 a 13 de maio de 2021, *online poster presentation*.

Pereira, I., Karmakar, A., Figueiredo, A.S., Alegria, E. *Development of Hybrid-Organic Materials (MOFs) for Efficient Removal of Organic Pollutants from Wastewater*, 1^{as} Jornadas do LaPMET - *Advanced Materials and Technologies for Health and Environment*, IST – 23 e 24 de setembro de 2021, *online presentation*.

Pereira, I., Karmakar, A., Figueiredo, A.S., Alegria, E. *Hybrid-Organic (MOFs) and Covalent-Organic (COFs) Frameworks for Efficient Removal of Organic Pollutants from Wastewater*, 6th *Green & Sustainable Chemistry Conference*, Elsevier (online) – 16 a 18 de novembro de 2021, *online poster presentation*.



Lista de Abreviaturas e Siglas

Am	Área de membrana
B.E.T.	<i>Brunauer, Emmett, Teller</i>
Br-L	Ligando de bromo
BSEs	Elétrões Retroespalhados
CA	Acetato de celulose
CHCl ₃	Clorofórmio
Cl-L	Ligando de cloro
CR	Vermelho congo
COFs	<i>Covalent Organic Frameworks</i>
DMF	Dimetilformamida
EtOH	Etanol
<i>f</i> (%)	Porcentagem de rejeição
FTIR-ATR	Espetroscopia de Infravermelho com transformada de <i>Fourier</i>
HCl	Ácido clorídrico
HNO ₃	Ácido nítrico
HPLC	<i>High-Performance Liquid Chromatography</i>
H ₃ BTC	Ácido Trisémico
<i>J_P</i>	Fluxo de permeado
<i>L_P</i>	Permeabilidade hidráulica
MCP	Materiais cristalinos porosos
MB	Azul de metileno
MeOH	Metanol
MF	Microfiltração
MOFs	<i>Metal Organic Frameworks</i>
<i>m_p</i>	Massa de permeado
MWCO	Limite de exclusão molecular
NaBH ₄	Borohidreto de sódio
NEt ₃	Trietilamina

NH ₂ -BDC	ácido 2-aminotereftálico
NH ₄ OH	Hidróxido de amónia
NF	Nanofiltração
PEG	Polietilenoglicol
Q_f	Caudal de alimentação da instalação de ultrafiltração
Rh B	Rodamina B
Rh 6G	Rodamina 6G
RO	Osmose inversa
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SEs	Elétrões secundários
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetraidrofurano
UF	Ultrafiltração
UV-Vis	Espetroscopia de ultravioleta-visível
MV	Violeta de metilo
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrato de zinco hexa-hidratado
ZrCl ₄	Cloreto de zircónio(IV)
4,4'-Bipy	4,4'-bipiridina

Índice

Agradecimentos.....	I
Resumo	III
Abstract.....	V
Divulgação Científica	VII
Lista de Abreviaturas e Siglas	IX
1. Introdução	3
1.1. Metal Organic Frameworks - MOFs	6
1.2. Covalent Organic Frameworks - COFs	8
1.3. Membranas de Acetato de Celulose.....	10
2. Procedimentos Experimentais.....	17
2.1. Síntese e Desenvolvimento de MCPs.....	17
2.1.1. Síntese de MOFs: HKUST-1, NH ₂ UiO-66 e MOF-5.....	17
2.1.2. Síntese de Novos MOFs.....	18
2.1.2.1. Desenvolvimento de Novos Ligandos	19
Br-L – Ligando de Bromo	19
Cl-L – Ligando de Cloro	20
2.1.2.2. Desenvolvimento de novos MOFs.....	20
2.1.3. Síntese de Novos COFs.....	22
2.2. Síntese de membranas de acetato de celulose com incorporação de MOFs.....	24
2.2.1. Preparação das soluções poliméricas e membranas de acetato de celulose	25
2.2.2. Preparação de membranas para análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)	27
2.3. Ensaio de adsorção de corantes.....	28
2.3.1. Testes de adsorção com MCPs	29
2.3.2. Testes de adsorção com membranas de acetato de celulose.....	30
2.4. Ensaio de permeação em instalação de ultrafiltração.....	30
2.4.1. Instalação de Ultrafiltração - CELFA.....	30
2.4.2. Calibração da Instalação de Ultrafiltração	32
2.4.3. Compactação das membranas de Acetato de Celulose.....	32
2.4.4. Ensaio de Permeabilidade Hidráulica.....	33

2.4.5.	Ensaio de rejeição a sais mono e bivalentes.....	34
2.4.6.	Ensaio de rejeição a solutos orgânicos (PEGs) para determinação do limite de exclusão molecular - MWCO.....	35
2.4.7.	Ensaio de permeação a poluentes orgânicos - corantes.....	36
3.	Caracterização.....	39
3.1.	Métodos de Caracterização.....	39
3.1.1.	Difração de Raio-X.....	39
3.1.2.	B.E.T. - Brunauer, Emmett, Teller.....	40
3.1.3.	Análise Termogravimétrica - TGA.....	42
3.1.4.	Scanning Electron Microscopy - SEM.....	44
3.1.5.	FTIR-ATR.....	45
3.1.6.	UV-Vis.....	45
3.1.7.	HPLC-IR.....	46
3.2.	Caracterização de MOFs Conhecidos.....	46
3.2.1.	FTIR-ATR.....	46
3.2.2.	TGA.....	48
3.3.	Caracterização de novos MOFs.....	49
3.3.1.	Difração de Raio-X.....	49
3.3.2.	B.E.T.....	51
3.3.3.	TGA.....	53
3.3.4.	FTIR-ATR.....	54
3.4.	Caracterização de Novos COFs.....	55
3.4.1.	B.E.T.....	55
3.4.2.	TGA.....	58
3.4.3.	FTIR-ATR.....	59
3.4.4.	Análise SEM.....	60
3.5.	Caracterização estrutural de membranas de acetato de celulose.....	61
3.5.1.	Análise SEM.....	62
3.5.2.	Avaliação da Porosidade.....	64
4.	Tratamento de Resultados e Discussão.....	67
4.1.	Ensaio de Adsorção com MOFs.....	68

4.2. Ensaio de Adsorção com COFs.....	69
4.3. Ensaio com Membranas de Acetato de Celulose	71
4.3.1. Ensaio de Adsorção com Membranas em Suspensão	71
4.3.2. Ensaio de Permeação das Membranas	72
4.3.2.1. Ensaio de Permeação à Água Pura.....	72
4.3.2.2. Ensaio de Permeação aos Sais.....	74
4.3.2.3. Ensaio de Permeação a Solutos Orgânicos - PEGs.....	76
4.3.2.4. Ensaio de Permeação a Poluente Orgânicos - Corantes	80
5. Conclusão	87
5.1. Perspetivas Futuras	91
Bibliografia.....	93
Anexos.....	99
Anexo I. Ligandos desenvolvidos no decorrer do trabalho experimental.....	99
Anexo II. Retas de Calibração da Unidade de Ultrafiltração - CELFA.....	100
Anexo III. Retas de Calibração dos Sais - NaCl e Na ₂ SO ₄	101
Anexo IV. Imagens SEM das membranas CA/MOF-5 e CA/HKUST-1 Act.....	102
Anexo V. Ensaio de Adsorção com MOFs - 15 e 30 minutos	103
Anexo VI. Ensaio de Adsorção com COFs - 15 e 30 minutos.....	104
Anexo VII. Ensaio de Adsorção com Membranas em Suspensão - 15 e 30 minutos .	105
Anexo VIII. Retas de Calibração dos PEGs – 1000 Da, 3000 Da, 6000 Da, 10000 Da, 20000 Da e 35000 Da	106
Anexo IX. Ensaio de Permeação na Instalação de Ultrafiltração com corantes – 20 e 45 minutos	107



Índice de Figuras

Figura 1.1. Corantes em estudo. (A) – Azul de Metileno; (B) – Vermelho Congo; (C) – Violeta de Metilo; (D) – Rodamina B; (E) – Rodamina 6G.	6
Figura 1.2. Exemplo típico da estrutura de um MOF. ¹⁸	7
Figura 1.3. Esquema do método de síntese utilizado nesta dissertação. ¹⁸	8
Figura 1.4. Esquema de filtração tangencial por membranas. ²⁴	10
Figura 1.5. Processos de filtração por membranas. ²⁸	11
Figura 1.6. Exemplo de estrutura de membranas simétricas. ²⁴	12
Figura 1.7. Exemplo de estrutura de membranas assimétricas. ²⁴	13
Figura 2.1. Produto final de NH ₂ -UiO-66 e HKUST-1, respetivamente.....	18
Figura 2.2. MOF-5. Solução final pós reação hidrotérmica.	18
Figura 2.3. Ligandos sintetizados para o desenvolvimento de novos MOFs. ligando de Bromo (Br-L) e ligando de Cloro (Cl-L), respetivamente.....	19
Figura 2.4. Produto final do novo MOF, MOF _{IP-Cl}	21
Figura 2.5. Material de partida comum aos quatro COFs sintetizados.....	22
Figura 2.6. Material de partida utilizado para a síntese de cada COF. (A) – COF-1; (B) – COF-2; (C) – COF-3; (D) – COF-4.	22
Figura 2.7. Produto final de cada COF-1 – COF-4, respetivamente.....	24
Figura 2.8. Solução polimérica de CA/HKUST-1 após procedimento de agitação mecânica.	25
Figura 2.9. Movimento de formação do filme polimérico (sentido A → B).....	26
Figura 2.10. Filme polimérico na superfície de vidro, imerso no banho de coagulação.	27
Figura 2.11. Frasco de vidro utilizado para a secagem de membranas.	28
Figura 2.12. Exemplo de um ensaio de Adsorção (HKUST-1 com MV, CR e MB, respetivamente).....	29
Figura 2.13. Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção (HKUST-1 com MB). (A) – 0 min, (B) – 15 min, (C) – 30 min, (D) – 60 min.	29
Figura 2.14. (A) – Instalação de ultrafiltração, CELFA; (B) – Bomba de posição; (C) – Lado superior da célula de membrana.....	31
Figura 2.15. Representação esquemática da instalação de ultrafiltração, CELFA ⁴²	31
Figura 2.16. Representação gráfica de exemplo para obtenção de LP.....	33

Figura 2.17. Exemplo de determinação de MWCO.....	35
Figura 3.1. Comportamento de uma onda Raio-X. ⁴⁴	39
Figura 3.2. Instrumento de análise BET.....	41
Figura 3.3. Isotérmicas de Langmuir. ⁴⁶	41
Figura 3.4. Equipamento de análise TGA. ⁵⁰	43
Figura 3.5. Diagrama esquemático do funcionamento TGA. ⁵⁰	43
Figura 3.6. Sinais de elétrons BSEs e SEs. ⁵¹	44
Figura 3.7. Esquema do funcionamento de um equipamento de análise SEM. ⁵¹	44
Figura 3.8. Caracterização por FTIR-ATR do HKUST-1.	47
Figura 3.9. Caracterização por FTIR-ATR do MOF-5.....	47
Figura 3.10. Análise Termogravimétrica do MOF conhecido, HKUST-1.....	48
Figura 3.11. Análise Termogravimétrica do MOF conhecido, MOF-5.....	49
Figura 3.12. Estrutura assimétrica dos novos MOFs determinada por difração de Raio-X. (A) – MOF _{IP-Cl} ; (B) - MOF _{IP-Br}	50
Figura 3.13. Estrutura tridimensional dos novos MOFs. (A) – MOF _{IP-Cl} ; (B) – MOF _{IP-Br} ...50	50
Figura 3.14. Isotérmicas obtidas para o MOF _{IP-Cl} pela análise B.E.T.	51
Figura 3.15. Isotérmicas obtidas para MOF _{IP-Br} pela análise B.E.T.	52
Figura 3.16. Comparação dos resultados obtidas para os MOFs IP-Cl e IP-Br (A) - N ₂ ; (B) - CO ₂	53
Figura 3.17. Resultados de TGA obtidos para os novos MOFs, MOF _{IP-Cl} e MOF _{IP-Br}	53
Figura 3.18. Resultados de FTIR obtidos para os novos MOFs, MOF _{IP-Cl} e MOF _{IP-Br}	54
Figura 3.19. Isotérmicas obtidas para o COF-1 pela análise B.E.T.	55
Figura 3.20. Isotérmicas obtidas para o COF-2 pela análise B.E.T.....	56
Figura 3.21. Isotérmicas obtidas para o COF-3 pela análise B.E.T.....	56
Figura 3.22. Isotérmicas obtidas para o COF-4 pela análise B.E.T.	57
Figura 3.23. Área Superficial Específica de cada COF para N ₂ e CO ₂	58
Figura 3.24. Resultados obtidos pela análise TGA dos novos COFs, COF-1 – COF-4.....	58
Figura 3.25. Resultados de FTIR obtidos para os COFs, (A) - COF-1 e (B) - COF-2.....	59
Figura 3.26. Resultados de FTIR obtidos para os COFs, (C) - COF-3 e (D) COF-4.	59
Figura 3.27. Análise SEM obtida para o COF-2.	60

Figura 3.28. Análise SEM obtida para o COF-1.....	60
Figura 3.29. Imagens SEM das Membranas de Acetato de Celulose. CA-30: (A) – Camada Ativa; (B) – Camada Porosa; (C) – <i>Cross-Section</i> . CA/MOF _{IP-Cl 0,1} : (D) – Camada Ativa; (E) – Camada Porosa; (F) – <i>Cross-Section</i> . CA/MOF _{IP-Br 0,1} : (G) – Camada Ativa; (H) – Camada Porosa; (I) – <i>Cross-Section</i> . CA/HKUST-1 _{0,1} : (J) – Camada Ativa; (K) – Camada Porosa; (L) – <i>Cross-Section</i>	63
Figura 4.1. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os MOFs HKUST-1, MOF-5, MOF _{IP-Cl} e MOF _{IP-Br}	68
Figura 4.2. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COFs COF-1, COF-2, COF-3 e COF-4.....	69
Figura 4.3. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl 0,1} , CA/MOF _{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1 _{0,1} em suspensão.	71
Figura 4.4. Fluxo à água pura em função da pressão transmembranar das membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl 0,1} , CA/MOF _{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1 _{0,1}	73
Figura 4.5. Permeabilidade Hidráulica das membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl 0,1} , CA/MOF _{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1 _{0,1} . As barras verticais no gráfico representam o desvio padrão.	74
Figura 4.6. Rejeição aos sais das membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl 0,1} , CA/MOF _{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1 _{0,1}	74
Figura 4.7. Comparação do fluxo de permeado da água pura com os sais em estudo, NaCl e Na ₂ SO ₄ . As barras nos gráficos representam o desvio padrão.	75
Figura 4.8. Fluxos de Permeado obtidos nos ensaios com PEGs: (A) - CA-30; (B) – CA/MOF _{IP-Cl 0,1}	77
Figura 4.9. Fluxos de Permeado obtidos nos ensaios com PEGs: (C) - MOF _{IP-Br 0,1} ; (D) – CA/HKUST-1 _{0,1}	77
Figura 4.10. Percentagens de rejeição obtidas para os PEGs em estudo.	78
Figura 4.11. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (A) – CA-30; (B) – MOF _{IP-Cl 0,1}	79
Figura 4.12. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (C) – MOF _{IP-Br 0,1} ; (D) – HKUST-1 _{0,1}	79
Figura 4.13. Comparação do fluxo de permeado obtido para os três corantes em estudo e a água pura. As barras verticais representam o desvio padrão dos resultados obtidos.	80
Figura 4.14. Resultados da rejeição ao fim de 60 min de ensaios em permeação com Membranas na instalação de ultrafiltração.....	80

Figura 4.15. Ensaio de permeação do MB com a membrana CA-30. (A) - Solução de alimentação. (B) - permeado ao fim de 60 minutos de ensaio.....82

Figura 4.16. Membrana CA-30 após ensaio de permeação. (A) - MB. (B) - CR.....82

Figura 4.17. Permeado da membrana CA-30 no ensaio de permeação com Rh 6G ao longo do tempo. (A) - Solução de alimentação. (B) - 0 minutos de ensaio. (C) - 20 minutos de ensaio. (D) - 45 minutos de ensaio. (E) - 60 minutos de ensaio.83

Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Tabela síntese do procedimento utilizado no desenvolvimento de novos MOFs.....	21
Tabela 2.2. Percentagem mássica de cada componente para a preparação das soluções poliméricas.....	26
Tabela 3.1. Percentagem de água evaporada de cada membrana ao longo do tempo em ambiente controlado.....	64
Tabela 4.1. Tabela resumo dos corantes utilizados e respetivas concentrações.....	67
Tabela 4.2. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os MOFs HKUST-1, MOF-5, MOF _{IP-Cl} e MOF _{IP-Br}	68
Tabela 4.3. Quadro resumo das percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COF-1, COF-2, COF-3 e COF-4.....	70
Tabela 4.4. Quadro resumo das percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl} 0,1, CA/MOF _{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1 _{0,1} em suspensão na solução de corante.....	71
Tabela 4.5. L _p obtido para cada membrana em kg/h.m ² .bar.....	73
Tabela 4.6. Percentagens de rejeição aos sais, das membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl} 0,1, CA/MOF _{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1 _{0,1}	76
Tabela 4.7. % adsorção dos corantes nos ensaios de permeação realizados com as membranas CA-30, CA/MOF _{IP-Cl} 0,1, CA/ MOF _{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1 _{0,1} na instalação CELFA.....	82



Capítulo 1

Introdução

<i>Metal Organic Frameworks</i> - MOFs.....	6
<i>Covalent Organic Frameworks</i> - COFs.....	8
Membranas de Acetato de Celulose.....	10

1. Introdução

Uma das maiores preocupações a nível mundial é o estado de degradação do planeta Terra por consequência da poluição causada pelo Homem. Entre os agentes poluentes, encontram-se os que se removem de forma simples (ex.: lixo comum) e os que requerem maior esforço no seu controlo e/ou extinção.

Um dos severos micropoluentes encontrados nas águas residuais são os corantes, que se apresentam como poluentes visíveis a olho nu e que eliminam a claridade da água, afetando a estética e a sua qualidade. A designação de micropolvente é resultado das concentrações a que se encontram nos sistemas aquáticos pois mesmo que em baixas concentrações, estes têm de ser removidos por se tratar de agentes poluentes, tornando-se assim urgente proceder à sua remoção para garantir o bom funcionamento dos ecossistemas e qualidade da saúde humana que acaba por ser indiretamente afetada. Apesar de se tratar de poluentes visíveis, os corantes requerem inúmeros esforços e meios para proceder à sua remoção.^{1,2}

A indústria têxtil assume um papel particularmente importante na indústria transformadora (papel, plástico, borracha, alimentar, farmacêutica e cosmética), no entanto contribui de forma significativa a nível mundial para a contaminação das águas, através da descarga de resíduos indesejáveis nos seus efluentes (ca. 7×10^5 toneladas/ano), nomeadamente estruturas orgânicas complexas e de difícil degradação. Entre as indústrias enumeradas grande parte recorre a corantes orgânicos ou sintéticos que contêm químicos considerados tóxicos, agentes mutagénicos, alergénicos ou cancerígenos para a saúde humana e organismos vivos, arruinando o equilíbrio entre a biosfera e a atmosfera. Assim, os compostos orgânicos corados apresentam estruturas muito complexas e, por isso, apresentam uma elevada resistência a tratamentos com vista à sua eliminação. Com o objetivo de redução do impacto ambiental é importante proceder a uma etapa de pré-tratamento antes de qualquer descarga.³⁻⁶

Com o passar do tempo e com uma preocupação cada vez maior de remoção de poluentes orgânicos das águas residuais, vários métodos para a eliminação de corantes orgânicos têm sido avaliados, desde a degradação química, a biodegradação ou a adsorção física. Entre estes, os processos de degradação química para a eliminação dos poluentes orgânicos (corantes) podem ainda ser designados por processos de oxidação foto-catalítica. Este tipo de eliminação de poluentes tem vindo a apresentar evidências relativamente à remoção de corantes nas águas residuais, no entanto, depende de inúmeras condições que apresentam custos elevados em termos de instalação, operação e manutenção. Condições como a radiação utilizada, o pH, a concentração de catalisador, a concentração de substrato e a presença de aceitadores de eletrões são fatores que contribuem para o bom funcionamento desta técnica, mas também apresenta desvantagens em termos económicos uma vez que apresenta muitos custos associados dada a quantidade de condições necessárias. Outra desvantagem prende-se na possibilidade da ocorrência de produtos de degradação aquando do tratamento da água que levará a mais etapas de tratamentos para a eliminação desses produtos.⁵⁻⁷

A biodegradação de compostos sintéticos é normalmente acompanhada de forma biológica e química. É um processo que depende da utilização de energia e envolve a ruptura das ligações dos corantes em vários subprodutos por via enzimática, produzindo moléculas de corante menores e mais simples, originando sempre produtos de degradação. Este tipo de tratamento depende de diversos microrganismos como fungos, bactérias, leveduras e algas que têm sido utilizados para a descoloração e degradação de corantes sintéticos. No entanto, diversos corantes apresentam elevada resistência a este tipo de microrganismos. O processo de biodegradação pode apresentar-se como vantajoso devido à produção de poluentes de menor dimensão, pois a sua remoção torna-se mais fácil e menos morosa, no entanto a origem de produtos de degradação aparece como desvantagem na utilização desta técnica pois a remoção destes novos produtos requer a utilização de outros métodos de remoção de poluentes.⁸

Dentro dos três métodos de remoção de poluentes enumerados, a adsorção física tem mostrado um elevado interesse pois apresenta vantagens quer a nível económico, quer a nível ambiental, uma vez que o material utilizado para a adsorção dos compostos poluentes é na maioria das vezes um produto inerte que não apresenta qualquer prejuízo para os ecossistemas e, apresenta ainda a vantagem de poder ser reciclado. Os compostos adsorventes mais estudados têm sido o carvão ativado, zeólitos, minerais de argila e grafeno, destacando ainda os Materiais Híbridos Metal-Orgânico, do inglês *Metal Organic Frameworks* (MOFs) e os Materiais Híbridos Covalente-Orgânico, do inglês *Covalent Organic Frameworks* (COFs). O trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação envolve a utilização de MOFs e COFs já conhecidos, assim como materiais inovadores.

Estes dois últimos compostos (MOFs e COFs) pertencem à classe dos materiais cristalinos porosos (MCP) e destacam-se dos diversos adsorventes pois para além de apresentarem elevados resultados na adsorção de poluentes orgânicos, isto é, a eliminação dos poluentes é total ou parcial com especial destaque nos corantes, apresentam ainda diversas vantagens em aplicações como a deteção química, catálise, armazenamento de gás, entre outros. Isto deve-se às suas estruturas sólidas e compactas perfeitamente definidas.⁵

No desenvolver deste trabalho serão realizados ensaios experimentais com diversos poluentes orgânicos, neste caso corantes, onde o principal objetivo é a eliminação dos mesmos. Os corantes em estudo são o azul de metileno, vermelho congo, violeta de metilo, rodamina B (Rh B) e rodamina 6G (Rh 6G). Corantes como o azul de metileno (MB), vermelho congo (CR) e violeta de metilo (MV) são corantes orgânicos que predominam nas águas residuais e efluentes industriais. Estes corantes são dos principais poluentes orgânicos responsáveis pela destabilização dos ecossistemas aquáticos, representando compostos venenosos para grande parte dos seres vivos que neste habitam. Os termos MB, CR e MV derivam do inglês *Methylene Blue*, *Congo Red* e *Methyl Violet*, respetivamente.^{4,9}

O corante MB representa um dos corantes mais importantes de carácter catiónico produzido pela indústria têxtil. É um corante que apresenta severos problemas para a saúde a nível respiratório, digestivo e vascular.¹

O corante CR tem na sua estrutura duas ligações Azo (-N=N-) diretamente ligadas a anéis aromáticos. Representa um dos corantes orgânicos com maior solubilidade em água e solventes orgânicos (ex.: etanol) tornando-se assim um dos poluentes orgânicos mais difíceis de remover.¹⁰

O corante MV apresenta diversas desvantagens para a saúde humana como por exemplo a inalação deste composto que pode causar irritação ao nível do trato respiratório e a sua ingestão pode causar distúrbios digestivos. Este poluente orgânico é composto por uma mistura de três químicos: pararosanilinas de tetrametil (2B), pentametil (6B) e hexametil (10B), que são normalmente utilizados como indicadores de pH e também como corantes. A sua maior aplicação é na medicina e na indústria têxtil, podendo ainda ser aplicado em tintas de impressão. Corantes do tipo violeta de metilo são solúveis numa vasta gama de solventes, incluindo água, etanol, dietilenoglicol e dipropilenoglicol.^{10,11}

O corante Rh B apresenta especial destaque devido às suas boas propriedades foto-físicas uma vez que apresenta um elevado comprimento de onda quer de absorção quer de emissão, elevado rendimento quântico de fluorescência, alargado coeficiente de excitação e alta estabilidade contra a luz. Este composto orgânico apresenta uma vasta variedade de aplicações, entre as quais agentes rastreadores de água, sensibilizadores de luminescência eletroquímica, sondas moleculares, coletores solares, entre outras. Representa um composto muito solúvel em água de cor rosa.¹²

Por fim, o corante Rh 6G ou Rodaminha 590 (Rh 590), representa um dos corantes tóxicos e utilizados em lasers, onde operam como marcadores de fluorescência em áreas como a hidráulica ambiental ou na indústria têxtil. Apresenta outras inúmeras aplicações como em laboratórios de investigação bioquímica e microscopia onde é também utilizado como ferramenta de deteção de antigénio em amostras líquidas, por exemplo. É um composto não volátil, altamente solúvel em água e a sua cor é rosa alaranjado.^{13,14}

Na figura seguinte encontra-se a estrutura de cada um dos corantes mencionados acima:

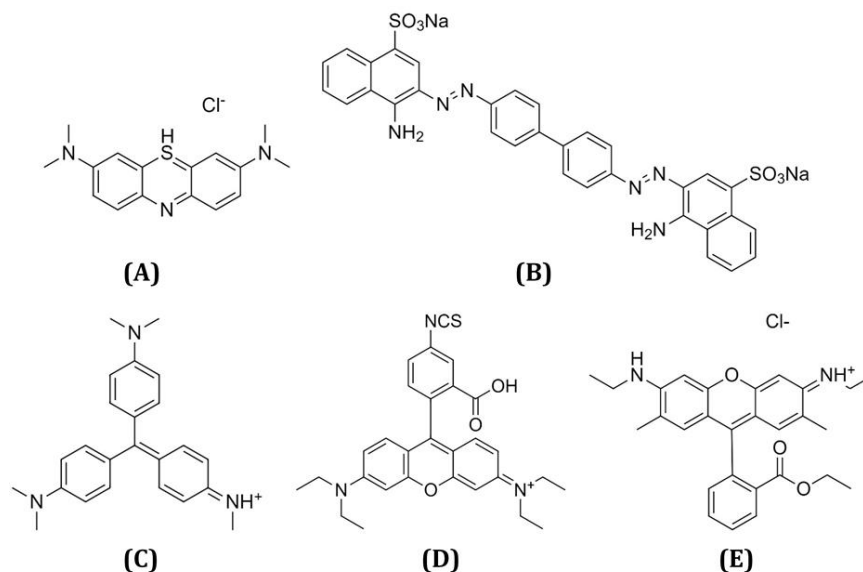


Figura 1.1. Corantes em estudo. (A) – Azul de Metileno; (B) – Vermelho Congo; (C) – Violeta de Metilo; (D) – Rodamina B; (E) – Rodamina 6G.

Como referido anteriormente, MOFs e COFs são compostos que pertencem à classe dos MCP e têm apresentado especial destaque no tratamento de água residuais, nomeadamente, no tratamento de águas residuais coradas devido às suas elevadas características como a grande área superficial específica, estrutura cristalina bem definida e canais/poros extremamente organizados. O seu elevado destaque nesta área prende-se ainda por se tratar de compostos inertes e de fácil recuperação, não causando desse modo prejuízos para os ecossistemas.¹⁴

1.1. Metal Organic Frameworks - MOFs

Entre os MCP, os MOFs são compostos porosos que têm vindo a apresentar inúmeras vantagens nas suas aplicações dadas as suas vantajosas características e, deste modo, têm sido os MCP mais estudados nos últimos tempos. De um modo geral, os MOFs representam sólidos cristalinos de estrutura porosa, sendo esta definida por iões metálicos ou aglomerados de iões metálicos mantidos na rede por ligandos orgânicos.¹⁵

Apesar de não se tratar de estruturas fáceis de sintetizar dada toda a sua complexidade estrutural, estes materiais porosos apresentam uma vasta gama de aplicações, nomeadamente o armazenamento e a conversão de energia, troca iónica, processos de separação/filtração, *drug delivery*, reconhecimento molecular e catálise. Outra aplicação promissora é a síntese de nanocompósitos multifuncionais a partir dos MOFs (nanomaterias), uma vez que os MOFs conferem a estes novos materiais características funcionais melhoradas em comparação com os materiais originais. Nesse caso, os MOFs apresentam vantagens de utilização na eliminação de compostos poluentes devido às suas características porosas em aplicações como adsorção. Assim, para o tratamento de águas residuais os MOFs têm vindo a apresentar resultados promissores dado a sua vasta gama de

aplicações, design e operação simples. Estes MCP apresentam ainda como vantagem a não produção de produtos secundários tóxicos por se apresentarem como materiais inertes e o modo de operação ser adsorção física (não originado produtos secundários ou de degradação aquando da eliminação dos poluentes). A adsorção pelos MOFs é avaliada pela seletividade específica dos materiais a adsorver, isto é, pela acessibilidade à estrutura porosa por parte do poluente a eliminar. Desta forma, torna-se interessante o estudo para o desenvolvimento de novas estratégias para alteração da estrutura destes compostos, isto é, alteração de porosidade, (quantidade e dimensão de poro), alteração da área superficial específica, entre outras. Assim, consegue-se obter derivados de MOFs para diferentes aplicações.^{16, 17}

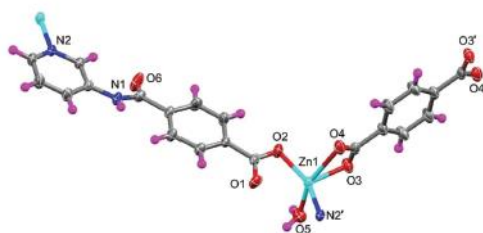


Figura 1.2. Exemplo típico da estrutura de um MOF.¹⁸

A especial adaptação dos MOFs à adsorção de corantes deve-se a estruturas concisas e de alta dimensão, isto é, estruturas extremamente bem definidas e caracterizadas (através da utilização de técnicas como difração de raio-X, análise B.E.T., FTIR-ATR, entre outras). Contrariamente a estes, é raro encontrar MOFs de baixa dimensão que apresentem resultados promissores na adsorção de corantes, podendo esta característica ser adaptada através de determinadas interações, como é exemplo conexões electroestáticas, ligações de hidrogénio e interações π - π .¹⁸

Para obter estes materiais porosos existem diversos métodos de síntese, destacando-se a síntese solvo/hidrotérmica, que será a síntese utilizada neste trabalho experimental, sonoquímica, aquecimento convencional, evaporação lenta de solvente, arrefecimento com controlo de temperatura, cristalização com crescimento em gel, síntese de micro-ondas, precipitação rápida, síntese mecanoquímica e síntese eletroquímica. De modo a completar a síntese hidrotérmica, neste trabalho será ainda realizada a evaporação lenta de solvente. Outros métodos como a síntese de modulação, síntese microfluídica e corrosão controlada, apresentam outras vantagens relativamente à síntese dos MOFs, uma vez que a partir destas técnicas torna-se possível o controlo da estrutura e morfologia, ajustando assim as propriedades eletroquímicas dos compostos porosos obtidos. Em relação à síntese utilizada neste trabalho experimental, síntese hidrotérmica seguida de evaporação lenta de solvente, estas apresentam vantagens relativamente a outros métodos de desenvolvimento de MOFs devido à pressão de vapor associada à reação (visto que a reação ocorre na ordem dos 80/85 °C num reator em repouso) que contribui positivamente para a formação da porosidade dos compostos. A evaporação lenta de solvente é a etapa final da síntese e é a partir desta que ocorre a precipitação do composto cristalino.¹⁶

Os MOFs são resultado da reação entre um ligando orgânico e um íon ou aglomerado metálico. Nesta reação podem ainda ser adicionadas micelas que têm como objetivo a promoção da estrutura tridimensional. Na Figura 1.3 encontra-se representado um esquema resumido do processo de síntese utilizado nesta dissertação. A este tipo de síntese podem ainda ser adicionados ácidos ou bases, como HNO_3 ou NH_4OH , que terão como objetivo a desprotonação do ácido carboxílico formado durante a reação hidrotérmica. Deste modo ocorrerá a coordenação do íon metálico com o ligando orgânico e as micelas de forma simplificada e conseqüentemente a formação do MOF.

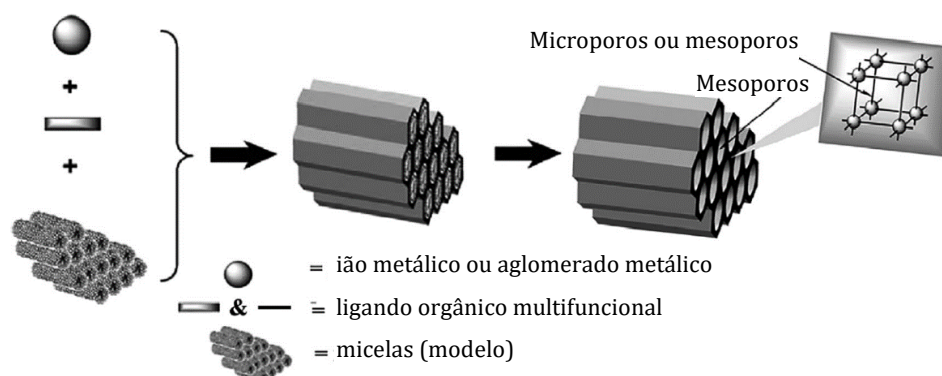


Figura 1.3. Esquema do método de síntese utilizado nesta dissertação.¹⁸

1.2. Covalent Organic Frameworks - COFs

À semelhança dos MOFs, os COFs também pertencem à família dos MCP e representam estruturas ordenadas construídas a partir de um material orgânico ligado por ligações covalentes reversíveis. Devido à sua elevada área superficial específica, baixa densidade, estabilidade química e física e canais/porosidade regular, os COFs têm sido cada vez mais estudados com o intuito de determinação de novas aplicações.^{14,19,20}

Hoje em dia e visto se tratar de um material poroso consideravelmente recente (neste caso em comparação com os MOFs), as aplicações favorecidas por este material não distam muito das aplicações encontradas para os MOFs, destacando-se assim a adsorção física e gasosa, detecção química, catalise heterogénea, separação/filtração, entre outras. No entanto, os COFs apresentam especial destaque em aplicações com enzimas, ou seja, imobilização de enzimas e mimetização de enzimas. Este interesse no estudo da imobilização de enzimas em COFs deve-se ao facto deste material poroso apresentar grupos funcionais capazes de serem adaptados para manter determinadas interações entre COF/enzima. Para além desta vantagem, os COFs apresentam ainda um microambiente favorável para que as enzimas possam permanecer no seu interior. Outra aplicação bastante promissora é a foto-catálise, apesar de se apresentar difícil a estes MCPs devido à sua baixa solubilidade em solventes orgânicos. No entanto, estratégias como a esfoliação de COFs têm vindo a ser desenvolvidas com o objetivo de aumentar a solubilidade e dispersibilidade em solventes orgânicos. Deste modo, a esfoliação apresenta-se como técnica promissora para este fim pois a partir desta os

COFs tornam-se ligeiramente solúveis em solventes orgânicos ou até mesmo em água, aumentando assim a sua atividade fotocatalítica.^{21, 22}

Estudos realizados comprovaram a existência de dois tipos de COFs, bi e tridimensionais (2D COFs e 3D COFs, respetivamente). As diferenças entre estes dois são consideráveis uma vez que apesar de se tratar de compostos semelhantes, as suas aplicações e características podem ser muito distintas. Neste caso, as estruturas mais comuns de ver neste tipo de MCPs são as 2D, uma vez que se trata de um composto de dimensões planas e discreto, com camadas empilhadas entre ligações não covalentes. No entanto, estas características não são em tudo vantajosas uma vez que, graças à sua estrutura plana e cristalina, a porosidade destes compostos está geralmente localizada no mesmo plano/camada e a orientação dos canais porosos costuma ser extremamente uniforme e consistente, impedindo assim a modificação do composto para diferentes aplicações. Deste modo, estas características não tão positivas conferem aos 2D COFs uma baixa difusão entre as suas cavidades e baixa eficiência de adsorção. Por conseguinte, espera-se que os 2D COFs apresentem custos de produção menores em relação aos 3D COFs, que representam espécies monoméricas mais ricas e com maior facilidade no seu design e ajuste de estruturas por se tratar de estruturas mais simples. Os 3D COFs apresentam características bastante diferentes em relação aos 2D COFs. Estes têm estruturas espaciais tridimensionais que conferem porosidade multidirecional e interconectada capaz de originar materiais com maior poder de permeabilidade/adsorção. Este tipo de composto apresenta vantagens em aplicações como a adsorção física uma vez que as características dos poros são propícias à difusão do composto a ser adsorvido na sua estrutura alvo, acelerando assim a taxa de transferência de massa e encurtando o tempo de adsorção. Os 3D COFs são normalmente sintetizados a partir de monómeros com configurações tetraédricas ou estereoscópicas semelhantes entre si, resultando assim num curto número de estruturas e tipo de monómeros possíveis de usar.. A síntese de COFs pode ser um pouco distinta entre si, ou seja, a síntese de 2D COFs não deverá ser a mesma da síntese de 3D COFs, uma vez que numa existe a possibilidade de alteração de características e propriedades físicas do composto final e na outra não e, ainda pelo facto da síntese de compostos 3D COFs ser bastante mais seletiva em relação aos 2D COFs.²⁰

De um modo geral, os processos de síntese utilizados para estes MCPs são em si bastante semelhantes em relação às técnicas utilizadas para a síntese de MOFs, uma vez que se trata de dois MCPs em que a única diferença se encontra nos substratos utilizados. Outra grande diferença no processo de síntese prende-se na utilização de NEt_3 em algumas estruturas, pois esta ajuda a promover a reação no sentido de eliminação de sais indesejados que são facilmente removidos pela adição de solvente.

A adsorção de corantes por parte dos COFs ocorre por adsorção física, como nos MOFs, visto que em ambos os MCP se trata de processos de adsorção física. No entanto, sabendo que a adsorção é mais eficaz quando conhecida a estrutura e tamanho do composto que se quer adsorver e, sabendo e tendo o COF completamente caracterizado, torna-se vantajoso e promissor a alteração do tipo de estruturas, neste caso, 2D COF por ser mais fácil e económico, com o objetivo de uma maior eficiência de adsorção. Desta forma, consegue-se

garantir uma maior seletividade das interações electrostáticas que ocorrerão entre adsorvente e adsorvato.²²

De uma forma geral, os COFs são polímeros sintetizados a partir de moléculas orgânicas hidrofóbicas e ligandos que apresentam ligações covalentes, dando origem à sua estrutura e rede cristalina.²¹

1.3. Membranas de Acetato de Celulose

Com o passar dos anos e com o avanço da tecnologia, o uso e descoberta de aplicações de membranas poliméricas tem vindo cada vez mais a aumentar. Estas apresentam uma grande versatilidade num vasto número de setores de atividade, entre os quais setores das indústrias como a agroalimentar, tratamento de águas, laticínios e indústrias na área da saúde.²³

A separação por membranas apresenta-se como uma das aplicações com maior interesse e estudos na atualidade devido à grande necessidade e preocupação dos novos tempos em termos energéticos e ambientais. Apresentando ainda a vantagem de se tratar de um processo de filtração simples que permite a sua utilização em diversas aplicações. Nos processos de filtração por membranas existe uma alimentação e uma força motriz que dá origem a dois fluxos de saída, o permeado e concentrado. Na figura seguinte encontra-se uma representação esquemática de um exemplo típico do funcionamento de uma filtração tangencial com membranas:^{26, 27,28}

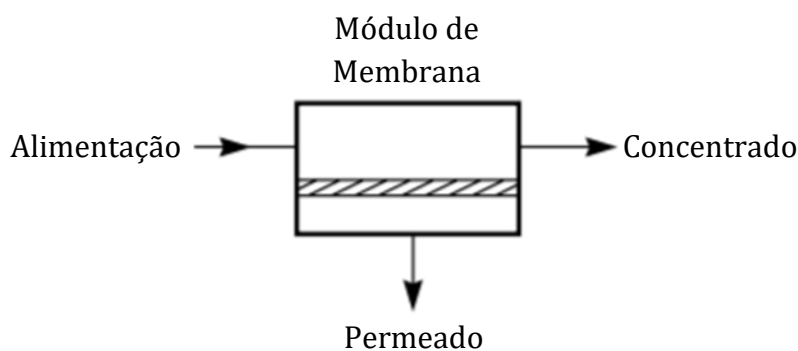


Figura 1.4. Esquema de filtração tangencial por membranas.²⁴

Um dos fenómenos desvantajosos nos processos de permeação é a colmatação da membrana ou ainda a polarização da membrana. Sendo o efeito de colmatação mais frequente, este ocorre devido à deposição de solutos dentro dos poros da membrana ou na sua superfície com a conseqüente diminuição do fluxo. Com o objetivo de reduzir a colmatação da membrana deve-se ter em atenção o modo de operação do processo de permeação, ou seja, operar em modo frontal (*dead-end*) ou em modo tangencial (*cross-flow*). No processo de filtração frontal, a alimentação é perpendicular à superfície da membrana, no qual as partículas se irão acumular à superfície da membrana formando uma camada

(bolo). Na filtração tangencial, a alimentação circula tangencialmente/paralelamente à superfície da membrana, e desta forma a camada de solutos rejeitados pela membrana é menor relativamente à filtração frontal uma vez que estes solutos são “arrastados” da superfície da membrana pelo caudal de alimentação, constituindo corrente de concentrado.^{25,26}

Os processos de filtração por membrana mais comuns são: microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (RO), podendo ainda distinguir-se a eletro-osmose, pervaporação, destilação e separação de gás. Considerando MF, UF, NF e RO como os principais processos de filtração, que utilizam como força motriz um gradiente de pressão, na figura seguinte encontra-se um esquema resumo das gamas de operação de cada processo:^{25,27,28}

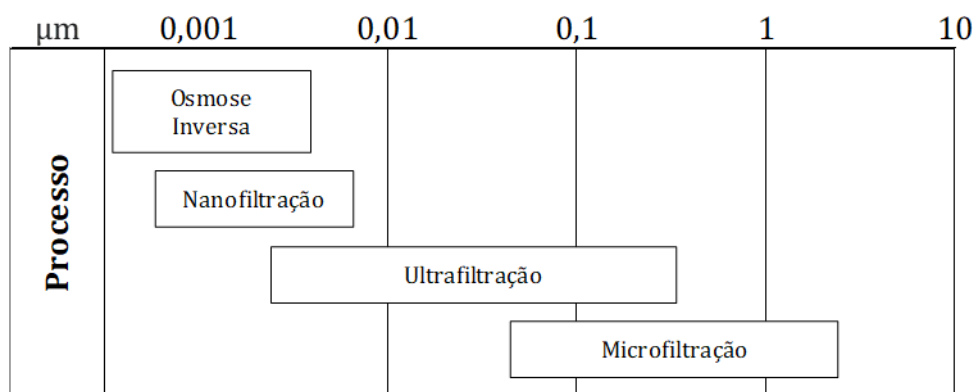


Figura 1.5. Processos de filtração por membranas.²⁸

Uma membrana microporosa possui uma estrutura rígida onde os seus poros se encontram interconectados e distribuídos aleatoriamente. Pode ser comparada a um filtro convencional, no entanto, a grande diferença de um filtro para uma membrana microporosa prende-se no tamanho do poro, isto é, uma membrana microporosa apresenta porosidade compreendida entre 0,01 a 10 µm de diâmetro.²⁴

Membranas de UF têm sido desenvolvidas com o intuito de tratamento de águas subterrâneas e superficiais. Em comparação com as membranas de MF, as membranas de UF apresentam uma malha de poro mais apertada e, conseqüentemente gradientes de pressão mais elevados (1 – 5 bar), e uma filtração mais seletiva. Este tipo de membranas pode facilmente colmatar, isto é, ficam rapidamente “bloqueadas” e, para evitar esse fenómeno (visto afetar o desempenho da membrana), torna-se importante proceder a etapas de pré-tratamento.²⁹

As membranas de NF apresentam-se como um filme denso onde para ocorrer o processo de filtração é necessário exercer gradientes de pressão entre 10 a 40 bar. Este tipo de membranas combina dois mecanismos de separação (filtração e difusão) que permite a

separação de misturas de pequenos solutos orgânicos e sais. A separação pode ser feita com soluções aniônicas, catiônicas ou neutras.^{24,30}

Por fim, as membranas de RO têm apresentado um grande desenvolvimento e estudo nos últimos anos, apesar de não haver muitas publicações relacionadas pois a maioria provém de patentes. Este tipo de membranas tem vindo a ser melhorada no que toca à sua estrutura, material e morfologia, com o objetivo de obter melhores funcionalidades (permeabilidade e seletividade) e uma maior gama de aplicações.³¹

De modo geral, uma membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável e seletiva de duas fases que restringe a passagem ou o transporte de uma ou várias espécies químicas. Estas podem ser classificadas e caracterizadas de acordo com a sua natureza, constituição e estrutura, podendo ser de origem biológica ou sintética. As membranas de origem sintética podem atingir diferentes estados finais, isto é, da sua síntese pode-se obter membranas simétricas ou assimétricas. Estes dois tipos de membranas são usualmente obtidos pela precipitação de uma solução polimérica.^{25,32,33}

As membranas simétricas, ou membranas densas, são em si bastante semelhantes a um filtro dada a sua estrutura concisa e funcionalidade. Este tipo de membrana é caracterizado pela sua estrutura rígida com poros interligados distribuídos de forma aleatória, apresentando uma seletividade bastante elevada devido à sua estrutura porosa, uma vez que apenas partículas com um tamanho consideravelmente inferior ao tamanho do poro serão permeadas. Estes tipos de membranas são completamente homogêneas, ou seja, existe uniformidade entre a sua composição e estrutura. Na figura seguinte encontra-se um exemplo típico da estrutura de uma membrana simétrica:^{24,34}

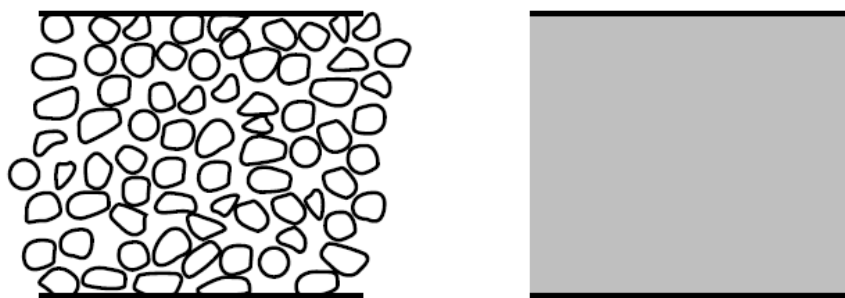


Figura 1.6. Exemplo de estrutura de membranas simétricas.²⁴

As membranas assimétricas são usualmente mais comuns e obtidas, na maioria dos casos, através do método de inversão de fases. Neste tipo de processo é preparada uma solução homogênea de polímero, a solução polimérica, que será moldada e estendida ao longo de um vidro sem imperfeições para dar origem a um filme polimérico fino. Este filme será imerso num banho de coagulação, isento de solventes, no qual ocorrerá a coagulação da membrana. Neste banho dar-se-á a difusão do solvente ou solventes que se encontram no interior do filme polimérico para o exterior do filme e o polímero precipitará sob a forma de membrana. A estrutura final de uma membrana assimétrica e as suas propriedades estão dependentes

de diversas variáveis, como por exemplo a composição da solução polimérica e as condições do banho de coagulação. Fatores que influenciam estas características são por exemplo a temperatura de preparação da solução polimérica e do banho de coagulação, pureza do banho de coagulação e limpeza dos materiais de preparação. A agitação mecânica da solução polimérica deve ser constante durante cerca de 24 h e, uma má agitação, pode contribuir também para a alteração das características finais da membrana. As membranas assimétricas são facilmente distinguidas por apresentarem duas camadas distintas aquando da sua caracterização. Estas apresentam uma camada fina na sua superfície, a camada ativa, que se encontra apoiada numa camada porosa, a camada de suporte, como se vê na figura seguinte. Essas duas camadas podem ser do mesmo material ou de materiais diferentes.^{33,34}

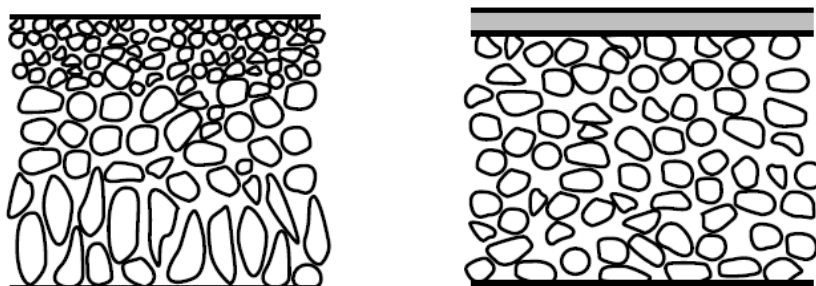


Figura 1.7. Exemplo de estrutura de membranas assimétricas.²⁴

Uma forma de determinar se se trata de uma membrana simétrica ou assimétrica sem recorrer a invasivas técnicas de caracterização (como exemplo análise SEM) é através da determinação da permeabilidade hidráulica, da rejeição aos sais e da rejeição a solutos orgânicos de diferentes pesos moleculares, como exemplo os PEGs ou Dextran. Como se observa na Figura 1.7 espera-se uma maior seletividade por parte da camada ativa da membrana na rejeição a estes solutos, uma vez que a camada ativa apresenta poros de menor dimensão face à cama suporte/porosa.^{35,36}

Um exemplo de constituintes de solução polimérica é através da junção entre acetato de celulose, formamida e acetona, visto que este último em contacto com o acetato de celulose forma uma solução homogénea. A formamida tem um papel fundamental na produção de membranas de acetato de celulose pois esta é considerada como promotor de poro, contribuindo assim para a definição da porosidade da membrana. Ou seja, à medida que a concentração da formamida numa solução polimérica aumenta, a porosidade da membrana também aumenta (poros mais largos/maior número de poros). De um modo geral, a dimensão de poro da membrana está ligada à concentração mássica de formamida e ao processo de evaporação de solventes na solução polimérica que lhe dará origem.³⁷

Com o passar do tempo e com o avanço da tecnologia a utilização de membranas para purificação de água tem se mostrado como uma das técnicas viáveis e mais promissoras nesta área. Devido à crescente procura de água potável e à sua escassez, a exploração de membranas para processos de dessalinização comprovou-se bem-sucedida na década de 70 do século XX, tornando-se assim num processo alternativo e promissor para a obtenção de água purificada. No entanto, com a evolução de normas legislativas e rigor na pureza de água

para consumo, outras aplicações de tratamento de água começaram a surgir, fazendo com que os processos de filtração por membranas passassem a não ser tão eficazes devido aos custos e tecnologia associados. Desta forma a conjugação de dois materiais porosos para o tratamento de água, MOFs/COFs e membranas de acetato de celulose, tem vindo a ser estudada de forma a promover o tratamento de águas para consumo sem que estas necessitem de um pré-tratamento rigoroso e ainda o benefício de redução de custos operacionais (energético e de material) associados a estes processos.³⁸

Neste trabalho experimental foram desenvolvidas membranas de acetato de celulose com incorporadas de MOFs, membranas essas de estrutura assimétrica e obtidas pelo método de inversão de fases. O modo de operação é filtração tangencial e serão avaliados três dos cinco poluentes orgânicos em estudo.

Capítulo 2

Procedimentos Experimentais

2.1. Síntese e Desenvolvimento de MCPs.....	17
2.2. Síntese de membranas de acetato de celulose.....	24
2.3. Ensaio de adsorção de corantes.....	28
2.4. Ensaio de permeação em instalação de ultrafiltração.....	30

2. Procedimentos Experimentais

Neste capítulo será descrita toda a síntese e desenvolvimento de novos MOFs, COFs e Membranas de acetato de celulose nas quais se incorporou os MOFs. Será ainda descrita a síntese de três MOFs previamente conhecidos: HKUST-1, NH₂-UiO-66 e MOF-5, respetivamente. Todos estes compostos foram produzidos para um objetivo comum, ou seja, eliminação de resíduos orgânicos de águas residuais, nomeadamente os corantes, podendo em perspetivas futuras serem utilizados numa vasta gama de aplicações.

2.1. Síntese e Desenvolvimento de MCPs

2.1.1. Síntese de MOFs: HKUST-1, NH₂UiO-66 e MOF-5

Numa fase inicial do trabalho, e seguindo os protocolos reportados na literatura, foram sintetizados os MOFs HKUST-1, NH₂-UiO-66 e MOF-5 com vista à sua aplicação no processo de adsorção de corantes.³⁹

Síntese de HKUST-1: Dissolveram-se 0,2 g de ácido trisémico (H₃BTC, Sigma Aldrich, MM: 210,14 mg/mmol, CAS: 554-95-0) e 0,4 g de hemi-Nitrato de cobre(II) Penta-hidratado (CuN₂O₆·2,5H₂O, Sigma Aldrich, MM: 187,56 mg/mmol, CAS: 13778-31-9) em 3,33 mL dimetilformamida (DMF) até obter uma solução dissolvida. De seguida foram adicionados 3,33 mL de etanol (EtOH) e 3,33 mL de água destilada, respetivamente.

Deixou-se a reação por 20 h a 85 °C num reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso. Ao fim deste tempo, separou-se o produto por filtração e realizaram-se três lavagens consecutivas com DMF. Colocou-se o produto final (previamente seco ao ar) imerso em etanol por 3 dias. Desta forma foi possível garantir a troca de solventes na estrutura final para mais tarde ser possível proceder a etapas de caracterização, como se verá no ponto 3.2.

No final da síntese, obteve-se uma massa total de HKUST-1 de 2,2964 g (Figura 2.1).

Síntese de NH₂-UiO-66: Dissolveram-se 0,0447 g de ácido 2-aminotereftálico (NH₂-BDC, Sigma Aldrich, MM: 181,15 mg/mmol, CAS: 10312-55-7) em 3 mL de DMF e adicionou-se uma solução contendo 0,0417 g de cloreto de zircónio (IV) (ZrCl₄, Acros Organics, MM: 233,03 mg/mmol, CAS: 10026-11-6) dissolvido em 2 mL de DMF e 0,33 mL de ácido clorídrico (HCl).

Esta solução foi mantida durante a noite a 80 °C num reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso. De seguida, separou-se o produto por filtração, efetuaram-se três lavagens consecutivas com DMF e deixou-se secar até o produto sólido estar completamente

seco. Finalmente, o produto foi mantido em etanol durante 3 dias. Ao fim deste tempo, filtrou-se, obtendo uma massa total de NH₂-UiO-66 de 1,3109 g (Figura 2.1).



Figura 2.1. Produto final de NH₂-UiO-66 e HKUST-1, respetivamente.

Síntese de MOF-5: Dissolveram-se 0,09 g de Nitrato de Zinco Hexa-hidratado (Zn(NO₃)₂·6H₂O, Fisher Chemical, MM: 297,47 mg/mmol, CAS: 10196-18-6) e 0,0166 g de ácido tereftálico (BDC, Sigma Aldrich, MM: 166,13 mg/mmol, CAS: 100-21-0) numa mistura de solventes contendo 9,8 mL de DMF e 0,2 mL de água. Deixou-se a reação a 80 °C durante a noite num reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso (Figura 2.2). O produto obtido foi filtrado e lavado consecutivamente com DMF e clorofórmio (CHCl₃). Uma vez seco, obteve-se uma massa total de MOF-5 de 0,3953 g.

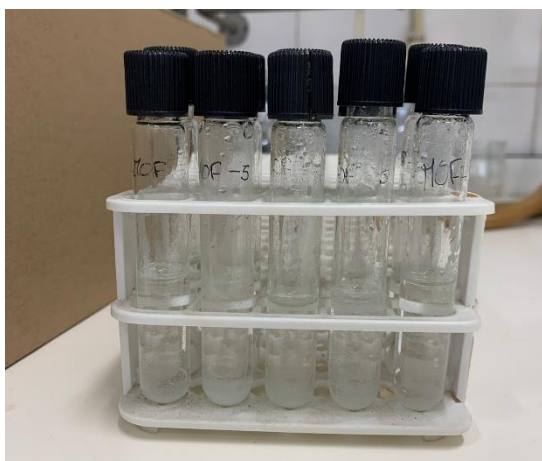


Figura 2.2. MOF-5. Solução final pós reação hidrotérmica.

2.1.2. Síntese de Novos MOFs

No decorrer do trabalho experimental, foram realizados diversos estudos para a obtenção de novos MOFs. Nesses estudos, foram utilizados diversos ligandos (Figura 2.3 e Anexo I) e sais metálicos, tais como o Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cd(NO₃)₂·4H₂O (Nitrato de Cádmio Tetra-hidratado), entre outros. Foi ainda utilizada a 4,4'-Bipiridina e em alguns casos, ácidos e bases como HCl, ácido nítrico (HNO₃) ou hidróxido de amónia (NH₄OH).

Neste trabalho os MOFs foram sintetizados pelo método hidrotérmico seguido de evaporação lenta de solvente, que decorreu durante 48 h a 75 °C, sem agitação, em reator fechado (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths). Para confirmar a estrutura e morfologia dos novos MOFs recorreu-se a diferentes técnicas de caracterização nomeadamente análise de difração de Raio-X para determinar a estrutura do composto obtido, análise de B.E.T. para definir a área superficial específica, tamanho e densidade dos poros, análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade térmica dos compostos numa gama de temperatura previamente definida e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) para uma análise prévia da sua composição.

Na figura seguinte encontram-se representados os ligandos utilizados para a síntese de novos MOFs estudados nesta dissertação, designados por Br-L e Cl-L, respetivamente.

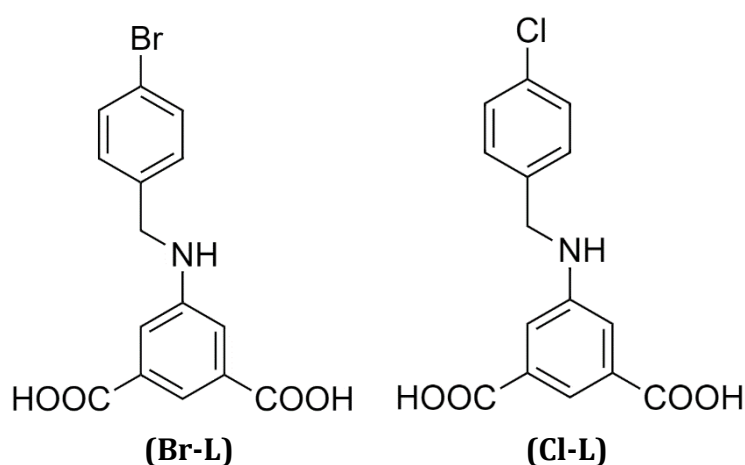


Figura 2.3. Ligandos sintetizados para o desenvolvimento de novos MOFs. ligando de Bromo (Br-L) e ligando de Cloro (Cl-L), respetivamente.

No Anexo I encontram-se representados quatro novos ligandos sintetizados ao longo deste trabalho, designados por LIP-1, LIP-2, LIP-3 e LIP-4, respetivamente. Estes ligandos foram sintetizados na perspetiva de obtenção novos MOFs, no entanto, algumas das reações de síntese de MOFs não foram bem-sucedidas pois não formaram produtos cristalinos ou não ocorreu a correta coordenação do metal com o ligando para formar uma estrutura cristalina.

Neste trabalho foram desenvolvidos dois novos MOFs onde toda a sua síntese e caracterização será designada no capítulo 2.1.2.2 e 3.2, respetivamente.

2.1.2.1. Desenvolvimento de Novos Ligandos

Br-L – Ligando de Bromo

Dissolveram-se 1 mol de 5-Amino Ácido Isoftálico ($C_8H_7NO_4$, Sigma Aldrich, MM: 181,15 mg/mmol, CAS: 99-31-0) em metanol (MeOH) que foi adicionado a uma solução

contendo 1 mol de 4-Bromobenzaldeído ($\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, Acros Organics, MM: 185,02 mg/mmol, CAS: 1122-91-4) dissolvido em MeOH. Deixou-se a agitar durante a noite.

Depois, filtrou-se a mistura obtida e deixou-se o produto a secar ao ar durante alguns minutos. Transferiu-se o resíduo sólido para um balão de fundo redondo com cerca de 25 mL de MeOH e agitou-se até obter uma solução homogênea. De seguida, adicionou-se borohidreto de sódio (s) (NaBH_4 , Sigma Aldrich, MM:37,83 mg/mmol, CAS: 16940-66-2) à solução até pH fortemente básico (depois deste passo espera-se obter uma solução translúcida). Deixou-se a solução a agitar durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator) e adicionou-se água até dissolver todo o produto. De seguida neutralizou-se a solução com algumas gotas de HCl (diluído 1:1) até se obter uma solução não homogênea com pH ligeiramente ácido. Isolou-se o produto por filtração tendo de seguida sido lavado com várias porções de água destilada.

Cl-L – Ligando de Cloro

Dissolveram-se 1 mol de 4-clorobenzaldeído ($\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, Sigma Aldrich, MM: 185,02 mg/mmol, CAS: 89-98-5) em MeOH e adicionou-se a uma solução contendo 1 mol de $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$ em MeOH. Deixou-se a mistura a agitar durante a noite.

Depois, filtrou-se a mistura obtida e deixou-se o produto a secar ao ar durante alguns minutos. Adicionou-se o resíduo sólido a um balão de fundo redondo com cerca de 25 mL de MeOH e agitou-se até obter uma solução homogênea. De seguida, adicionou-se NaBH_4 (s) até pH fortemente básico (depois deste passo espera-se obter uma solução translúcida). Deixou-se a solução a agitar durante a noite.

Evaporou-se todo o solvente num evaporador rotativo (Heidolph Hei-VAP Advantage motorlift Rotary Evaporator) e adicionou-se água até dissolver todo o produto obtido. De seguida neutralizou-se a solução com algumas gotas de HCl (diluído 1:1) até se obter uma solução não homogênea com pH ligeiramente ácido. Isolou-se o produto por filtração tendo de seguida sido lavado com várias porções de água destilada.

2.1.2.2. Desenvolvimento de novos MOFs

Para o desenvolvimento de novos MOFs, doravante designados por $\text{MOF}_{\text{IP-Cl}}$ e $\text{MOF}_{\text{IP-Br}}$ foram utilizados os dois ligandos previamente preparados e descritos no capítulo 2.1.2.1, Br-L e CL-L, e um sal metálico. Os detalhes experimentais das sínteses de $\text{MOF}_{\text{IP-Cl}}$ e $\text{MOF}_{\text{IP-Br}}$ estão reportados na Tabela 2.1.

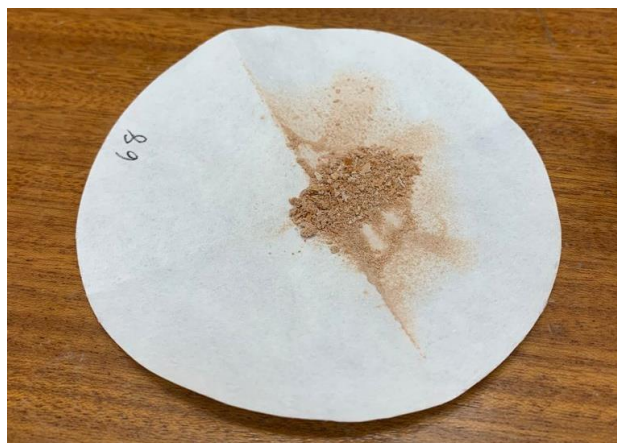
Tabela 2.1. Tabela síntese dos materiais de partida utilizados no desenvolvimento de novos MOFs.

Reação	Ligando	Metal	4,4'-Bipy	Solvente	Ácido/Base
MOF _{IP-Cl}	Cl-L	Cd(NO ₃).4H ₂ O	✓	DMF:EtOH (1:1)	NH ₄ OH
MOF _{IP-Br}	Br-L	Cd(NO ₃).4H ₂ O	✓	DMF:MeOH (1:1)	NH ₄ OH

A utilização de 4,4'-Bipiridina (4,4'-Bipy) tem por objetivo promover a formação de estrutura tridimensional. Por vezes este ligando pode não coordenar e a estrutura final ser preferencialmente de natureza bidimensional.

Síntese de MOF_{IP-Cl}: Para a reação da síntese de MOF_{IP-Cl} utilizou-se 10 mg de Cl-L, 10,11 mg de Cd(NO₃).4H₂O (Sigma Aldrich, MM: 308,49 mg/mmol, CAS: 10022-68-1, pureza: 98%) e 5,12 mg de 4,4'-Bipiridina (Acros Organics, MM: 156,19 mg/mmol, CAS: 553-26-4). Como solventes foram utilizados EtOH e diclorometano (DCM) (1:1) e ainda NH₄OH até dissolução total (foram adicionadas apenas algumas gotas). A reação foi mantida durante 48 h a 75 °C num reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso. Após as 48 h deixou-se a solução obtida em repouso e ao ar de modo a promover a formação de cristais. De seguida, filtra-se e lava-se o produto final com etanol.

Nesta situação NH₄OH comporta-se como base e tem a função de desprotonar o ácido carboxílico formado durante a reação e originar o carboxilato. O carboxilato facilmente se coordena com o metal e promove a formação do MOF. Na figura seguinte encontra-se o produto final seco.

**Figura 2.4.** Produto final do novo MOF, MOF_{IP-Cl}.

Síntese de MOF_{IP-Br}: Para a reação da síntese de MOF_{IP-Br} utilizou-se o 10 mg do ligando Br-L, 8,80 mg de Cd(NO₃).4H₂O (Aldrich, MM: 308,49 mg/mmol, CAS: 10022-68-1, pureza: 98%) e 4,45 mg de 4,4'-Bipy (Acros Organics, MM: 156,19 mg/mmol, CAS: 553-26-4). Como solventes foram utilizados MeOH e DCM (1:1) e ainda NH₄OH até dissolução total (foram adicionadas apenas algumas gotas). A reação foi mantida durante 48 h a 75 °C num reator (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths) em repouso. Após as 48 h

deixa-se a solução obtida ao ar para promover a formação de cristais. De seguida, filtra-se e lava-se o produto final com metanol.

Uma vez finalizada a síntese de cada um dos MOFs, estes serão submetidos a um tratamento para diminuir o tamanho de partícula por mecanoquímica, moinho de bolas.

2.1.3. Síntese de Novos COFs

Os métodos de síntese utilizados para o desenvolvimento de novos COFs foram reações hidrotérmicas, nas quais se manteve a reação por 72 h a 85 °C, sem agitação, em reator fechado (Labnet AccuBlock Digital Dry Baths). Quanto aos métodos de caracterização foi realizada análise B.E.T., TGA, FTIR-ATR.

Nas reações de síntese de COFs é importante garantir que o solvente permaneça sempre em solução e, caso parte deste evapore durante o processo de reação, deverá repor-se ao longo do tempo.

Na figura seguinte encontra-se representado o material de partida comum a todos os COFs desenvolvidos neste trabalho experimental.

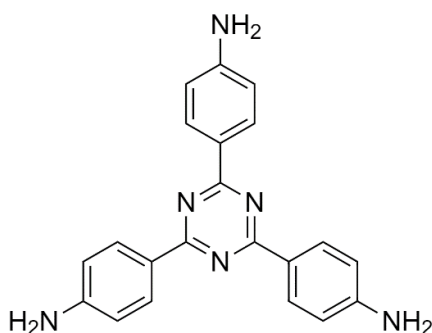


Figura 2.5. Material de partida comum aos quatro COFs sintetizados.

Neste trabalho foram desenvolvidos quatro novos COFs com objetivo comum aos MOFs sintetizados e descritos em cima. Os quatro COFs sintetizados em nada diferem no seu método de síntese, variando apenas nos materiais de partida, uma vez que todo o procedimento experimental é igual.

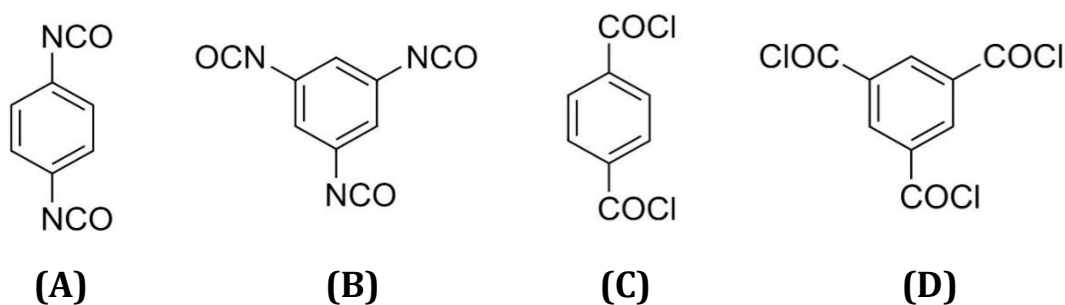


Figura 2.6. Material de partida utilizado para a síntese de cada COF. (A) – COF-1; (B) – COF-2; (C) – COF-3; (D) – COF-4.

COF-1: Dissolveu-se a amina (Figura 2.5) em dioxano e, foi se adicionando lentamente o 1,4-diisocianato fenil (C₈H₄N₂O₂, Sigma Aldrich, MM: 160,13 mg/mmol, CAS: 104-49-4) diluído em tolueno (1:1,5). Deixou-se a reação por 72 h a 85 °C, garantindo sempre que a solução continha solventes suficientes.

COF-2: À semelhança do COF-1, dissolveu-se a amina em dioxano e, foi se adicionando lentamente o 1,3,5-triisocianato fenil (C₉H₃N₃O₃, Sigma Aldrich, MM: 210,14 mg/mmol, CAS: 1957190-76-9) diluído em tolueno (1:1). Deixou-se a reação por 72 h a 85 °C, controlando o volume dos solventes.

COF-3: Dissolveu-se a amina em tetraidrofurano (THF) e, foi se adicionando lentamente o cloreto de tereftaloila (C₈H₄Cl₂O₂, Tokyo Chemical Industry Co., LTD., MM:203,2 mg/mmol, CAS: 100-20-9, pureza: > 99%) diluído em tolueno (1:1,5). A esta reação adicionou-se trietilamina (NET₃) na proporção de 10:1. Deixou-se a reação por 72 h a 85 °C, controlando o volume dos solventes.

COF-4: Dissolveu-se a amina em THF e, foi se adicionando lentamente o 1,3,5-tricloreto de benzenotricarbonil (C₉H₃Cl₃O₃, Tokyo Chemical Industry Co., LTD., MM:265,47 mg/mmol, CAS: 4422-95-1, pureza: > 99%) diluído em tolueno (1:1). A esta reação adicionou-se NET₃ na proporção de 10:1. Deixou-se a reação por 72 h a 85 °C, controlando o volume dos solventes.

Aos dois últimos COFs, COF-3 e COF-4, a NET₃ foi adicionada pois ajuda a promover a reação e, nestas duas reações ocorre a formação de HCl que tem de ser removido do sistema. Para a sua remoção utiliza-se NET₃ pois ao reagir com HCl forma um sal, NHET₃, que é facilmente removido por adição de solvente.

No final de cada síntese, cada produto final foi lavado com o respetivo solvente, ou seja, COF-1 e COF-2 foram lavados com dioxano e COF-3 e COF-4 foram lavados com THF (nesta fase o sal NHET₃ foi removido durante o processo de lavagem). Foi ainda feita uma lavagem final com metanol para remover qualquer tipo de solvente que permaneceu na estrutura. Na Figura 2.7. poderá ver-se o aspeto final dos quatro COFs preparados de acordo com a descrição acima evidenciada.

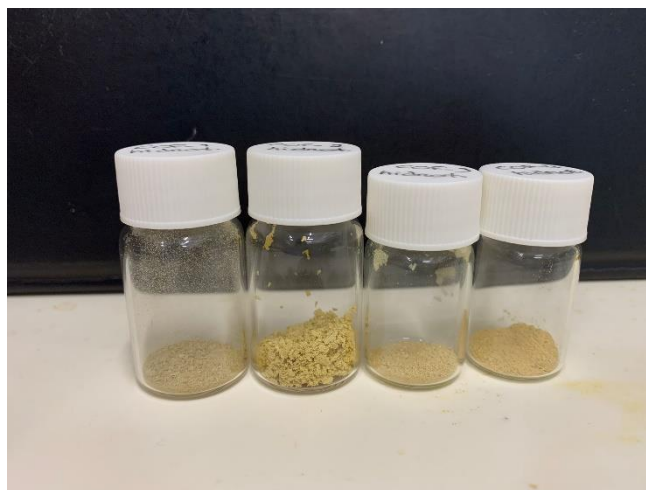


Figura 2.7. Produto final de cada COF-1 – COF-4, respetivamente.

Mais à frente no capítulo Caracterização será focada a caracterização dos MOFs e COFs com o objetivo de comprovar e conhecer as estruturas sintetizadas. Técnicas como difração de raio-X, análise B.E.T., FTIR-ATR, TGA e análise SEM serão focadas.

2.2. Síntese de membranas de acetato de celulose com incorporação de MOFs

Dentro dos diversos métodos de preparação de membranas, o método utilizado neste trabalho experimental foi o de inversão de fases. O método de inversão de fases apresenta-se como um dos métodos mais comuns para a produção de membranas de acetato de celulose pois permite obter uma larga diversidade de membranas, isto é, membranas mais densas ou mais porosas e ainda membranas simétricas ou assimétricas. Desta forma e dependendo do objetivo final, torna-se possível a obtenção de uma vasta gama de membranas e para inúmeras aplicações.⁴⁰

Neste caso, havendo a possibilidade de obter diversos tipos de membranas, a eficiência das mesmas deverá estar diretamente ligada à sua composição. Dependendo da quantidade e tipo de materiais utilizados para a sua produção, bem como características como a sua hidrofília, resistência mecânica e carga de superfície podem ser alteradas de acordo com o objetivo final.

Uma vez que se trata de um trabalho com o objetivo de remoção de poluentes orgânicos e, sabendo à partida que as membranas assimétricas são as mais promissoras devido à sua camada superior seletiva, decidiu-se iniciar o estudo com este tipo de membrana preparadas a partir do acetato de celulose, formamida e acetona. Mais à frente, no Capítulo 3.5, será discutida a morfologia das membranas produzidas recorrendo a técnicas como SEM - *Scanning Electron Microscopy*.

2.2.1. Preparação das soluções poliméricas e membranas de acetato de celulose

Foram preparadas membranas de acetato de celulose (CA) e membranas de acetato de celulose nas quais se incorporaram os MOFs sintetizados. O método de preparação da solução polimérica apenas difere na adição do MOF. Desta forma, preparou-se uma membrana de Acetato de Celulose denominada CA-30 e oito membranas contendo MOFs. Na Tabela 2.2 encontra-se descrita a composição, em percentagem mássica, de cada solução polimérica.

Para a preparação da solução polimérica colocou-se, em primeiro lugar, o acetato de celulose (ALDRICH, average Mn ~30,000 by GPC, CAS: 9004-35-7), seguido de formamida (Scharlau, CAS: 75-12-7) e, por último, a acetona. No caso das soluções poliméricas para a formação das membranas que continham MOFs, estes foram adicionados a seguir ao acetato de celulose, uma vez tratar-se de produtos sólidos. As soluções foram preparadas em garrafas de plástico bem isoladas, como se observa na Figura 2.8, e mantidas a agitação mecânica (KS125 basic, IKA LABORTECHNIK) durante a noite à temperatura ambiente.



Figura 2.8. Solução polimérica de CA/HKUST-1 após procedimento de agitação mecânica.

As composições mássicas das soluções poliméricas para a preparação das membranas são as seguintes:

Tabela 2.2. Percentagem mássica de cada componente para a preparação das soluções poliméricas.

-	Solução Polimérica (%m/m)				TOTAL
	Acetato de Celulose	Formamida	Acetona	MOF	
CA-30	17,00	30,00	53,00	-	100
CA/HKUST-1_{0,1}	16,97	30,00	53,00	0,20	100,17
CA/HKUST-1_{0,2}	16,93	29,90	53,00	0,40	100,23
CA/HKUST-1 Act_{0,1}	16,99	30,00	53,00	0,20	100,19
CA/HKUST-1 Act_{0,2}	16,96	29,90	54,30	0,40	101,56
CA/MOF-5_{0,1}	17,01	30,00	52,90	0,20	100,11
CA/MOF-5_{0,2}	16,95	29,90	53,10	0,40	100,35
CA/MOF_{IP-Cl} 0,1	16,97	30,00	53,00	0,20	100,17
CA/ MOF_{IP-Br} 0,1	17,00	29,90	53,00	0,20	100,10

Após a agitação mecânica que deu origem a uma solução homogénea, a solução polimérica, iniciou-se o processo de formação do filme polimérico. Para tal, a solução polimérica é introduzida de modo uniforme no interior da faca que se encontra na superfície de um vidro (previamente lavados com acetona). A ranhura da faca encontra-se em contacto com o vidro e virada para cima e o movimento de formação do filme polimérico encontra-se na Figura 2.9. É importante que o movimento de formação do filme polimérico seja conciso para promover a formação de um filme isento de imperfeições.

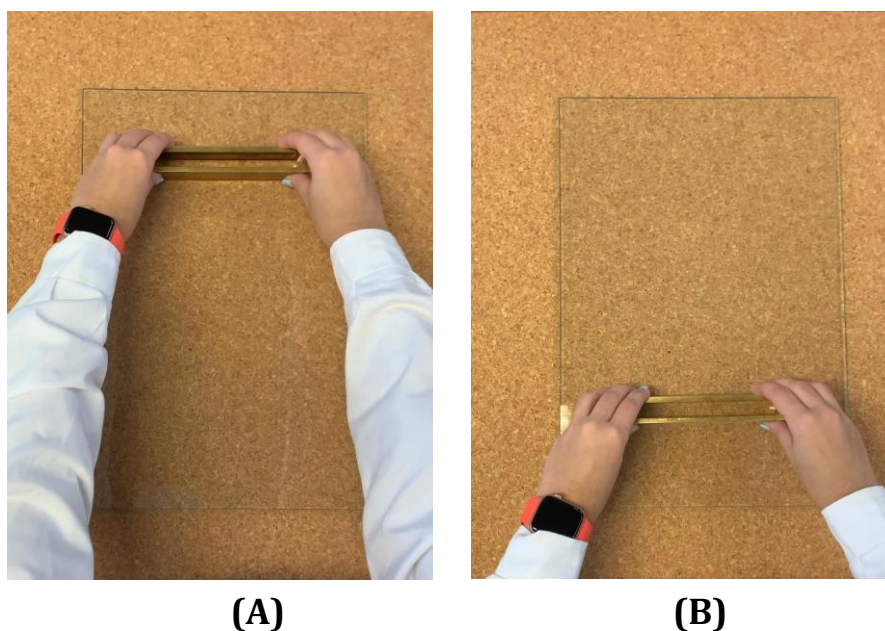


Figura 2.9. Movimento de formação do filme polimérico (sentido A → B).

Após formação do filme polimérico ao longo de todo o vidro, aguarda-se 30 segundos para promover a evaporação do solvente (acetona) e mergulha-se o vidro no banho de coagulação constituído por água destilada e gelo e com a temperatura compreendida entre 0 – 4 °C. Neste passo é necessário ter o cuidado de o gelo não tocar na película de filme, caso contrário irá criar imperfeições na camada ativa da membrana. O processo de contacto entre o filme polimérico e o banho de coagulação promove a finalização da precipitação da membrana de acetato de celulose. Após separação da membrana de acetato de celulose do vidro, identifica-se a camada ativa da membrana e retira-se a membrana do banho de coagulação. De seguida, a membrana é colocada num banho que contém apenas a água destilada para mais tarde ser devidamente armazenada num local frio e sempre imersa em água destilada. Na Figura 2.10 encontra-se um filme polimérico na superfície do vidro, imerso no banho de coagulação.

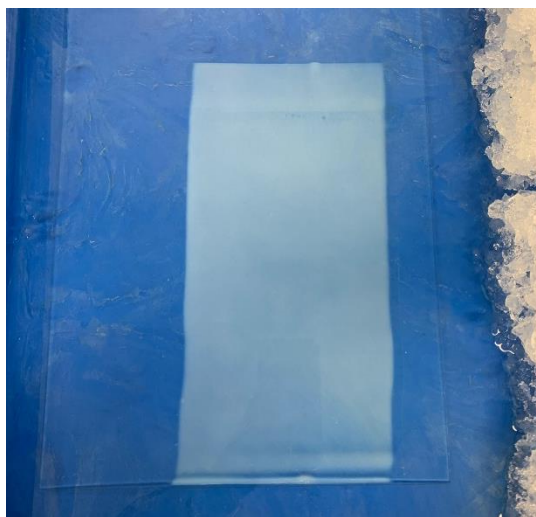


Figura 2.10. Filme polimérico na superfície de vidro, imerso no banho de coagulação.

2.2.2. Preparação de membranas para análise por Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Antes de proceder à análise SEM das membranas de acetato de celulose e membranas de acetato de celulose com MOFs incorporados, foi necessário realizar primeiro a sua secagem por troca de solventes/polaridade.

No primeiro dia coloca-se a membrana imersa numa solução com 75% (v/v) de água destilada e 25% (v/v) de isopropanol (Honeywell, $\geq 99,8\%$) num frasco como o representado na Figura 2.11. Foi preparada uma solução para cada uma das membranas, pois ao colocar mais do que uma membrana na mesma solução o processo não tem o mesmo rendimento. Ao longo de oito dias cada membrana foi imersa numa mistura de solventes sendo estas mudadas a cada dia com a seguinte sequência: água/isopropanol 3:1 (V/V), água/isopropanol 1:1 (V/V), água/isopropanol 1:3 (V/V), isopropanol (100%), n-hexano/isopropanol 1:3 (V/V), n-hexano/isopropanol 1:1 (V/V), n-hexano/isopropanol 3:1 (V/V) e finalmente n-hexano (100%).⁴¹



Figura 2.11. Frasco de vidro utilizado para a secagem de membranas.

Uma vez realizada a secagem das membranas torna-se possível proceder à sua análise por microscopia eletrónica de varrimento - SEM. A análise é realizada num equipamento de *Scanning Electron Microscope* (HITACHI, S-2400) onde é captada a camada ativa, camada porosa e *cross-section* de cada membrana.

2.3. Ensaios de adsorção de corantes

Para avaliar a capacidade de adsorção das estruturas sintetizadas, MOFs/COFs e membranas de acetato de celulose, foram realizados ensaios com cinco corantes orgânicos e avaliados os resultados por UV-Vis. Fatores como a concentração de corante, quantidade de produto analisado, tempo de ensaio e condições externas foram priorizadas e mantidas constantes em todos os ensaios para uma melhor veracidade de resultados.

A escolha dos corantes em estudo foi feita de modo a utilizar corantes de natureza distinta: a utilização do azul de metileno por se tratar de um corante catiónico da família das triazinas e ainda por apresentar uma vasta gama de aplicações, sendo dos corantes mais conhecidos e utilizados em grande parte das indústrias; o corante vermelho congo por ser um corante do tipo Azo e com elevada solubilidade em água, apresentando assim complicações no que toca à sua remoção; violeta de metilo devido à semelhança com o azul de metileno apesar da diferença de carga, uma vez que o MV é um corante aniónico e as duas Rodaminas por serem corantes fluorescentes. Além disso, a Rodamina B apresenta uma elevada estabilidade à luz e os ensaios realizados serão em ambiente escuro, pertence à família das fluoronas e está bastante estudada; a Rodamina 6G apresenta uma grande estabilidade em meio aquoso logo a sua remoção pode apresentar-se bastante complicada, pertence ainda à família das fluoronas e apresenta uma vasta gama de aplicações-

2.3.1. Testes de adsorção com MCPs

Os ensaios de adsorção foram realizados com os MOFs e COFs, nos quais em cada estudo foram utilizados 10 mg do composto sólido poroso aos quais foram adicionados 200 μL de corante (da solução de 0,001 M) e 2900 μL de água destilada, obtendo-se soluções mais diluídas de corante (Figura 2.12). Todos os corantes utilizados foram preparados com uma concentração de 0,001 M. Colocou-se de seguida a solução no escuro devido à estabilidade dos compostos corados, sob agitação a 600 RPM durante períodos de 15, 30 e 60 minutos.



Figura 2.12. Exemplo de um ensaio de Adsorção (HKUST-1 com MV, CR e MB, respetivamente).

No final de cada ensaio, foi retirada uma pequena parte da mistura reacional e colocada num *ependorf* para posterior centrifugação e análise de UV-Vis (Figura 2.13).

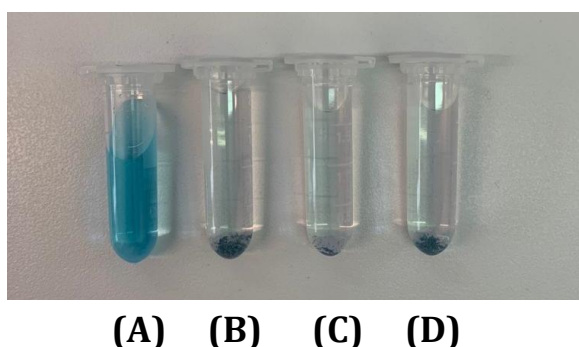


Figura 2.13. Resultados pós centrifugação do ensaio de adsorção (HKUST-1 com MB). (A) – 0 min, (B) – 15 min, (C) – 30 min, (D) – 60 min.

Como forma de análise dos resultados obtidos, foram traçados os espectros de UV-Vis (UV-3100PC Spectrophotometer, VWR) que se encontram no Capítulo 4. Assim, traçou-se o espectro da solução diluída de corante (ensaio 0 minutos) e analisou-se ainda o espectro ao

fim de cada ensaio, tornando assim possível determinar a quantidade de corante adsorvida através da expressão 1:

$$\% \text{ Adsorção} = \frac{\text{Absorvância}_{0 \text{ min}} - \text{Absorvância}_{x \text{ min}}}{\text{Absorvância}_{0 \text{ min}}} \times 100 \quad (1)$$

2.3.2. Testes de adsorção com membranas de acetato de celulose

De forma a garantir as mesmas condições de trabalho descritas em 2.3.1, recortou-se uma determinada área de membrana que perfizesse uma massa de aproximadamente 0,2 g. Desta forma, espera-se que a quantidade de MOF presente em 0,2 g de membrana se aproxime da quantidade de MOF utilizado nos ensaios em suspensão no ponto 2.3.1. Em relação às soluções de corante utilizadas, a diluição de corante utilizada foi a mesma observada em 2.3.1, sendo que nestes ensaios o volume utilizado foi de 50 mL em cada ensaio. À semelhança dos ensaios sem as membranas de acetato de celulose, estes foram também mantidos em condições escuras e efetuadas análises de UV-Vis aos 15, 30 e 60 minutos de ensaio.

De acordo com a Tabela 2.2, as membranas estudadas para a adsorção de corantes foram: CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKSUT-10,1. A escolha das membranas estudadas prende-se nos resultados obtidos com os compostos em suspensão, que se verá mais à frente no capítulo 4.1.

2.4. Ensaio de permeação em instalação de ultrafiltração

2.4.1. Instalação de Ultrafiltração - CELFA

Os ensaios de permeação foram realizados numa instalação de ultrafiltração, CELFA, do Laboratório de Membranas do CeFEMA/IST-UL. Esta instalação é constituída por um tanque de alimentação com capacidade de 500 mL ligado a uma célula de membrana através de uma bomba, onde o fluxo de alimentação operada de forma tangencial à membrana. Para controlar o caudal na célula de membrana é necessário haver uma combinação entre a velocidade da bomba (Figura 2.14 (B)) que é representada numericamente e a posição da válvula de regulação ligada diretamente à instalação (Figura 2.14 (A)). A instalação CELFA funciona de modo a haver recirculação do concentrado para o tanque de alimentação sendo o permeado recuperado e separado.

Nesta instalação é utilizada uma membrana circular com área de 25,52 cm² colocada sobre papel de filtro na célula de permeação (Figura 2.14 (C)). O papel de filtro serve de suporte, isto é, estrutura a membrana, evitando que a membrana se deforme ou danifique.

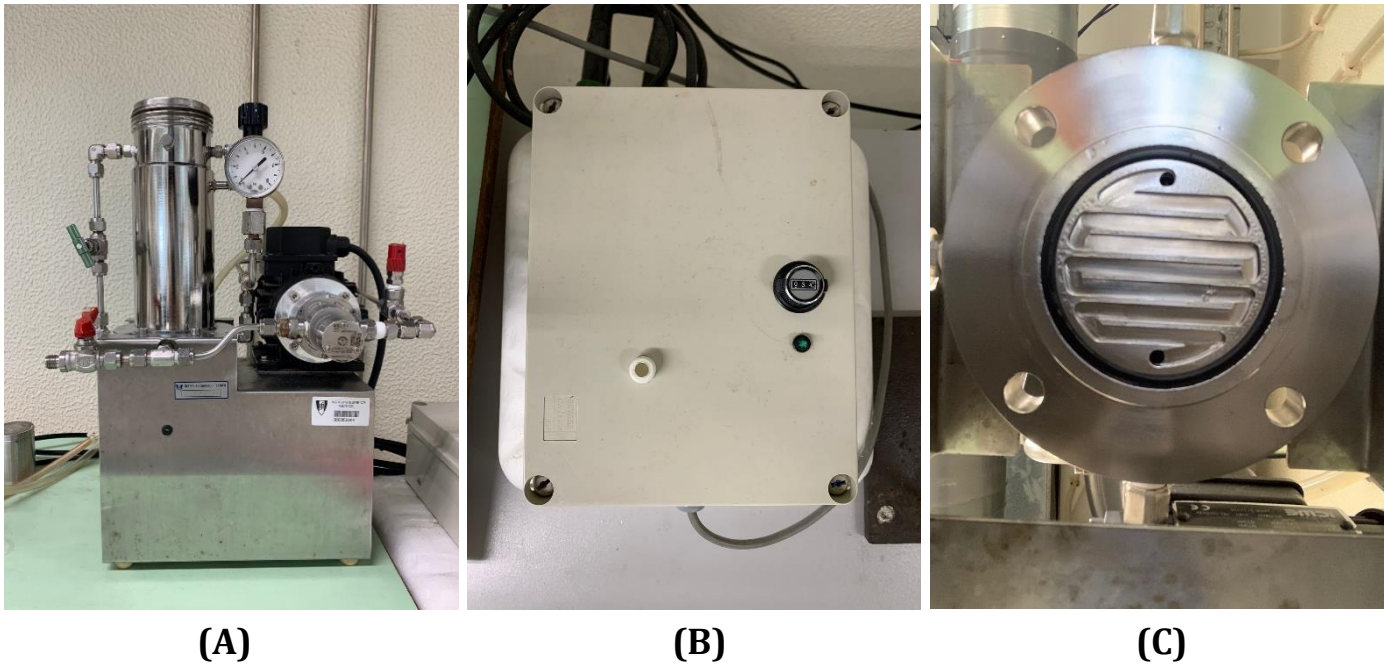


Figura 2.14. (A) – Instalação de ultrafiltração, CELFA; (B) – Bomba de posição; (C) – Lado superior da célula de membrana

Na figura seguinte encontra-se um esquema resumo para uma melhor facilidade de interpretação da instalação de ultrafiltração, CELFA. ⁴²

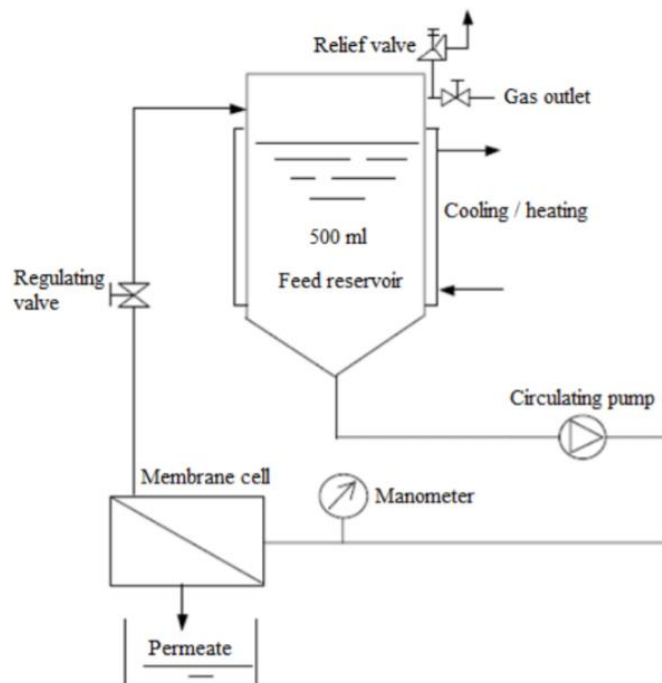


Figura 2.15. Representação esquemática da instalação de ultrafiltração, CELFA⁴²

2.4.2. Calibração da Instalação de Ultrafiltração

A calibração da unidade de ultrafiltração apresenta-se como um passo importante para a utilização da instalação uma vez que esta não inclui um caudalímetro. Por este motivo, é necessário estabelecer uma relação entre a abertura da válvula de regulação da pressão e a posição (velocidade) da bomba. No Anexo II encontra-se as retas de calibração da instalação de ultrafiltração para cada uma das pressões estudadas.

Numa primeira fase, torna-se importante determinar, para uma dada pressão, a que posição se deve colocar a bomba (posição numérica) para se obter um determinado caudal de alimentação. Deste modo, utilizou-se a membrana CA-30 para efetuar a calibração da instalação. Encheu-se o depósito da instalação com 500 mL de água *Milli-Q* e colocou-se uma determinada velocidade na bomba e 0 bar de pressão (válvula completamente aberta); deixou-se estabilizar por 2 minutos e recolheu-se três amostras do concentrado. De seguida aumentou-se a posição da bomba até obter uma reta de calibração adequada, mantendo sempre a pressão constante. As amostras foram recolhidas num determinado período de tempo e no fim foram devidamente pesadas. A temperatura de cada amostra também foi registada. Efetuou-se o mesmo processo para as pressões de 1, 1,5, 2, 2,5, 3 e 3,5 bar, garantindo sempre que a estas pressões e a uma determinada posição da bomba, havia recirculação do concentrado ao tanque de alimentação. Ao alterar a pressão dos ensaios, notou-se que a pressões mais elevadas era necessário também posições de bomba mais elevadas. Deste modo, passa a ser possível determinar o caudal da alimentação (Q_f) em g/s, dividindo a massa de concentrado obtida pelo tempo de ensaio.

$$Q_f = \frac{m}{t} \quad (\text{g/s}) \quad (2)$$

Para uma melhor compreensão dos resultados e facilidade de trabalho experimental, os seguintes ensaios foram realizados com caudais volumétricos, convertendo os resultados obtidos pela expressão 2 através da massa volúmica da água utilizada (0,997 g/mL).

2.4.3. Compactação das membranas de Acetato de Celulose

Antes de realizar os ensaios de permeação é necessário proceder à compactação da membrana. Este processo é muito simples, uma vez que a membrana permanece na instalação durante 2 horas com a instalação a operar a pressão constante num valor mais elevado do que a pressão máxima de operação. Neste trabalho experimental, as quatro membranas caracterizadas foram compactadas a 3 bar com um caudal de 1,5 mL/s. Neste caso, a posição da bomba utilizada foi 32, obtida pela calibração da instalação CELFA.

2.4.4. Ensaio de Permeabilidade Hidráulica

Uma vez realizada a compactação da membrana, torna-se possível avançar com os ensaios de permeabilidade hidráulica. De forma geral, a permeabilidade hidráulica de uma membrana é dada por L_p e vem expressa em $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$. Assim, L_p representa a quantidade de massa de água permeada por unidade de tempo, de área superficial e por pressão transmembranar. Trata-se de um parâmetro determinado experimentalmente em que o seu valor se obtém pela inclinação da reta obtida pela regressão linear entre o fluxo de água pura permeada, J_p e a pressão transmembranar, ΔP . Este parâmetro pode ser definido pela seguinte expressão:

$$J_p = L_p \times \Delta P \quad (3)$$

Para obter um resultado real de permeabilidade hidráulica, é feita uma correção aos valores de J_p calculados, isto é, os valores obtidos experimentalmente sofrem uma alteração matemática de forma a corrigir os seus valores em relação à temperatura determinado aquando do ensaio experimental. Todos os valores utilizados para obter a regressão linear e consequentemente determinar L_p , são utilizados e corrigidos a 25 °C. Na figura seguinte encontra-se uma representação gráfica de exemplo para uma melhor compreensão da expressão 3.

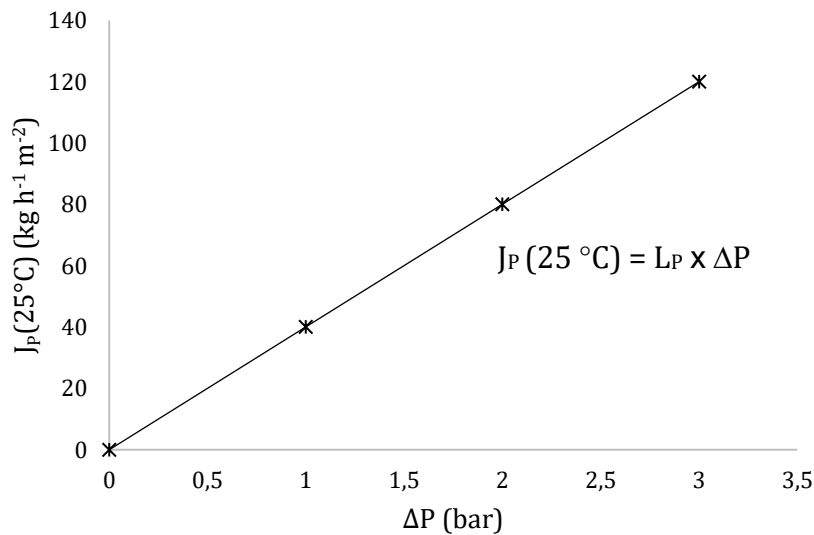


Figura 2.16. Representação gráfica de exemplo para obtenção de L_p .

O J_p corrigido a 25 °C é conseguido pela seguinte expressão:

$$J_p(25^\circ\text{C}) = \frac{J_p(T_{\text{ensaio}})}{0,901} \times e^{(-6,96 + \frac{2044}{273,15 + T_{\text{ensaio}}})} \quad (4)$$

Para determinar J_p é recolhido um determinado volume de permeado num determinado período de tempo, é quantificada a sua massa e, através da seguinte expressão determina-se o fluxo de permeado:

$$J_p = \frac{m_p}{A_m \times t} \quad (5)$$

onde J_p representa o fluxo de permeado e vem expresso em $\text{kg h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$, m_p a massa de permeado obtida num determinado período de tempo expressa em kg, A_m a área da membrana expressa em m^2 e t o tempo de recolha do permeado expresso em horas.

Nestes ensaios utilizou-se um caudal de operação de 1,5 mL/s a pressões de 1, 1,5, 2, 2,5 e 3 bar com a respetiva posição da bomba obtida pela calibração da instalação. A cada alteração de pressão era necessária uma estabilização do sistema de 15 minutos para garantir a veracidade dos resultados e respetiva correção da posição da bomba. Para cada amostra de permeado foram retirados triplicados para uma maior veracidade dos resultados obtidos.

2.4.5. Ensaios de rejeição a sais mono e bivalentes

Para os ensaios de rejeição aos sais foram avaliados dois sais distintos: cloreto de sódio e sulfato de sódio. Esta rejeição é avaliada através de uma expressão matemática (6) que relaciona a concentração da solução de permeado com a concentração da solução de alimentação. O permeado é recolhido num determinado período de tempo e um determinado volume. A este volume é importante obter a sua massa final para determinação do fluxo de permeado e ainda a determinação do volume morto da instalação de ultrafiltração.

Numa primeira fase determinou-se uma reta de calibração para cada um destes sais, a concentrações de 200, 400, 600 e 800 ppm, que se encontram no Anexo III. A cada uma das soluções foi medida a sua condutividade com o auxílio de um condutímetro (Crison GLP 32). Antes de realizar as medições de condutividade foi necessário calibrar o equipamento, no qual se usou duas soluções *standard* de cloreto de potássio, uma de 0,1 M ($12,88 \mu\text{S/cm}$) e outra de 0,01 M ($1413 \mu\text{S/cm}$).

A rejeição aos sais foi avaliada a um caudal de 1,5 mL/s e a 1 bar de pressão (correspondente à posição 18 da bomba) onde cada ensaio requer um período de estabilização de 30 minutos. A solução inicial de 500 mL de cada um dos sais foi preparada com uma concentração de 600 ppm.

Para uma correta determinação da rejeição aos sais, foi necessário determinar a condutividade da solução inicial (solução colocada no interior do reservatório da instalação), solução de alimentação da instalação de ultrafiltração e a condutividade da solução de permeado. Foram mantidas as mesmas condições de operação para ambos os sais e analisados triplicados de cada amostra com vista a conhecer o erro experimental e, cada

permeado recolhido foi adicionado ao depósito de alimentação no fim de cada recolha e análise de forma a manter constante a concentração e volume do tanque de alimentação.

Uma vez conhecidas todas as condutividades, torna-se possível determinar a rejeição em percentagem, f , através da seguinte expressão:

$$f (\%) = \frac{C_{Alimentação} - C_{Permeado}}{C_{Alimentação}} \times 100 \quad (6)$$

2.4.6. Ensaios de rejeição a solutos orgânicos (PEGs) para determinação do limite de exclusão molecular - MWCO

Os ensaios a Solutos Orgânicos foram realizados nas condições de 1,5 mL/s e 1 bar de pressão com 30 minutos de estabilização entre cada ensaio. Foram utilizadas amostras de diversos polietilenoglicóis (PEG) com diferentes pesos moleculares bem definidos (Merck-Schuchardt), nomeadamente PEG 1000, 3000, 6000, 10000, 20000 e 35000 Da. A partir dos ensaios de permeação a solutos orgânicos, torna-se possível a determinação do limite de exclusão molecular de cada membrana, apresentando-se assim como uma importante etapa do processo da sua caracterização.

O limite de exclusão molecular (MWCO - *Molecular Weight Cut-off*) é um parâmetro utilizado para a caracterização das membranas e pode ser obtido a partir dos ensaios com os PEGs. Este parâmetro está relacionado com o peso molecular de um soluto de referência cujo coeficiente de rejeição seja superior a 90,9%. Para determinar o MWCO de cada membrana relaciona-se $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$ (onde f é determinado pela expressão (6) em função do peso molecular dos solutos orgânicos estudados, obtendo o valor absoluto de MWCO a partir da interseção da reta da regressão linear obtida pela relação em cima mencionada com o valor 1 que corresponde a um valor de coeficiente de rejeição de 90,9 %. Na Figura 2.17 encontra-se uma ilustração representativa da determinação do valor de MWCO.

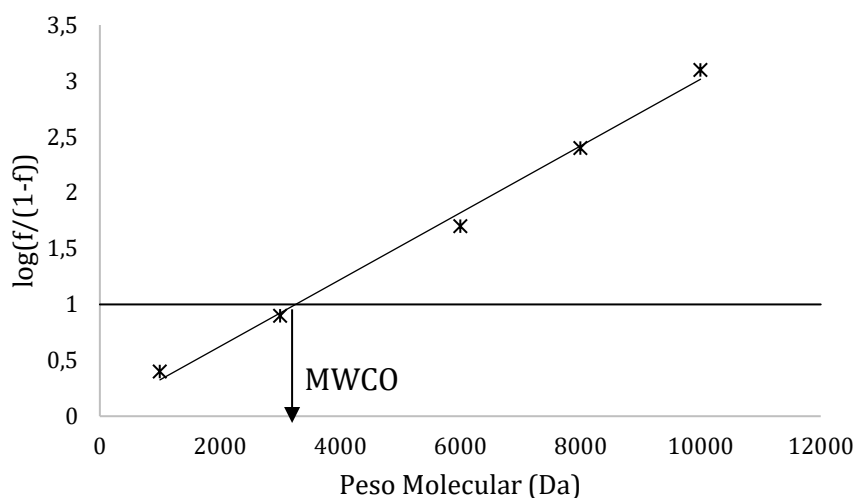


Figura 2.17. Exemplo de determinação de MWCO.

2.4.7. Ensaio de permeação a poluentes orgânicos - corantes

Os ensaios de adsorção realizados na unidade de ultrafiltração, CELFA, foram um pouco distintos dos ensaios descritos no capítulo 2.3.

Na unidade de ultrafiltração foram estudados apenas três dos cinco corantes para uma melhor facilidade de interpretação dos resultados obtidos. A escolha dos corantes em estudo teve em consideração a estrutura química de cada um, tentando que fossem o mais díspares entre si. Assim, os ensaios foram realizados aos 0 minutos de contacto da solução corada com as membranas, 20, 45 e 60 minutos. As condições de operação foram 1,5 mL/s e 1 bar de pressão, não se tendo aguardado nenhum tempo de estabilização da unidade. Comparando com os ensaios de permeação descritos anteriormente, os ensaios de permeação com corantes não requerem tempo de estabilização pois dessa forma os resultados obtidos não seriam verdadeiros. Este fenómeno será verificado mais à frente no Capítulo 4.3.2.4.

No final de cada ensaio foram recolhidas duas amostras de permeado, com o objetivo de conhecer o erro experimental, e consequentemente determinação do fluxo de permeado de cada membrana. Deste modo, foram recolhidas em simultâneo duas amostras de solução de alimentação e de concentrado (amostras recolhidas em simultâneo). Estas amostras foram analisadas num equipamento de UV-Vis (SHIMADZU, Pharma Spec UV-1700) onde foi lido o seu valor de absorvância e, ao fim de cada análise, cada amostra foi devolvida ao tanque de alimentação. O valor de adsorção foi posteriormente calculado a partir da expressão 1.

Para manter a mesma lógica nos ensaios de adsorção em suspensão, as membranas estudadas na instalação de ultrafiltração foram: CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1}. Os corantes analisados foram: MB, CR e Rh 6G. Como referido, a escolha dos corantes prende-se na sua natureza química e nos resultados de adsorção obtidos nos ensaios em suspensão.

Capítulo 3

Caracterização

3.1. Métodos de Caracterização.....	39
3.2. Caracterização de MOFs Conhecidos.....	46
3.3. Caracterização de novos MOFs.....	49
3.4. Caracterização de Novos COFs.....	55
3.5. Caracterização estrutural de membranas de acetato de celulose.....	61

3. Caracterização

Neste capítulo serão descritos os métodos de caracterização utilizados para a identificação de novos compostos, nomeadamente os MOFs/COFs e membranas de acetato de celulose. A caracterização tem por base a determinação de informações sobre a composição dos diversos compostos como a sua estrutura química ou cristalina, porosidade, decomposição térmica, entre outros. Técnicas como a difração de raio-X, análise B.E.T., TGA, SEM, FTIR-ATR, UV-Vis e HPLC serão discutidas.

3.1. Métodos de Caracterização

3.1.1. Difração de Raio-X

Os Raio-X são uma gama de radiação pertencente às ondas eletromagnéticas, representando-se como um campo elétrico que oscila num único plano perpendicular à direção da radiação, ou seja, uma onda transversal polarizada. Na Figura 3.1 encontra-se representada uma ilustração do processo de difração Raio-X.

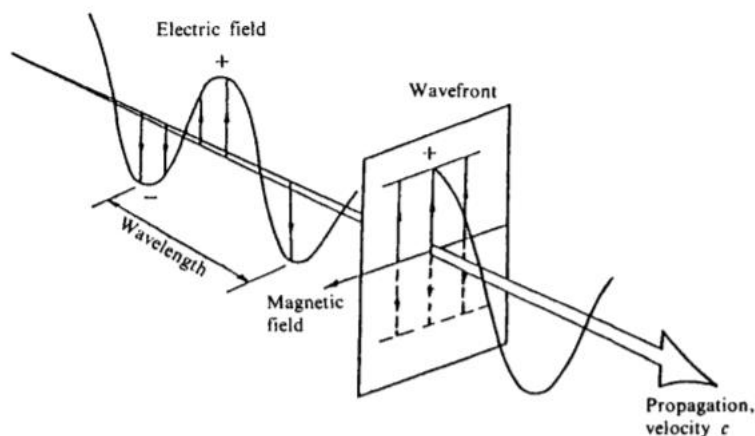


Figura 3.1. Comportamento de uma onda Raio-X.⁴⁴

A gama de comprimentos de onda dos Raios-X são entre $0,1 \text{ \AA}$ e cerca de 100 \AA ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$). Esta técnica de caracterização é normalmente utilizada para medir a cristalinidade de polímeros, existindo vários métodos para determinar este parâmetro, podendo distinguir dois grupos: métodos “relativos” e métodos “absolutos”.

Os métodos “relativos” atribuem um índice a uma amostra, resultando uma comparação do seu padrão com padrões de materiais cristalinos e amorfos já existentes, enquanto os métodos “absolutos” derivam o grau de cristalinidade da razão da intensidade integrada sob os picos cristalinos para a intensidade integrada sob o traço de difração de Raios-X completo. A análise das diferenças e investigação das correlações entre os resultados das medições são muito importantes do ponto de vista da metodologia de determinação da cristalinidade.⁴⁴

Neste trabalho experimental a utilização de difração de raio-X apresenta-se como uma técnica de caracterização indispensável para o conhecimento dos novos MOFs. A partir desta, torna-se possível a determinação da sua estrutura porosa, conjugação dos ligandos e sais utilizados na sua síntese e determinação do tipo de estrutura, podendo esta ser bidimensional ou tridimensional. Outra grande vantagem desta técnica de caracterização aquando da síntese de novos compostos, prende-se no conhecimento dos mesmo, uma vez que a partir desta técnica se obtém a certeza e conhecimento do tipo de material produzido em determinada síntese.

3.1.2. B.E.T. - Brunauer, Emmett, Teller

A caracterização pelo método de Brunauer, Emmett, Teller, B.E.T., descreve a adsorção física de moléculas de gás sobre uma superfície sólida, o adsorvente. O processo de adsorção física é realizado a diferentes pressões e, conseqüentemente, diferentes resultados vão ser obtidos para estas variações de pressão. A pressões muito baixas os primeiros locais a serem cobertos com gás são os mais energéticos. Estes locais mais energéticos encontram-se em poros estreitos onde as suas paredes fornecem potenciais sobrepostos. Outros locais bastante energéticos dos compostos porosos são entre as zonas horizontais e zonas verticais da camada da superfície, uma vez que aqui o gás pode interagir com os átomos da superfície em dois planos distintos. A eficácia desta teoria prende-se pela determinação experimental do número de moléculas necessárias para a formação de uma monocamada, nunca esquecendo que na prática uma monocamada nunca é realmente formada.⁴⁵

Neste trabalho os gases estudados foram o azoto (N₂) e dióxido de carbono (CO₂) uma vez que representam compostos de dimensões distintas e desta forma consegue-se uma maior veracidade e interpretação dos resultados obtidos.

A partir da análise dos resultados obtidos pelo equipamento ilustrado na Figura 3.2 que tem como objetivo a determinação da área superficial específica (Micrometrics, ASAP 2060) e tipo de porosidade dos compostos químicos, passa a ser possível determinar as isotérmicas de adsorção. As isotérmicas de adsorção, ou isotérmicas de Langmuir, descrevem a retenção do gás em estudo num determinado adsorvente (o composto que se quer estudar). Este processo apresenta temperatura fixa e uma gama de pressões controladas. As isotérmicas de Langmuir relacionam a pressão de operação, pressão relativa, e a quantidade de gás adsorvido.



Figura 3.2. Instrumento de análise BET.

Na figura seguinte é possível distinguir as diferentes isotérmicas de adsorção. Estas são seis e cada uma com a sua designação, tipo I, tipo II, tipo III, tipo IV, tipo V e tipo VI, respetivamente. Cada isotérmica representa um determinado tipo de porosidade, estando estas relacionadas com a dimensão de poro e área superficial específica.⁴⁶

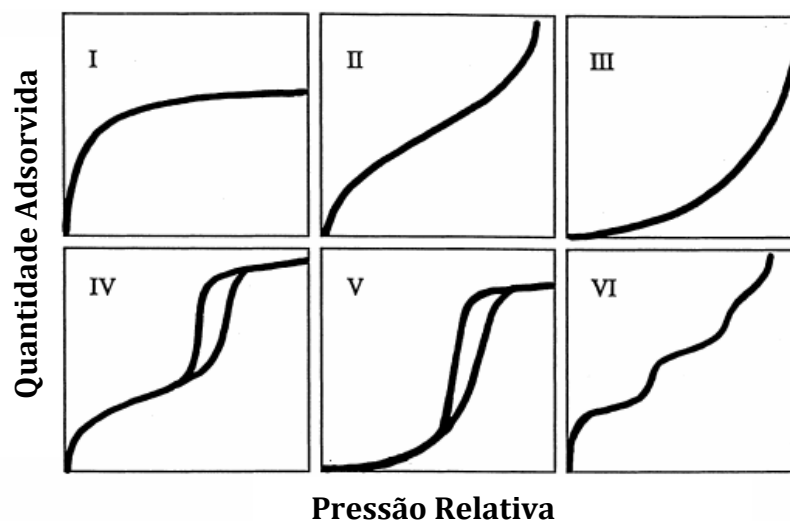


Figura 3.3. Isotérmicas de Langmuir.⁴⁶

As isotérmicas do tipo I correspondem à adsorção em monocamada enquanto as isotérmicas do tipo II a VI correspondem à adsorção em camadas múltiplas. Desta forma, as isotérmicas do tipo I ocorrem quando a adsorção é limitada a algumas camadas moleculares, isto é, a uma dada pressão todos os locais da superfície do adsorvente vão estar ocupados, impedindo a passagem de mais adsorvato.

As isotérmicas do tipo II são normalmente encontradas em adsorventes não porosos ou com diâmetro de poro maiores que microporos. O ponto de viragem desta isotérmica ocorre normalmente perto da conclusão da primeira monocamada adsorvida.

As isotérmicas do tipo III caracterizam-se pelo calor de adsorção, uma vez que este é inferior ao calor de adsorção de liquefação. Assim, à medida que a adsorção continua, esta é facilitada porque a interação do adsorvato com uma camada adsorvida é maior do que a interação com a superfície adsorvente.

As isotérmicas do tipo IV são caracterizadas por adsorventes com porosidade compreendida entre 15 a 1000 Å. O aumento da inclinação da isotérmica com o aumento da pressão indica que um aumento da adsorção de adsorvato à medida que este ocupa o seu lugar na porosidade do adsorvente. Do mesmo modo da isotérmica do tipo II, a inversão da isotérmica ocorre perto da conclusão da primeira monocamada.

As isotérmicas do tipo V são muito semelhantes às isotérmicas do tipo IV pois a dimensão da porosidade é da mesma ordem de grandeza. Estes tipos de isotérmicas resultam de pequenos potenciais de interação adsorvato-adsorvente, semelhantes às isotérmicas do tipo III.^{46,47}

Por fim, as isotérmicas do tipo VI são o tipo de isotérmicas mais raras de encontrar pois dependem tanto do sistema como da sua temperatura. Representa a adsorção multicamada numa superfície não porosa e uniforme.⁴⁸

Esta análise representa um fator fundamental na determinação da estrutura de novos compostos pois permite conhecer a dimensão da partícula em termos de porosidade e área superficial específica. Uma vez conhecidos estes fatores, encontra-se uma maior facilidade em aplicação destes compostos e, no caso deste trabalho, conhecendo a dimensão da partícula de corante a adsorver, consegue-se prever quais os compostos que irão apresentar melhores e piores resultados.

3.1.3. Análise Termogravimétrica - TGA

A análise termogravimétrica, TGA, é uma técnica de caracterização na qual uma determinada massa de uma substância (porosa ou não) é decomposta e monitorizada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma gama de temperaturas elevadas e controladas em atmosfera também controlada. Na figura seguinte encontra-se representada uma ilustração de um tipo de equipamento de análise TGA: ⁴⁹



Figura 3.4. Equipamento de análise TGA. ⁵⁰

O equipamento de análise TGA apresentado é constituído por uma balança de precisão, forno, sistema de controlo de atmosfera, cadinhos, termopares, sistema de controlo de temperatura e sistema de recolha de dados. De um modo geral, a substância que se pretende analisar é colocada num cadinho de material inerte (normalmente feito de platina) capaz de ser sujeito a elevadas temperaturas. Este cadinho é acoplado a uma microbalança que possui um forno associado. Em alguns equipamentos espera-se análises de amostras que atinjam os 1600 °C. Este tipo de análise é normalmente realizado em ambiente inerte pois na presença de ar a substância pode sofrer oxidação. Deste modo, é normalmente injetado azoto ou argón como gás inerte, garantindo um bom funcionamento do equipamento e resultados reais. ⁵⁰

Na figura seguinte encontra-se representado um diagrama esquemático do funcionamento típico de uma análise TGA.

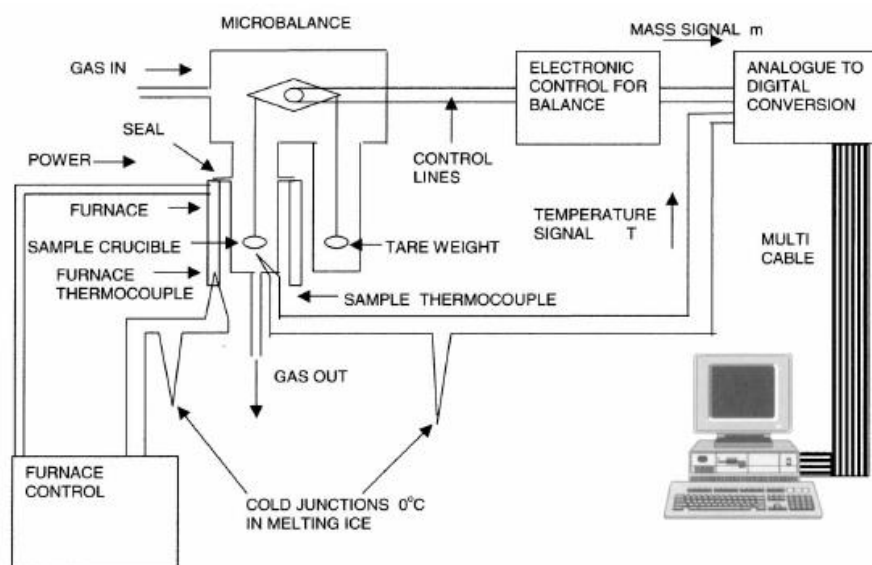


Figura 3.5. Diagrama esquemático do funcionamento TGA. ⁵⁰

3.1.4. Scanning Electron Microscopy - SEM

O termo SEM deriva do inglês *Scanning Electron Microscopy* e representa uma técnica microscópica que combina imagens de alta resolução com uma grande profundidade de campo. Esta capacidade deve-se à baixa gama de comprimentos de onda dos elétrons e a sua capacidade de serem focados através de lentes eletrostáticas e eletromagnéticas. Outro ponto forte é a interação dos elétrons com o material a ser analisado, uma vez que há produção de uma grande variedade de “sinais” úteis à interpretação dos resultados, revelando características a nível microscópico ou mesmo nanoscópico. Numa análise SEM os principais sinais de elétrons usados são elétrons retroespalhados, *backscattered electrons*, (BSEs) e elétrons secundários, *secondary electrons*, (SEs), como se vê na imagem abaixo. As diferenças na composição e topografia do composto a analisar afetam a geração, transporte e direção dos sinais dos elétrons. As imagens formadas numa análise SEM resultam de variações a nível de intensidade do sinal dos elétrons coletado em cada ponto (pixel).⁵¹

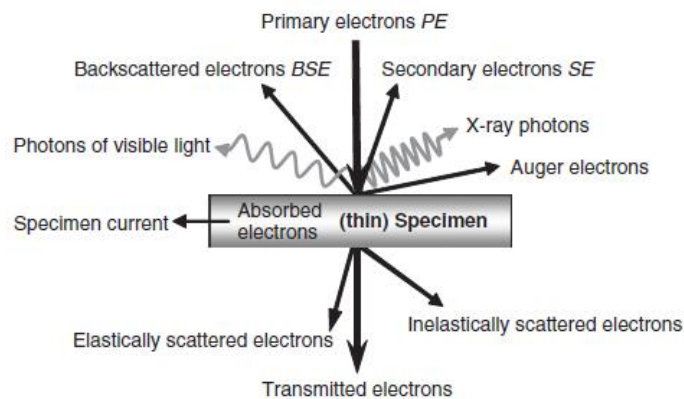


Figura 3.6. Sinais de elétrons BSEs e SEs.⁵¹

Na figura seguinte encontra-se representado um esquema do funcionamento de uma coluna de análise SEM e o respetivo equipamento:

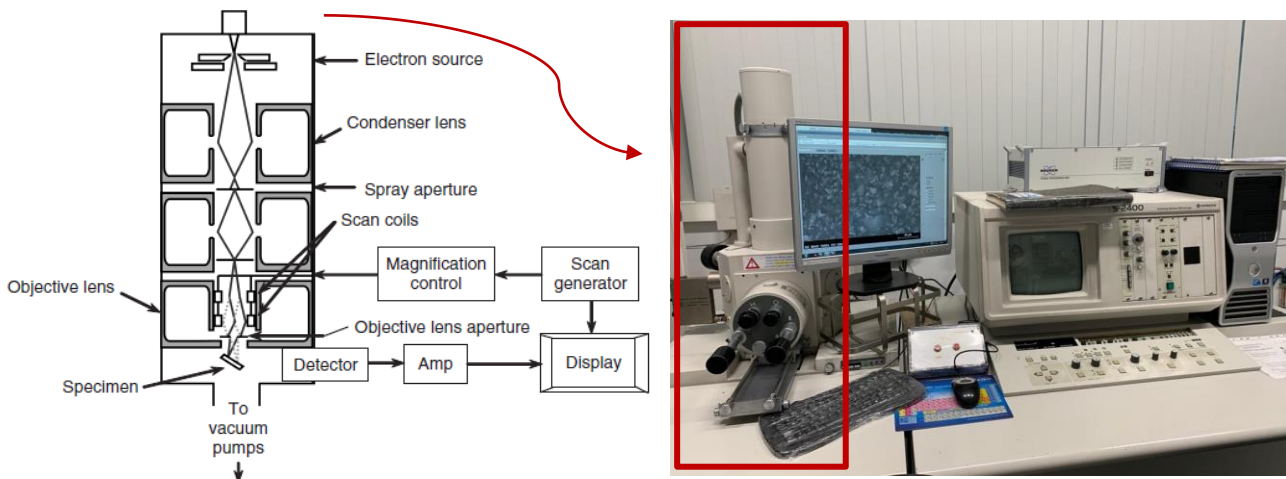


Figura 3.7. Esquema do funcionamento de um equipamento de análise SEM.⁵¹

Neste trabalho experimental a análise SEM representa o método de caracterização fundamental quer das membranas de acetato de celulose quer dos COFs. Em relação às membranas, estas requerem um pré-tratamento antes da análise onde a partir da análise SEM se torna possível comprovar a sua estrutura assimétrica, evidenciando a presença da camada ativa e camada porosa. Em relação aos COFs, esta caracterização apresenta-se como importante pois é a partir desta que se determina a estrutura dos COFs, visto não se tratar de estruturas cristalinas e não poderem ser submetidos a difração de raio-X como os MOFs.

3.1.5. FTIR-ATR

Espetroscopia de infravermelho com transformada de *Fourier* de reflexão total atenuada, FTIR-ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared*, representa uma técnica de caracterização de espécies químicas e biológicas que não requerem um tratamento prévio. De uma análise FTIR-ATR resulta um espectro de absorção que permite monitorizar produtos de reação, reagentes consumidos ou não consumidos e ainda permite determinar quantitativamente as quantidades de produto reacional obtidos. Apresenta-se como uma técnica de utilização simples por não precisar de tratamento prévio e permitir obter informações sobre o efeito de fatores externos, como é exemplo os solventes utilizados, pH, temperatura, conformação e orientação em superfícies e campos eletromagnéticos.⁵²

A determinação de FTIR-ATR dos compostos sintetizados aparece numa primeira fase da sua caracterização. A partir desta técnica consegue-se obter informação geral sobre a sua estrutura, uma vez que demonstram a existência e não existência de determinados compostos e ligações químicas. Assim, foi realizada a espectroscopia de infravermelho para todos os MCPs sintetizados neste trabalho e avaliados os seus resultados obtidos.

3.1.6. UV-Vis

A espectroscopia de ultravioleta-visível, UV-Vis, relaciona as interações na região ultravioleta-visível entre a matéria e a radiação eletromagnética. A zona abrangida por esta radiação do espectro eletromagnético é bastante ampla uma vez que a região ultravioleta, UV, abrange dos 10 aos 380 nm e a região visível, Vis, abrange dos 380 aos 750 nm, perfazendo uma gama de radiação entre os 10 e os 750 nm. Este tipo de espectroscopia pode ainda ser referido como “espectroscopia eletrónica” uma vez que o seu funcionamento está inteiramente dependente dos eletrões mais externos dos átomos envolvidos na formação de moléculas. As medições da gama dos UV-Vis podem ser realizadas em três modos distintos: absorvância, refletância e fotoluminescência. A fotoluminescência apresenta-se como o modo mais simples por se tratar de medições absolutas, pois a transmitância e refletância são sempre registadas contra um material de referência (ensaio em branco ou zero).⁵³

Neste trabalho esta técnica apresenta-se como uma das principais pois é a partir dos espectros de UV-Vis dos corantes em estudo que se obtém a percentagem de adsorção por

parte dos MOFs/COFs e membranas de acetato de celulose. Os ensaios de UV-Vis serão realizados através do modo de absorvância de acordo com a expressão 1.

3.1.7. HPLC-IR

HPLC, do inglês *High-Performance Liquid Chromatography*, representa um tipo de cromatografia e tem como objetivo a separação altamente eficiente e rápida. Desta forma, consegue-se abranger uma alta gama de amostras, como por exemplo produtos farmacêuticos, alimentos, análises diárias de laboratórios de investigação, entre outros. Neste tipo de cromatografia são normalmente utilizados dois tipos de colunas como fases estacionárias, coluna empacotada e coluna monolítica. Estas são compostas por materiais diferentes, pois as colunas empacotadas normalmente possuem microesferas de sílica, enquanto as colunas monolíticas são compostas por sílica porosa ou polímeros reticulados.^{54,55}

Um dos tipos de detetores utilizados nesta técnica são os detetores de índice de refração HPLC, detetores RI, uma vez que são adequados para analisar compostos que não possuem cromóforos de UV ou com quantidades residuais. Este tipo de detetor é normalmente utilizado para a análise de carboidratos ou lípidos, podendo ainda ser utilizado para a análise de polímeros pelo método de permeação em gel ou cromatografia de exclusão molecular.⁵⁶

Neste trabalho a utilização de HPLC-RI prende-se na determinação do limite de exclusão molecular das membranas a partir das amostras dos PEGs. Assim, a partir da determinação da área do pico obtido e pela relação das retas de calibração da concentração das soluções dos PEGs, torna-se possível a determinação da rejeição obtida por cada PEG para cada membrana, levando assim à determinação do MWCO.

3.2. Caracterização de MOFs Conhecidos

Com o objetivo de confirmar se as estruturas sintetizadas correspondiam aos MOFs conhecidos, determinou-se o FTIR-ATR e TGA destes MOFs, HKUST-1 e MOF-5 e comparou-se com a literatura.

3.2.1. FTIR-ATR

Pela análise FTIR-ATR (Cary 630 FTIR Spectrometer de Agilent Technologies) do HKUST-1 (Figura 3.8), na ordem dos 2100 a 1900 cm^{-1} encontra-se a gama de picos pertencente ao anel aromático; aos 1645 cm^{-1} (banda longa de intensidade forte) e 1590 cm^{-1} (banda estreita) encontram-se dois picos derivados das vibrações de alongamento assimétrico dos grupos carboxilos pertencente ao material de partida H₃BTC; as bandas de intensidade forte na ordem dos 1450 e 1360 cm^{-1} correspondem ao alongamento simétricos

dos mesmos grupos carboxilos. Os vários picos observados na gama dos 1300 a 600 cm^{-1} são atribuídas às variações fora do plano do H_3BTC .⁵⁷

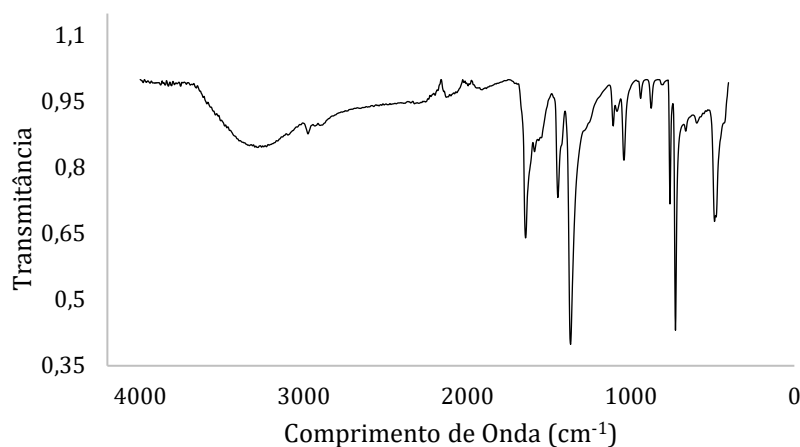


Figura 3.8. Caracterização por FTIR-ATR do HKUST-1.

O espectro de FTIR-ATR obtido na Figura 3.8 é consistente com os resultados da literatura, levando assim a afirmar que o composto sintetizado é efetivamente o HKUST-1.⁵⁷

Pela análise da literatura, sabe-se que os dois picos de intensidade forte na ordem dos 800 cm^{-1} são resultado da vibração C-H do anel aromático e que comprova que este é 1,4-substituído. Os dois picos seguintes de intensidade forte na ordem dos 1590 e 1480 cm^{-1} correspondem aos picos de vibração de alongamento da ligação -COO. Na ordem dos 3000 aos 3400 cm^{-1} encontra-se uma banda larga que corresponde à absorção das moléculas de água na amostra. Aos 3600 cm^{-1} encontra-se um pico agudo e curto que corresponde à combinação do centro metálico com a molécula de água.

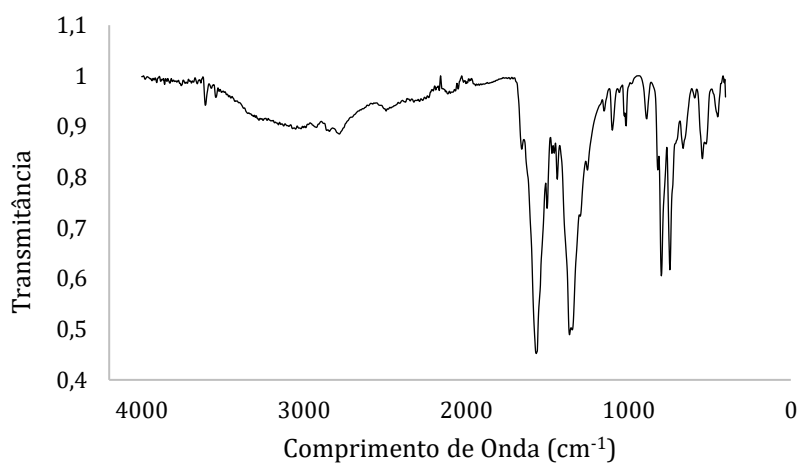


Figura 3.9. Caracterização por FTIR-ATR do MOF-5.

O espectro de FTIR-ATR obtido na Figura 3.9 é consistente com os resultados da literatura, levando assim a afirmar que o composto sintetizado é efetivamente o MOF-5.⁵⁸

3.2.2. TGA

Pela análise termogravimétrica do HKUST-1 (Figura 3.10) este apresenta uma decomposição ao longo da temperatura típica de acordo com a literatura. No início, até cerca dos 200 °C, observa um decréscimo de massa acentuado (cerca de 35% da massa inicial da amostra) que corresponde à libertação de moléculas de água. De seguida, o decréscimo de massa mais acentuado e numa curta gama de temperaturas, dos 350 aos 400 °C, aproximadamente, ocorre o colapso total da estrutura cristalina.

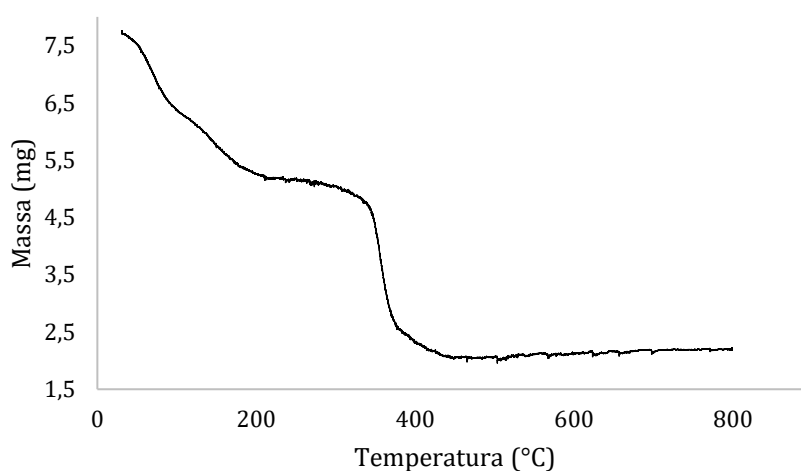


Figura 3.10. Análise Termogravimétrica do MOF conhecido, HKUST-1.

A análise TGA obtido na Figura 3.10 é consistente com os resultados da literatura, levando assim a afirmar que o composto sintetizado é efetivamente o HKUST-1.⁵⁹

Pela análise TGA do MOF-5 (Figura 3.11), nota-se um acentuado decréscimo de massa até cerca dos 250 °C (cerca de 25% da massa inicial da amostra), representando assim a libertação de água da amostra. Até cerca dos 450 °C existe estabilidade térmica da amostra que começa a decompor-se até aos 550 °C, onde nesta gama de temperaturas o esqueleto orgânico é decomposto em água e dióxido de carbono. Dos 550 aos 800 °C não ocorre variações da massa de composto o que mostra que existe estabilidade por ter ocorrido a total decomposição do composto inicial.

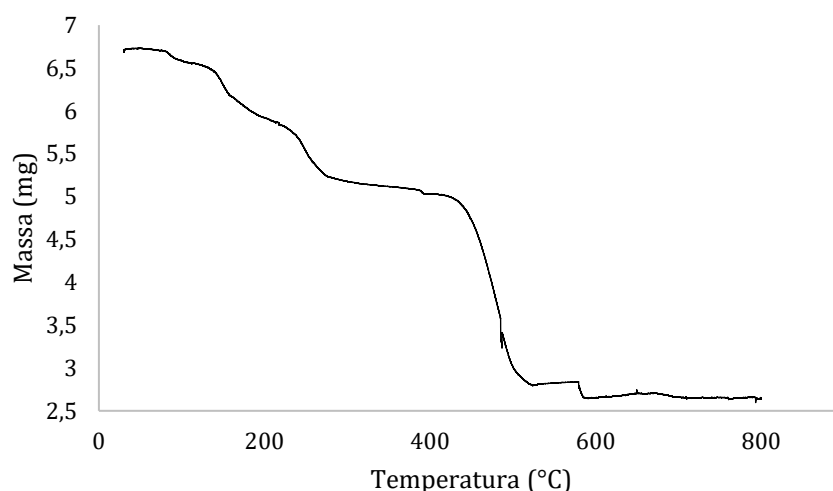


Figura 3.11. Análise Termogravimétrica do MOF conhecido, MOF-5.

A análise TGA obtido na Figura 3.10 é consistente com os resultados da literatura, levando assim a afirmar que o composto sintetizado é efetivamente o MOF-5.⁵⁸

3.3. Caracterização de novos MOFs

Uma vez que os novos MOFs apresentam estruturas desconhecidas, torna-se importante proceder à sua caracterização com a intenção de determinar a sua estrutura, porosidade, resistência térmica, entre outras características. Visto apresentarem estrutura cristalina, a primeira etapa de caracterização de um novo MOF é realizar a sua difração de raio-X com o intuito de determinar a sua estrutura cristalina. Para complementar a caracterização foram utilizadas outras técnicas de caracterização comparativamente aos MOFs conhecidos, nomeadamente a análise B.E.T., TGA ou FTIR-ATR, entre outras.

3.3.1. Difração de Raio-X

A reação entre Br-L e Cl-L, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 4,4'-Bipy em condições hidrotérmicas resulta na formação de duas estruturas tridimensionais, dois novos MOFs, formulados da seguinte forma:

- ❖ $\text{MOF}_{\text{IP-Br}} - [\text{Cd}_2(\text{Br-L})_2(4,4'\text{-Bipy})_2]_n \cdot 2n(\text{DMF})$
- ❖ $\text{MOF}_{\text{IP-Cl}} - [\text{Cd}_2(\text{Cl-L})_2(4,4'\text{-Bipy})_2]_n \cdot 3n(\text{DMF})$

Estas estruturas foram caracterizadas numa primeira fase por Difração de Raio-X (*Single Crystal X-Ray Diffraction*) que revelou que quer o $\text{MOF}_{\text{IP-Br}}$ quer $\text{MOF}_{\text{IP-Cl}}$ foram cristalizadas no grupo espacial triclinico P-1 e que a unidade assimétrica contém dois iões Cd^{2+} , dois ligandos Br-L e Cl-L desprotonados, respetivamente, duas moléculas de Bipyridina e três (no

caso do MOF_{IP-Cl}) e duas (no caso do MOF_{IP-Br}) moléculas de DMF não coordenadas. Na figura seguinte encontra-se a representação das estruturas obtidas por difração de Raio-X para os dois MOFs em estudo:

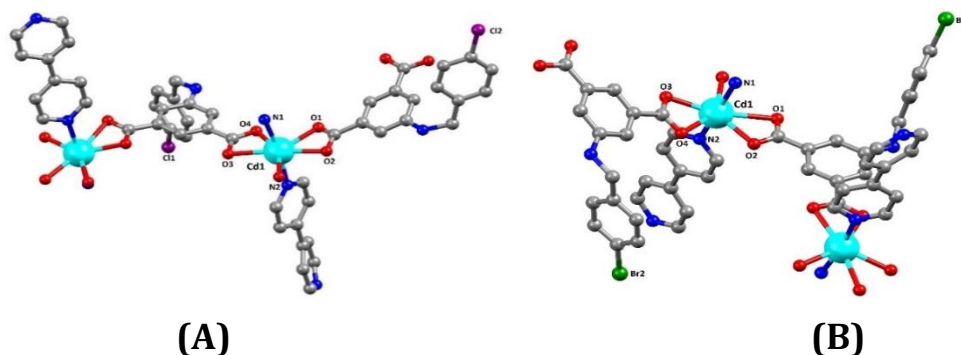


Figura 3.12. Estrutura assimétrica dos novos MOFs determinada por difração de Raio-X. (A) – MOF_{IP-Cl}; (B) – MOF_{IP-Br}.

Ambos os MOFs apresentam estrutura tridimensional com unidade binuclear $[Cd_2(COO)_4]$ que atua como um bloco de construção secundária.

Cada centro de Cd(II) apresenta uma geometria coordenada de sete ligações onde as posições equatoriais são ocupadas por cinco átomos de oxigênio carboxilato de quatro unidades Br-L ou Cl-L. Estas são vizinhas de forma quelante e ponte-quelante e as duas posições axiais restantes são ocupadas por dois 4,4'-Bipy. Os oxigênios carboxilato estão ocupados nas posições equatoriais e as moléculas de 4,4'-Bipy são coordenadas via posições axiais. Cada ligando Br-L ou Cl-L é coordenado para três centros de simetria equivalentes a Cd(II). Além disso, na unidade binuclear $[Cd_2(COO)_4]$ a distância entre dois centros de Cd(II) é de 3,963 a 4,023 Å. Estas unidades binucleares estão ligadas pelos ligandos Cl-L²⁻ ou Br-L²⁻ para formar uma estrutura de camada bidimensional, que se ligam mais fortemente pela presença de 4,4'-Bipy, formando um quadro 3D (Figura 3.13). A análise estrutural também revela que os grupos N-H dos MOFs MOF_{IP-Br} e MOF_{IP-Cl} têm interações com o oxigênio das moléculas não coordenadas de DMF.

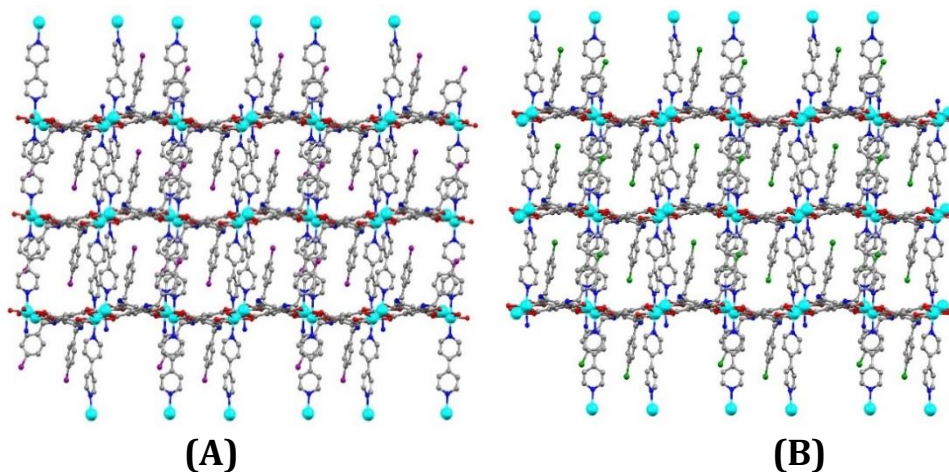


Figura 3.13. Estrutura tridimensional dos novos MOFs. (A) – MOF_{IP-Cl}; (B) – MOF_{IP-Br}.

3.3.2. B.E.T.

A análise B.E.T. foi realizada com duas moléculas de gás com tamanhos distintos de modo a analisar a porosidade dos MOFs e determinar a área superficial específica. Os gases utilizados foram N_2 e CO_2 e, tratando-se de gases com tamanho diferentes espera-se consequentemente comportamentos diferentes em termos de adsorção dos materiais a analisar. Para todos os ensaios, as análises com N_2 foram realizadas a 77 K e com CO_2 foram realizadas a 273 K. Sabendo à partida que o CO_2 se difunde com maior facilidade e rapidez em poros de menor dimensão em comparação com o N_2 , espera-se que o resultado de área superficial específica obtidos na presença de CO_2 sejam consideravelmente superiores (áreas de valor mais elevado) em relação aos resultados obtidos com N_2 , uma vez que este último não consegue atingir o mesmo volume de poro que o CO_2 .

Na seguinte figura encontra-se os resultados da análise B.E.T. realizada para o MOF_{IP-Cl} a ambos os gases em estudo e verifica-se que apresentam a mesma resposta em termos de adsorção gasosa ao longo da pressão. Para a adsorção do MOF_{IP-Cl} pelo N_2 o valor de área superficial específica obtido foi de $7,5355 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto para a adsorção com CO_2 obteve-se um resultado de $313,323 \text{ m}^2/\text{g}$.

Pela análise da figura anterior e relacionando com a Figura 3.3, nota-se que quer para N_2 quer para CO_2 , a isotérmica de Langmuir obtida para o novo MOF, MOF_{IP-Cl} , é do tipo I. Neste tipo de isotérmicas a adsorção ocorre apenas na superfície do composto ou ainda em algumas camadas inferiores. Assim, assume-se que se trata de um composto microporoso, isto é, o tamanho dos poros é ligeiramente superior ao tamanho das partículas dos gases em estudo uma vez que as partículas gasosas conseguiram ser adsorvidas.

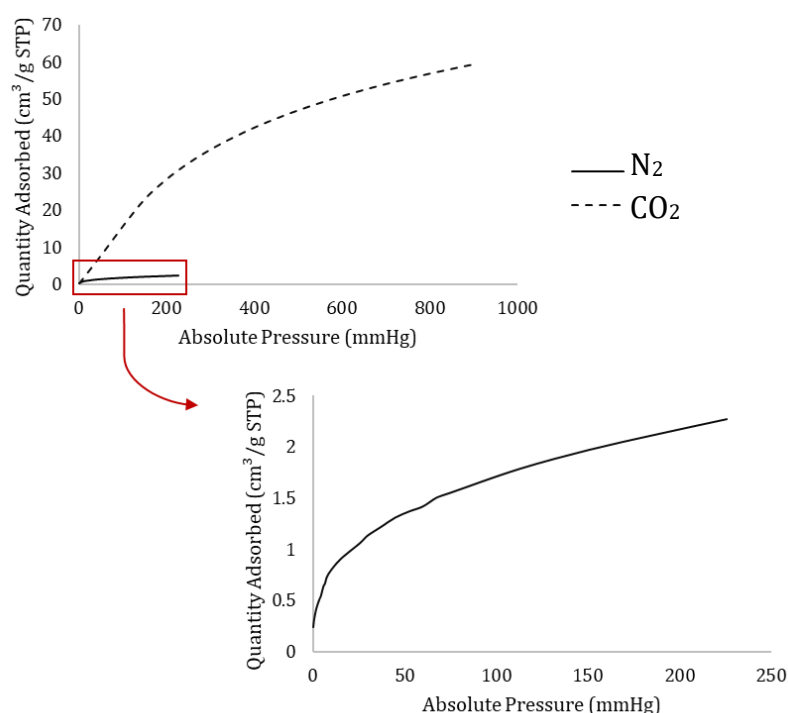


Figura 3.14. Isotérmicas obtidas para o MOF_{IP-Cl} pela análise B.E.T.

Na figura seguinte encontram-se os resultados da adsorção por análise B.E.T. do MOF_{IP-Br} no qual se verificam comportamentos distintos na presença de cada um dos gases estudados. Assim, a isotérmica de Langmuir para a adsorção de MOF_{IP-Br} pelo N₂ é do tipo I, obtendo um valor de área superficial específica de 3,1687 m²/g. No caso do CO₂ a isotérmica de Langmuir obtida é do tipo II com uma área superficial específica de 270,8498 m²/g. Uma rápida avaliação dos resultados apresentados na Figura 3.15 leva a afirmar que ambos os compostos são microporosos, mas que MOF_{IP-Br} apresenta, de um modo geral, uma média de dimensão de poro superior a MOF_{IP-Cl}, uma vez que MOF_{IP-Cl} não é capaz de adsorver com tanta facilidade o N₂ em relação ao MOF_{IP-Br}.

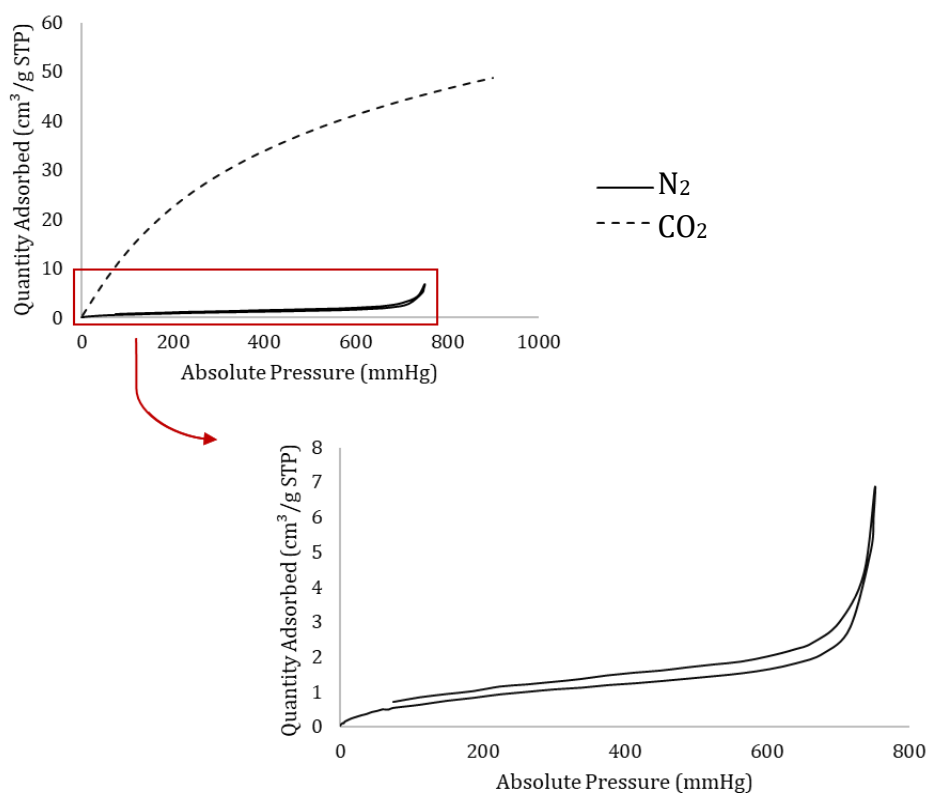


Figura 3.15. Isotérmicas obtidas para MOF_{IP-Br} pela análise B.E.T.

Na figura seguinte encontra-se uma representação gráfica para melhor compreender a diferença dos resultados obtidos para cada um dos novos MOFs e para cada um dos gases absorvidos. Uma rápida análise demonstra que se trata de compostos de porosidades distintas uma vez que a tendência do MOF_{IP-Br} apresenta resultados distintos na adsorção de N₂ e CO₂. Uma vez que o MOF_{IP-Cl} requer um menor gradiente de pressão para a adsorção do N₂ em relação ao MOF_{IP-Br} para o mesmo gás, estes resultados comprovam que de facto MOF_{IP-Cl} apresenta dimensão de poro inferior a MOF_{IP-Br} e consequentemente maior área superficial específica.

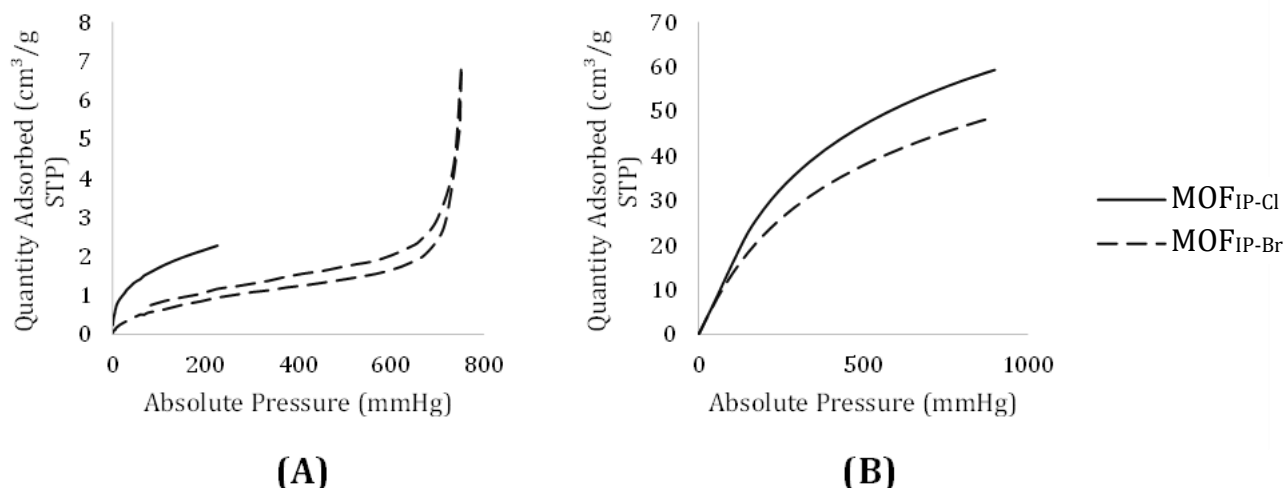


Figura 3.16. Comparação dos resultados obtidas para os MOFs IP-Cl e IP-Br (A) - N₂; (B) - CO₂

3.3.3. TGA

A análise termogravimétrica foi realizada com o intuito da determinação da estabilidade térmica dos novos MOFs numa gama de temperaturas de 20 a 800 °C. Pela análise da Figura 3.17 consegue-se distinguir quatro gamas de temperaturas nas quais houve decomposição quer do MOF_{IP-Cl} quer do MOF_{IP-Br}. Numa primeira gama de temperaturas, ambos os novos MOFs apresentam decréscimo de massa (cerca de 8,5% quer para o MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}) de 140 a 205 °C que representa a libertação de água da estrutura; na gama dos 305 aos 350 °C encontra-se a libertação da molécula de DMF com um decréscimo de massa na ordem dos 23%; na gama dos 360 aos 415 °C ocorre uma diminuição de massa na ordem dos 40% que pode representar a libertação do ligando (Br-L ou Cl-L, dependendo do MOF) e da 4,4'-Bipy; por fim, na gama dos 420 aos 630 °C ocorre a maior quebra de massa total da estrutura na ordem dos 52% e representa a libertação do NO, NO₂ e O₂ que provém do metal, Cd(NO₃)₂·4H₂O.⁶⁰

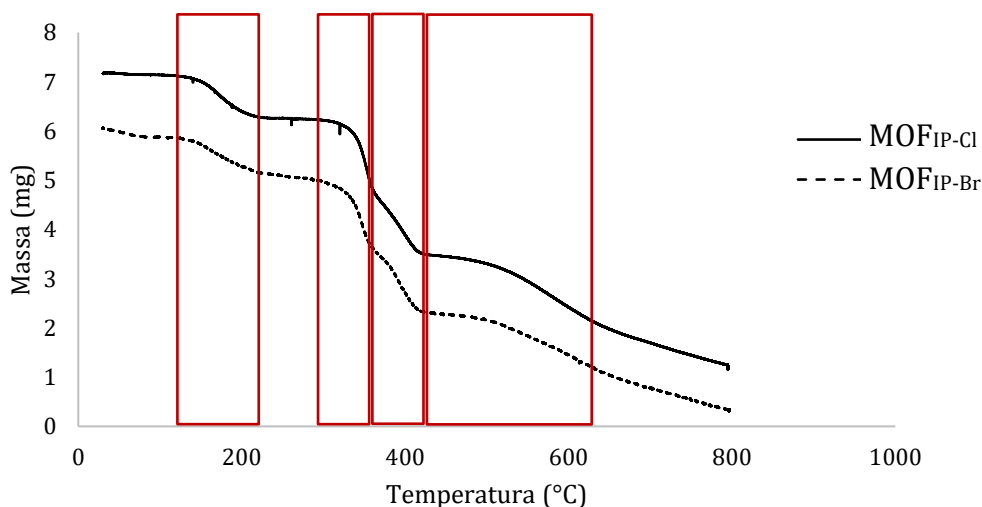


Figura 3.17. Resultados de TGA obtidos para os novos MOFs, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}.

3.3.4. FTIR-ATR

De acordo com a Figura 3.18 nota-se uma semelhança de espectros de FTIR-ATR obtidos para os novos MOFs IP-Cl e IP-Br, comprovando os resultados obtidos devido à síntese evidenciada na Tabela 2.1. Todas as análises a gama de varredura foi entre 200 e 4200 cm^{-1} , tornando-se assim possível identificar algumas das bandas características e esperadas após a análise de Difração de Raio-X, como é exemplo na ordem dos 2000 cm^{-1} a banda correspondente à banda aromática; na ordem dos 1680 cm^{-1} encontra-se uma banda de intensidade forte que corresponde à ligação C=O; na ordem dos 1600 cm^{-1} encontra-se uma banda de menor intensidade que corresponde à ligação C=C dos carbonos aromáticos. Assim, o FTIR-ATR aparece como uma análise mais abrangente em comparação com a difração de raio-X, servindo de ponto de partida para a determinação de novas estruturas ou desenvolvimentos de análogos a partir destas.⁶¹

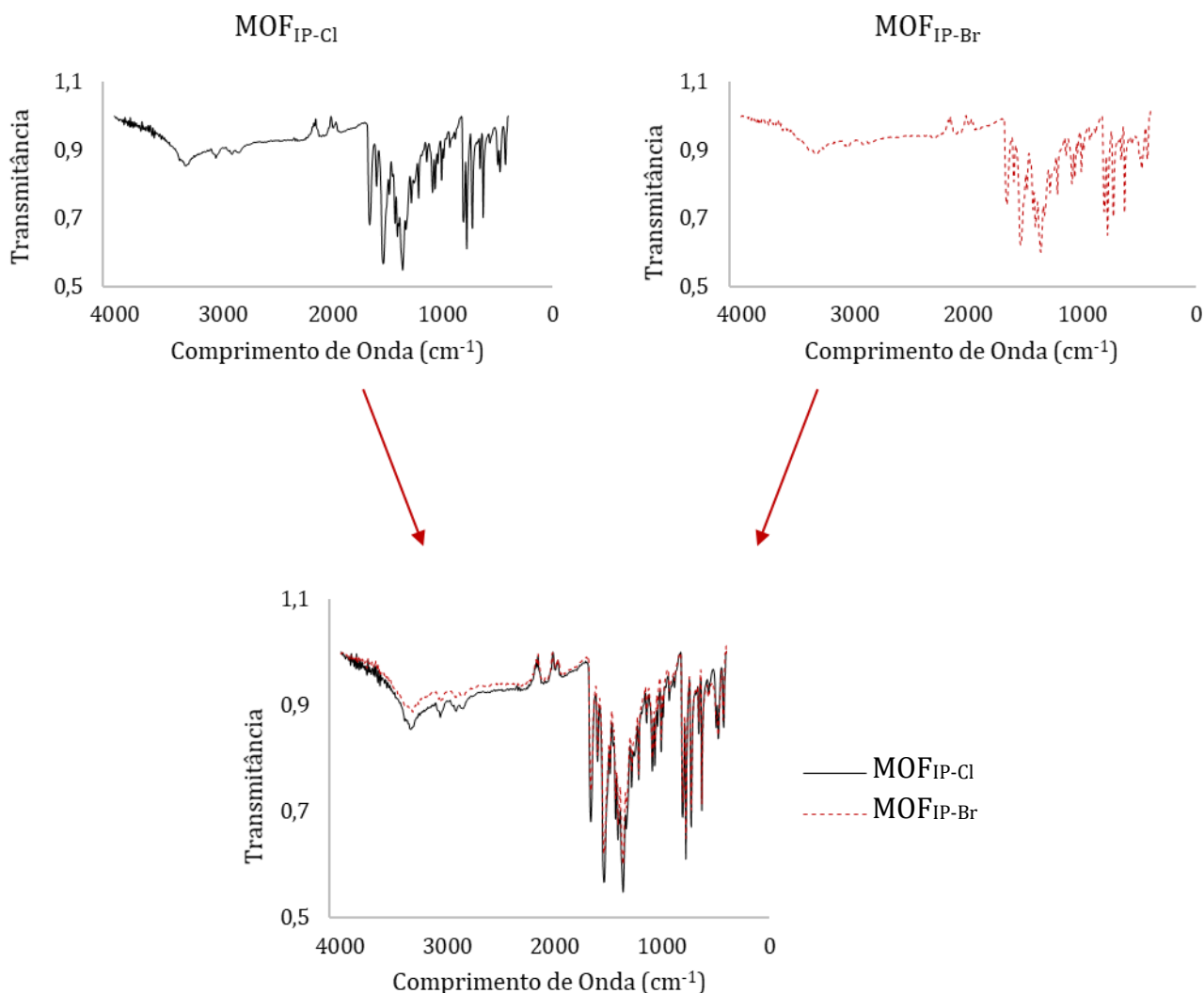


Figura 3.18. Resultados de FTIR obtidos para os novos MOFs, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}.

3.4. Caracterização de Novos COFs

À semelhança dos MOFs, os COFs foram submetidos a diversos métodos de caracterização a partir dos quais passa a ser possível determinar a sua composição e estrutura. Uma vez que não se trata de compostos cristalinos como os MOFs, não foi necessário um tratamento exaustivo por difração de raio-X. Assim, técnicas como B.E.T., TGA, FTIR-ATR e SEM foram estudadas para os quatro COFs sintetizados.

3.4.1. B.E.T.

Para a análise B.E.T. dos novos COFs foram mantidas as mesmas condições de operação de 3.3.2., ou seja, N₂ a 77K e CO₂ a 273K. Tratando-se de compostos desconhecidos, sabe-se à partida que não existe informação à cerca da porosidade destes COFs. Os COFs e MOFs são entre si compostos de naturezas distintas, logo, os resultados obtidos para cada um deles não podem ser comparados entre si.

Começando pela análise do COF-1, na Figura 3.19 verifica-se que este apresenta comportamentos distintos na presença de cada um dos gases estudados. Assim, a isotérmica de Langmuir para a adsorção de COF-1 pelo N₂ é do tipo II, obtendo um valor de área superficial específica de 78,0079 m²/g. No caso do CO₂ a isotérmica de Langmuir obtida é do tipo I com uma área superficial específica de 288,3013 m²/g (Figura 3.19).

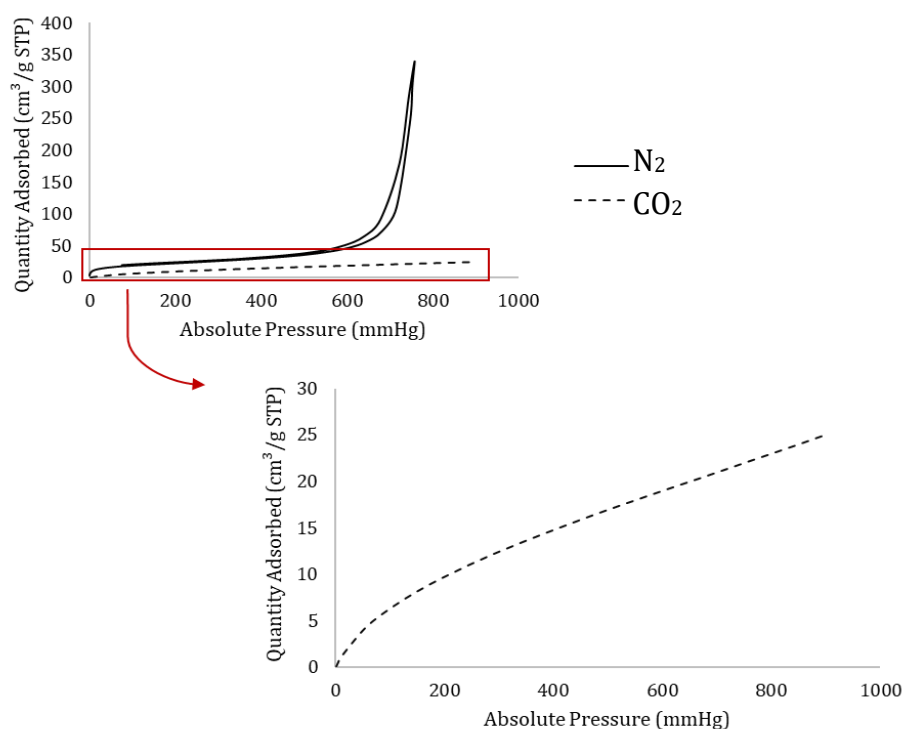


Figura 3.19. Isotérmicas obtidas para o COF-1 pela análise B.E.T.

Os resultados obtidos para as isotérmicas de Langmuir para o COF-2 são em si bastante semelhantes ao observado para o COF-1, sendo que a adsorção obtida para o gás N₂ é do tipo II, obtendo um valor de área superficial específica de 15,6725 m²/g. No caso do CO₂ a isotérmica de Langmuir obtida é do tipo I com uma área superficial específica de 160,0432 m²/g (Figura 3.20).

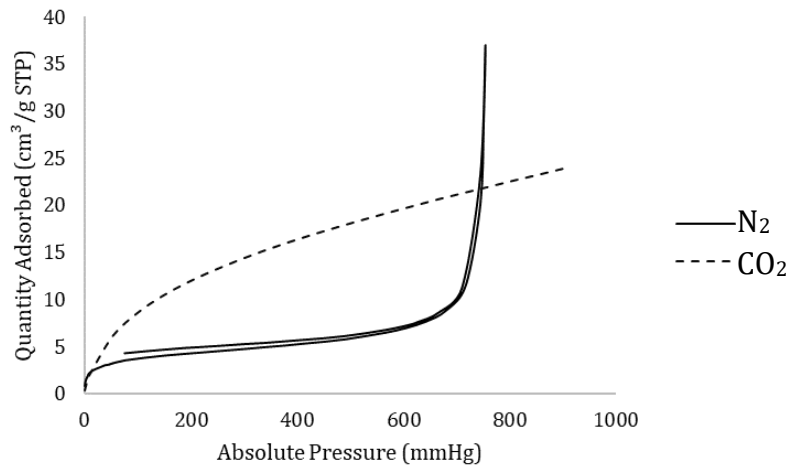


Figura 3.20. Isotérmicas obtidas para o COF-2 pela análise B.E.T.

Na figura seguinte encontram-se os resultados das isotérmicas de Langmuir obtidas para o COF-3 onde os resultados de adsorção para N₂ são do tipo II, obtendo um valor de área superficial específica de 32,5274 m²/g. No caso do CO₂ a isotérmica de Langmuir obtida é do tipo I com uma área superficial específica de 164,0802 m²/g (Figura 3.21).

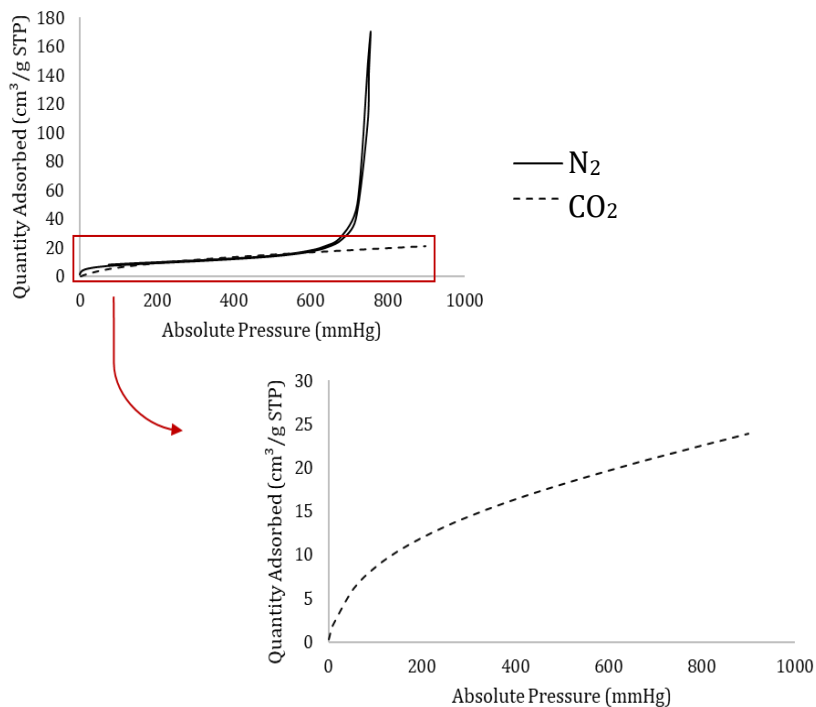


Figura 3.21. Isotérmicas obtidas para o COF-3 pela análise B.E.T.

Por último, encontram-se os resultados obtidos para a adsorção do COF-4 onde os resultados das isotérmicas de Langmuir obtidas para N₂ são do tipo II, obtendo um valor de área superficial específica de 38,5128 m²/g. No caso do CO₂ a isotérmica de Langmuir obtida é do tipo I com uma área superficial específica de 190,0912 m²/g (Figura 3.22).

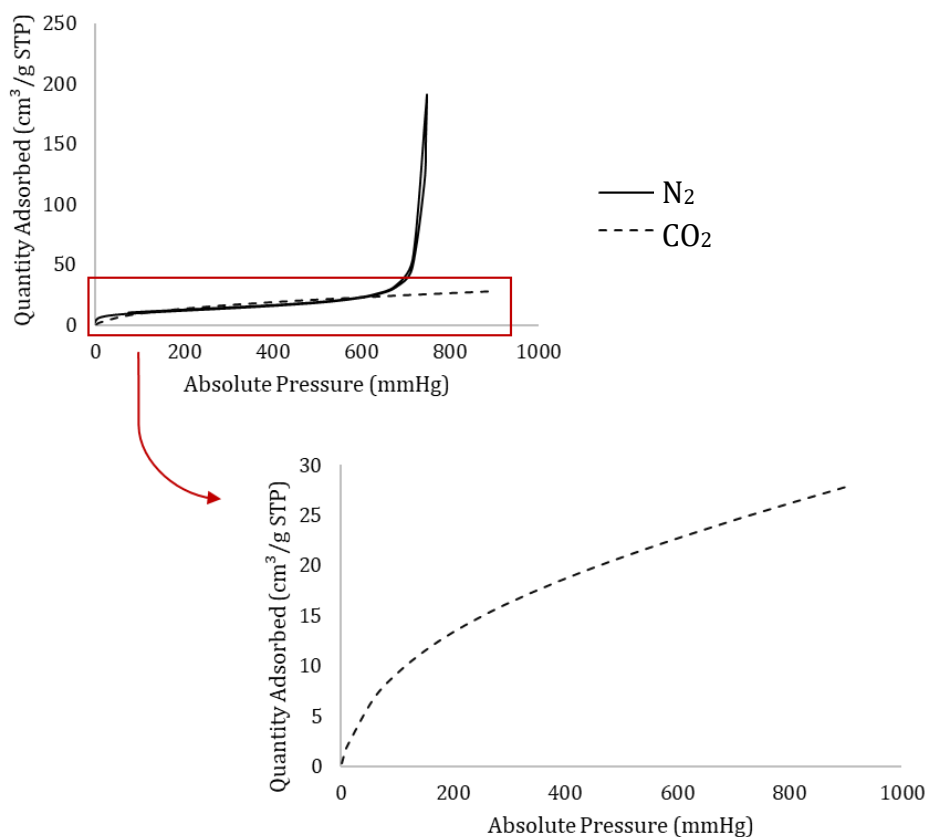


Figura 3.22. Isotérmicas obtidas para o COF-4 pela análise B.E.T.

De um modo geral verifica-se que todos os COFs apresentam o mesmo comportamento em termo de isotérmicas, isto é, para N₂ todos os COFs apresentam isotérmicas de Langmuir do tipo II e para o CO₂ apresentam isotérmicas de Langmuir do tipo I. Assim, a porosidade dos COFs encontra-se do mesmo tipo enquanto as áreas superficiais específicas aparecem em ordens de grandeza distintas. Na figura seguinte encontra-se um gráfico para melhor compreensão dos resultados obtidos para cada uma das áreas superficiais específicas:

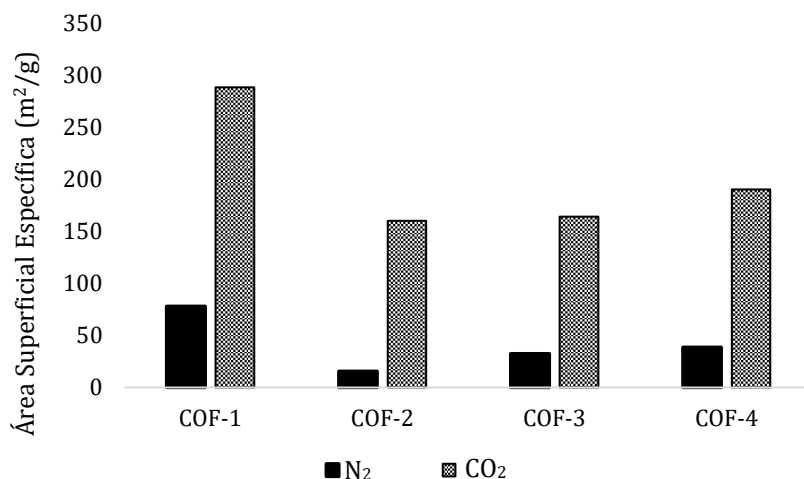


Figura 3.23. Área Superficial Específica de cada COF para N₂ e CO₂.

3.4.2. TGA

Pela análise da Figura 3.24 verifica-se que COF-3 e COF-4 apresentam uma estabilidade térmica constante com o aumento da temperatura (verificam-se decréscimos acentuados de massa que correspondem a erros de leitura do equipamento). Deste modo, conclui-se que a estrutura aromática começou a carbonizar e cerca de 60% da sua massa inicial apresenta-se termicamente estável a 800 °C. Pela análise da decomposição térmica do COF-2, verifica-se um grande decréscimo de massa (cerca de 17% da massa inicial) até cerca de 100 °C que corresponde à libertação de moléculas de solvente. Em relação ao COF-1 nota-se que a principal etapa de decomposição ocorreu durante a degradação térmica até cerca de 300 °C, seguido de perda de peso devido à quebra da estrutura, que se observa na ordem dos 550 °C. Após esta gama de temperaturas a variação de massa torna-se aproximadamente constante, mostrando que já pouco composto existe para sofrer degradação por ação da temperatura.⁶²

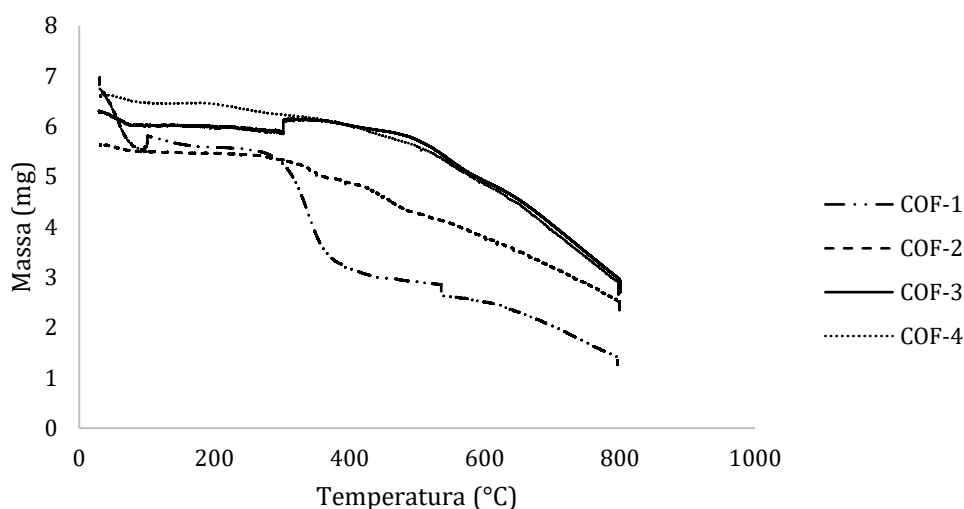


Figura 3.24. Resultados obtidos pela análise TGA dos novos COFs, COF-1 – COF-4.

3.4.3. FTIR-ATR

Uma vez que a análise elementar dos novos COFs não foi realizada do mesmo modo que Caracterização de novos MOFs, a avaliação dos seus espectros de FTIR-ATR não terá a mesma intensidade de análise comparado com os MOFs. Deste modo, torna-se possível enumerar e evidenciar bandas que façam sentido dado os materiais de partida de cada um dos compostos. Todas as análises a gama de varredura foi entre 200 e 4200 cm^{-1} e, pela análise da Figura 3.25 e Figura 3.26 observa-se a banda característica de compostos aromáticos na ordem dos 2000 – 2200 cm^{-1} ; na ordem dos 1490 cm^{-1} é possível observar uma banda forte e intensa que representa uma ligação C=C.⁶³

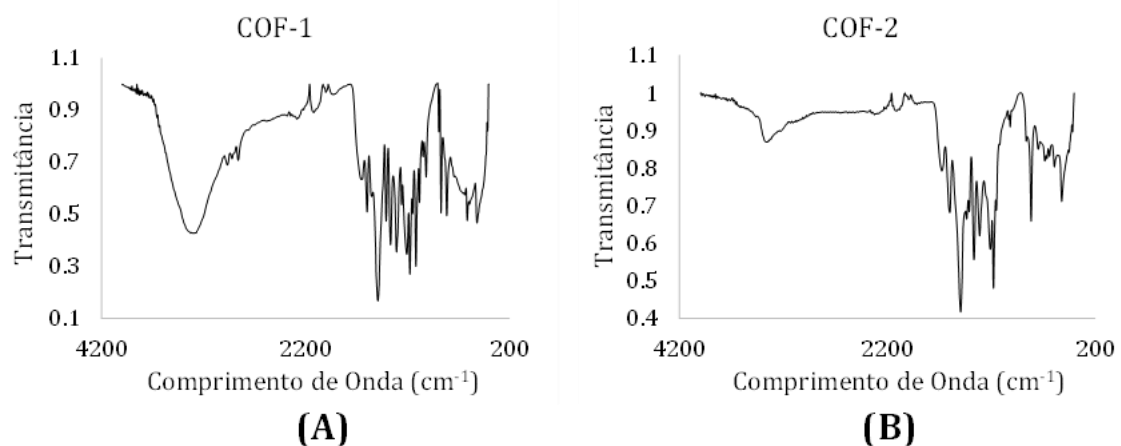


Figura 3.25. Resultados de FTIR obtidos para os COFs, (A) - COF-1 e (B) - COF-2.

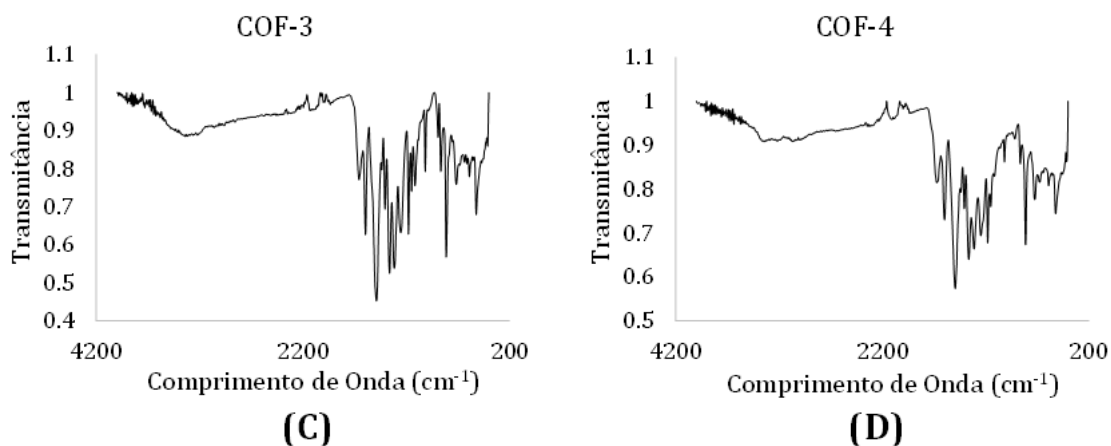


Figura 3.26. Resultados de FTIR obtidos para os COFs, (C) - COF-3 e (D) COF-4.

3.4.4. Análise SEM

As morfologias de superfície dos COFs sintetizados foram examinadas através de análise SEM. Nas figuras seguintes encontra-se a representação fotográfica obtida para o COF-1, COF-2, COF-3 e COF-4, respetivamente. Pela sua análise identifica-se uma diferença nas estruturas finais obtidas para os COFs derivados dos materiais de partida, neste caso -NCO (COF-1 e COF-2) e para os derivados de -COCl (COF-3 e COF-4). Assim, as grandes diferenças evidenciadas são no formato da sua estrutura uma vez que o COF-1 e COF-2 apresentam estruturas filamentosas em comparação com COF-3 e COF-4, que apresentam estruturas esféricas. Em relação à dimensão da partícula, nem todas apresentam dimensões da mesma ordem de grandeza uma vez que as partículas do COF-1 e COF-2 são da ordem dos micrómetros e as partículas do COF-3 e COF-4 são da ordem dos nanómetros.

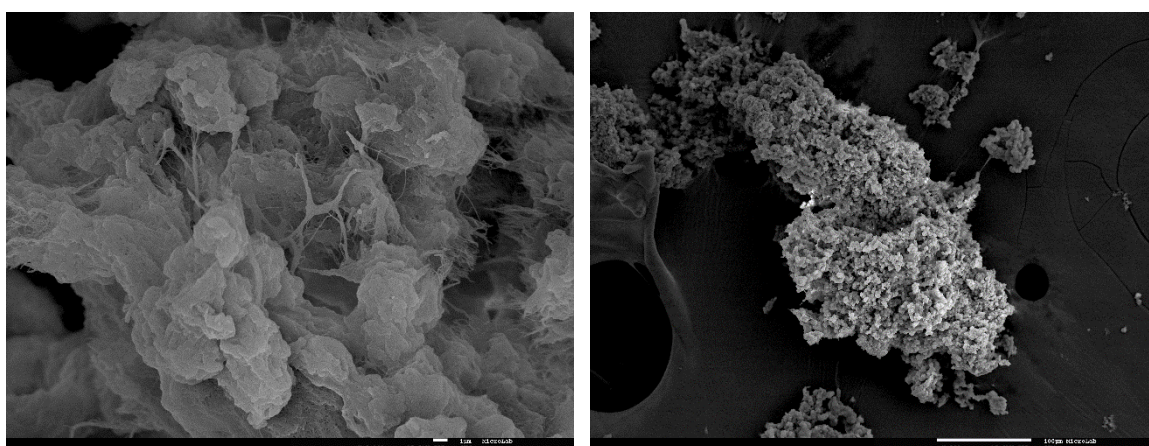


Figura 3.28. Análise SEM obtida para o COF-1.

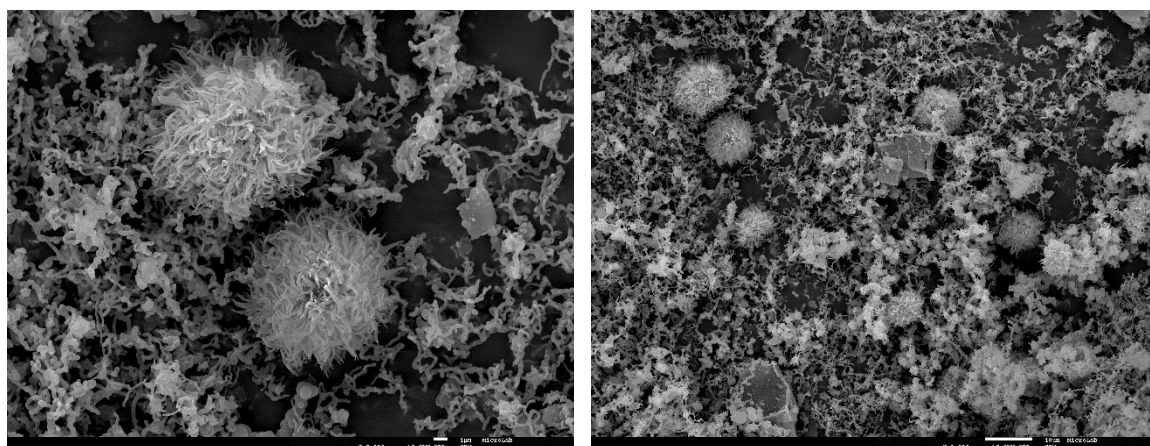


Figura 3.27. Análise SEM obtida para o COF-2.

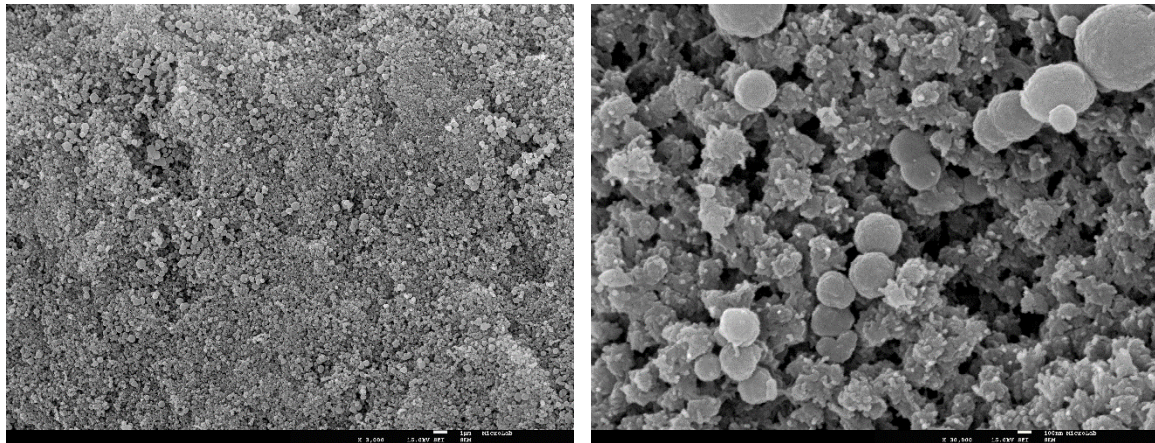


Figura 3.29. Análise SEM obtida para o COF-3.

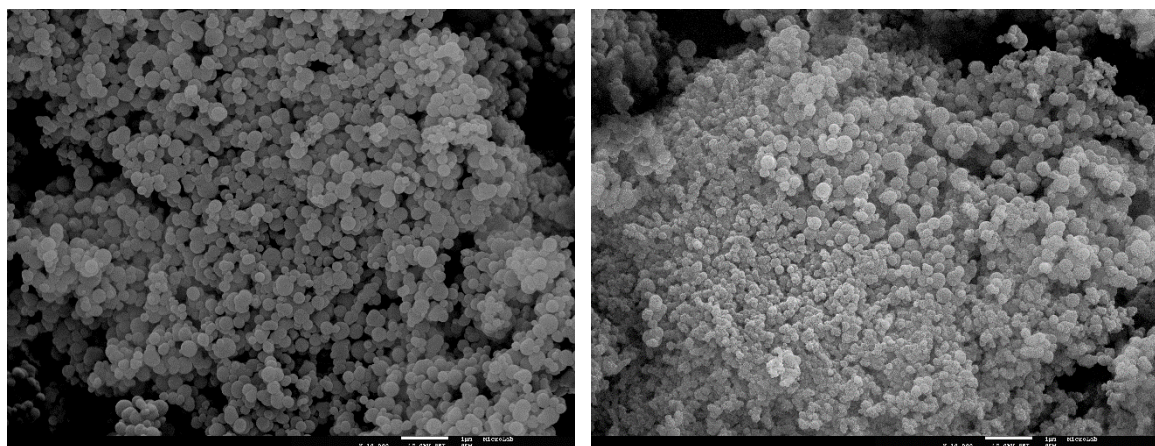


Figura 3.30. Análise SEM obtida para o COF-4.

3.5. Caracterização estrutural de membranas de acetato de celulose

Sabendo que as membranas de acetato de celulose produzidas são assimétricas, torna-se importante confirmar esta assimetria utilizando análise SEM a cada uma das membranas preparadas, assim como a determinação do teor de água no seu interior com o intuito de determinação extrapolada da sua porosidade (determinação da percentagem de água presente no interior da membrana em comparação com a sua massa total). A análise SEM é um dos métodos de caracterização de membranas de acetato de celulose pois a partir desta análise torna-se possível observar a sua porosidade e cada uma das suas camadas. É ainda possível determinar a presença ou ausência dos MOFs que foram adicionadas aquando da preparação da solução polimérica que dá origem às membranas, assim como imperfeições na sua estrutura (como bolhas de ar, *fingertips*, entre outros).

3.5.1. Análise SEM

As imagens SEM recolhidas para as três membranas estudadas na instalação de ultrafiltração encontram-se na Figura 3.29, onde se verifica a camada ativa, camada porosa e a *cross-section* de cada membrana. No Anexo IV é possível observar as imagens SEM das outras membranas estudadas, CA/HKUST-1_{0,2}, CA/MOF-5_{0,1}, CA/MOF-5_{0,2}, CA/HKUST-1 Act_{0,1} e CA/HKUST-1 Act_{0,2}.

Pela análise das imagens seguintes torna-se possível comprovar a estrutura assimétrica de cada membrana, comparando as diferenças observadas na camada ativa (Figura 3.29. (A), (D), (G) e (J)) e na camada porosa (Figura 3.29. (B), (E), (H) e (K)). Na Figura 3.29. (C), (F), (I) e (L) encontra-se a *cross-section* de cada membrana, que comprova esta diferença entre a camada ativa e porosa, verificando que a camada ativa é mais densa que a camada porosa, sendo também mais lisa e com poros menores em comparação com a camada porosa que apresenta uma estrutura mais esponjosa. Na Figura 3.21 (L) observam-se *fangertips*, isto é, células de intrusão que resultam de instabilidades hidrodinâmicas relacionadas com alterações na tensão superficial das membranas, na sua viscosidade, ou pela rápida precipitação da solução polimérica (precipitam mais rapidamente que a camada porosa, a camada mais esponjosa). Pela análise da revisão bibliográfica sabe-se que a obtenção destes *fangertips* pode ocorrer de forma natural pois são derivados do tempo que cada membrana requer para precipitar, sendo que só se sabe da existência destes aquando da sua caracterização ou por apresentar resultados de rejeição aos sais menores em comparação com outras membranas da mesma natureza. Como regra geral, espera-se que membranas que precisem de mais de 1 ou 2 minutos para precipitar não apresentem *fangertips* mas sim uma estrutura concisa e esponjosa, enquanto membranas que requerem menos de 10 segundos para precipitar tendem a apresentar *fangertips* na sua estrutura.^{64,65}

Na figura seguinte encontram-se os resultados das imagens SEM obtidas para as quatro membranas em estudo na instalação de ultrafiltração:

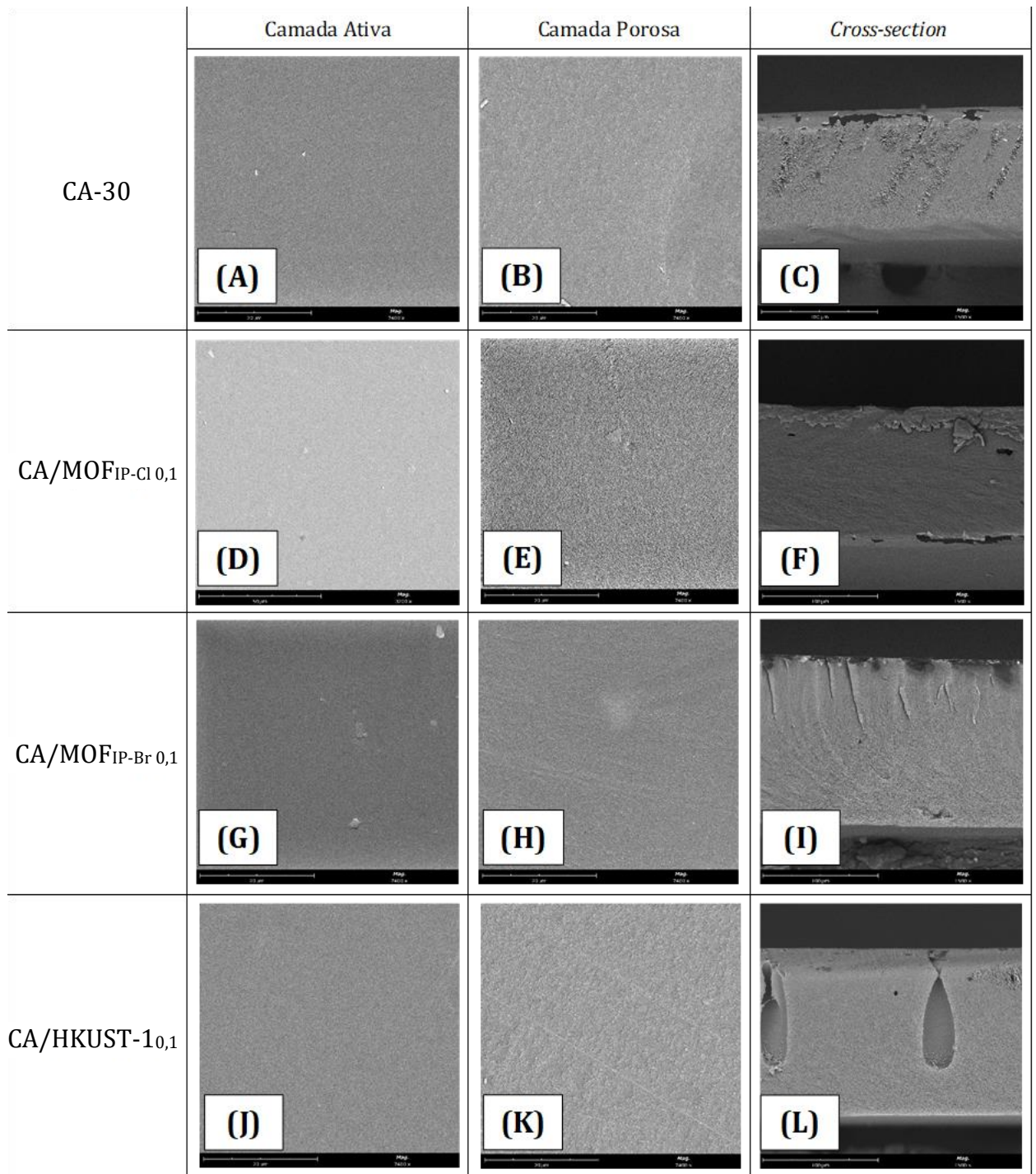


Figura 3.29. Imagens SEM das Membranas de Acetato de Celulose. CA-30: (A) – Camada Ativa; (B) – Camada Porosa; (C) – *Cross-Section*. CA/MOF_{IP-Cl} 0,1: (D) – Camada Ativa; (E) – Camada Porosa; (F) – *Cross-Section*. CA/MOF_{IP-Br} 0,1: (G) – Camada Ativa; (H) – Camada Porosa; (I) – *Cross-Section*. CA/HKUST-10,1: (J) – Camada Ativa; (K) – Camada Porosa; (L) – *Cross-Section*.

3.5.2. Avaliação da Porosidade

Com o objetivo de avaliar de forma extrapolada a porosidades das membranas, foi realizado um estudo à quantidade de água que cada membrana continha no seu interior logo após a sua preparação. Assim, com um papel suave absorveu-se toda a água da superfície da membrana com um papel suave para não a danificar e pesou-se uma pequena porção de cada membrana. Colocou-se as membranas sobre um vidro de relógio no interior de uma estufa a 50 °C durante um determinado período de tempo até apresentarem peso constante. Desta forma torna-se possível determinar a quantidade de água que cada membrana continha no seu interior até se obter um valor de massa constante ao longo do tempo.⁶⁶

Para as membranas em estudo os resultados obtidos foram:

Tabela 3.1. Percentagem de água evaporada de cada membrana ao longo do tempo em ambiente controlado.

Membrana	$m_{\text{membrana dia 1 (g)}}$	$m_{\text{membrana dia 2 (g)}}$	$m_{\text{membrana dia 3 (g)}}$	% água evaporada
CA/HKUST-1 _{0,1}	0,2183	0,0521	0,0518	76,26%
CA/HKUST-1 _{0,2}	0,2080	0,0521	0,0509	75,53%
CA/HKUST-1 Act _{0,1}	0,1586	0,0377	0,0377	76,23%
CA/HKUST-1 Act _{0,2}	0,1579	0,0409	0,0404	74,41%
CA/MOF _{IP-Cl 0,1}	0,1528	0,0425	0,0435	71,53%
CA/MOF _{IP-Br 0,1}	0,1961	0,0483	0,0478	75,62%
CA-30	0,2246	0,0595	0,0590	73,73%

As membranas CA/MOF-5_{0,1} e CA/MOF-5_{0,2} não foram avaliadas em termos de percentagem de água no seu interior uma vez que na altura deste procedimento as membranas estavam congeladas.

Capítulo 4

Tratamento de Resultados e Discussão

4.1. Ensaio de Adsorção com MOFs.....	68
4.2. Ensaio de Adsorção com COFs.....	69
4.3. Ensaio com Membranas de Acetato de Celulose.....	71

4. Tratamento de Resultados e Discussão

Como referido em 2.3, foram realizados ensaios de adsorção com o objetivo de avaliar a eficiência dos novos compostos porosos sintetizados, assim como dos compostos previamente conhecidos. Estes ensaios foram realizados para cinco poluentes orgânicos distintos como apresentado na Tabela 4.1. Foram ainda realizados em condições controladas como as quantidades usadas quer de MCP ou membrana de acetato de celulose quer de quantidade de corante e condições exteriores, como manter a solução sempre em ambiente escuro e à temperatura ambiente. Trata-se de ensaios com a duração de 15, 30 e 60 minutos no casos dos MPCs e membranas em suspensão ou 20, 45 e 60 minutos no caso da instalação de ultrafiltração, nos quais, ao fim deste período de tempo, foi analisado o UV-Vis da solução e comparado com a solução de corante inicial (tempo 0). De seguida, e através da expressão 1, torna-se possível determinar a percentagem de adsorção obtida por cada composto.

Neste capítulo serão ainda focados todos os resultados obtidos no ensaios de permeação com membranas de acetato de celulose (com e sem MOFs incorporados) assim como o respetivo tratamento dos resultados. Estes ensaios servem de caracterização das membranas de acetato de celulose.

Tabela 4.1. Tabela resumo dos corantes utilizados e respetivas concentrações.

Corante	MM (mg/mmol)	c (M)
MB	319,85	0,001
MV	393,96	0,001
CR	696,67	0,001
Rh B	479,02	0,001
Rh 6G	479,02	0,001

Onde MB corresponde ao *Methylene Blue*, MV ao *Methyl Violet*, CR ao *Congo Red*, Rh B à *Rhodamine B* e Rh 6G à *Rhodamine 6G*.

4.1. Ensaios de Adsorção com MOFs

Na figura seguinte encontra-se um gráfico representativo dos resultados de adsorção obtidos para os quatro MOFs em estudo, evidenciando os poluentes orgânicos que apresentaram melhores resultados de adsorção, isto é, a solução de corante ficou praticamente incolor no final do ensaio experimental.

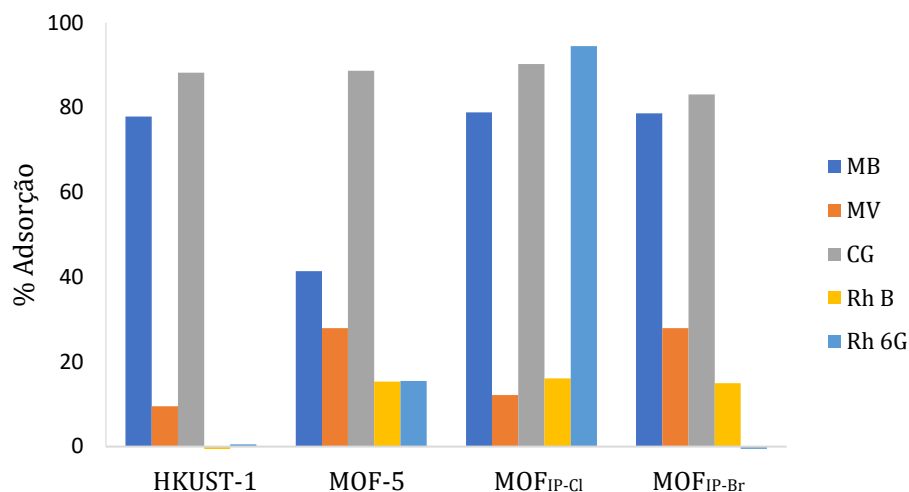


Figura 4.1. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os MOFs HKUST-1, MOF-5, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}.

Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados na figura anterior, a Tabela 4.2 descreve os valores os valores obtidos pela Figura 4.1:

Tabela 4.2. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os MOFs HKUST-1, MOF-5, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}.

MOF	% Adsorção de Corante				
	MB	MV	CR	Rh B	Rh 6G
HKUST-1	77,86	9,56	88,22	0	0,53
MOF-5	41,43	27,98	88,68	15,32	15,46
MOF_{IP-Cl}	78,88	12,18	90,31	16,13	94,48
MOF_{IP-Br}	78,69	27,98	83,10	14,97	0

Pela análise dos resultados obtidos na Figura 4.1 e Tabela 4.2, verifica-se que o corante CR ao fim de uma hora de ensaio é o corante que apresenta resultados mais elevados em termos de adsorção para todos os MOFs estudados, isto é, uma solução de CR na presença de MOFs fica praticamente incolor. Desta forma torna-se possível afirmar que todos os MOFs estudados, quer os conhecidos quer os novos, apresentam afinidade com corantes do tipo Azo. De seguida, o corante MB é o corante que apresenta resultados promissores apesar dos resultados de adsorção obtida para o MOF-5 ser inferior em comparação com os outros MOFs estudados. Assim, em comparação com a afinidade em relação a compostos Azo, os MOFs

estudados também apresentam afinidade com compostos catiónicos. O corante MV apresenta percentagens de adsorção favoráveis, isto é, houve adsorção de corante por parte dos MOFs, mas os seus resultados não são tão vantajosos em comparação com os corantes CR e MB. Este fenómeno pode dever-se à carga do corante, uma vez que o corante MV é um corante aniónico e a resposta dos MOFs a corantes aniónicos pode não ser tão positiva como para corantes catiónicos (o caso do MB). As rodaminas representam os corantes que apresentaram resultados de adsorção menores em MOFs em comparação com os restantes corantes estudados. Ou seja, os MOFs em estudo não têm capacidade de adsorção de compostos do tipo rodaminas à exceção do MOF_{IP-Cl} que apresenta resultados promissores de adsorção de soluções contendo Rh 6G. Este resultado não seria de esperar dada a grande estabilidade da rodamina em meio aquático.

Com o objetivo de simplificação dos resultados apresentados, uma vez que na Figura 4.1 aparecem os resultados de adsorção ao fim de uma hora de ensaios, no Anexo V encontram-se os gráficos correspondentes às adsorções ao fim dos 15 e 30 minutos de ensaio. De um modo geral pode-se afirmar que as degradações, em termos de percentagem, seguem a seguinte linearidade:

$$CR > MB > MV > Rh\ 6G > Rh\ B$$

4.2. Ensaio de Adsorção com COFs

Na figura seguinte encontra-se um gráfico representativo dos resultados de adsorção obtidos para os quatro COFs em estudo, evidenciando os poluentes orgânicos que apresentaram melhores resultados de adsorção, isto é, a solução de corante permaneceu praticamente incolor no final do ensaio experimental.

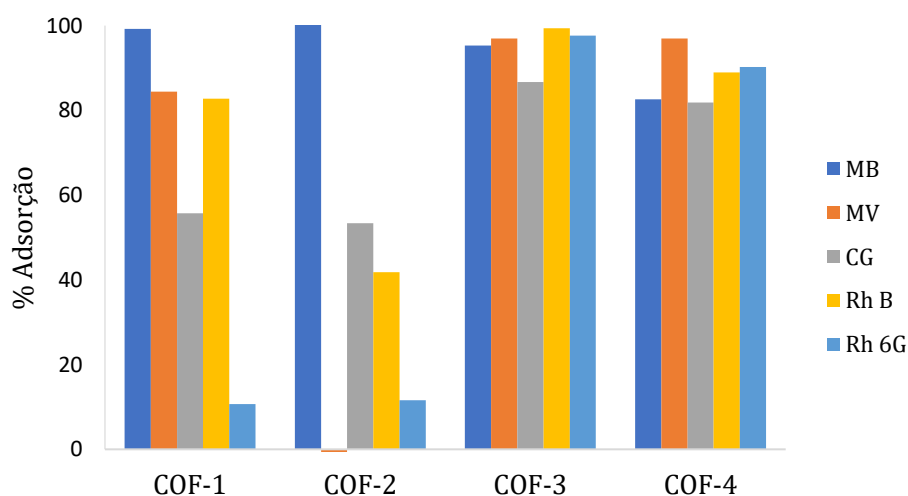


Figura 4.2. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COFs COF-1, COF-2, COF-3 e COF-4.

Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados na figura anterior, a Tabela 4.3 descreve os valores na figura anunciados:

Tabela 4.3. Quadro resumo da percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COF-1, COF-2, COF-3 e COF-4.

COF	% Adsorção de Corante				
	MB	MV	CR	Rh B	Rh 6G
COF-1	99,19	84,42	55,72	82,78	10,68
COF-2	100	0	53,38	41,80	11,55
COF-3	95,28	96,94	86,66	99,35	97,67
COF-4	82,60	96,94	81,82	88,91	90,23

Pela análise da Figura 4.2 e Tabela 4.3, verifica-se que os COFs apresentam melhores e maiores percentagens de adsorção de corante em relação aos resultados obtidos para os MOFs (ver Tabela 4.2). Estas diferenças de resultados derivam resultado da natureza dos compostos uma vez que se trata de compostos de naturezas distintas, pois apesar de se tratar de ambos compostos porosos, as diferenças na sua síntese, configuração e porosidades podem fazer com que os resultados obtidos sejam bastante diferentes e consequentemente as suas aplicações serão distintas.

De um modo geral, todos os COFs estudados apresentam resultados positivos em termos de percentagens de adsorção para adsorção do corante MB o que leva a afirmar que os COFs sintetizados apresentam uma elevada afinidade com compostos catiónicos. Quanto ao corante MV todos os COFs exceto o COF-2 apresentam percentagens de adsorção bastante elevadas. O COF-2 não apresenta resultados de adsorção para o corante do tipo Azo, ou seja, a percentagem obtida foi nula. O corante que apresenta resultados bastantes semelhante ao corante MV é a Rh B. A Rh B apresenta percentagens de adsorção elevadas para todos os COFs estudados enquanto a Rh 6G apresenta resultados superiores para os compostos derivados do ligando -Cl, ou seja, COF-3 e COF-4. À semelhança com a Rh B encontra-se o corante CR, onde os seus resultados são em si bastante parecidos, o que é positivo pois apresenta percentagens de adsorção positivas e elevadas.

Com o objetivo de simplificação dos resultados apresentados, uma vez que na Figura 4.2 aparecem os resultados de adsorção ao fim de uma hora de ensaios, no Anexo VI. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COFs COF-1, COF-2, COF-3, COF-4. (A) – 15 minutos: (B) – 30 minutos. encontram-se os gráficos correspondentes às adsorções ao fim dos 15 e 30 minutos de ensaio. De um modo geral pode-se afirmar que as degradações, em termos de percentagem, seguem a seguinte linearidade:

$$MB > Rh B > MV > CR > Rh 6G$$

4.3. Ensaios com Membranas de Acetato de Celulose

4.3.1. Ensaios de Adsorção com Membranas em Suspensão

Como referido em 2.3.2, as membranas em estudo são CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKSUT-1_{0,1} devido aos resultados de adsorção obtidos nos ensaios com os MOFs em suspensão. Quanto aos ensaios em suspensão com as membranas de acetato de celulose, neste tipo de ensaio será contabilizada a adsorção de corante por parte do acetato de celulose e não em termos de permeação, uma vez que as membranas se encontram em suspensão e não é exercida sobre elas qualquer tipo de gradiente de pressão.

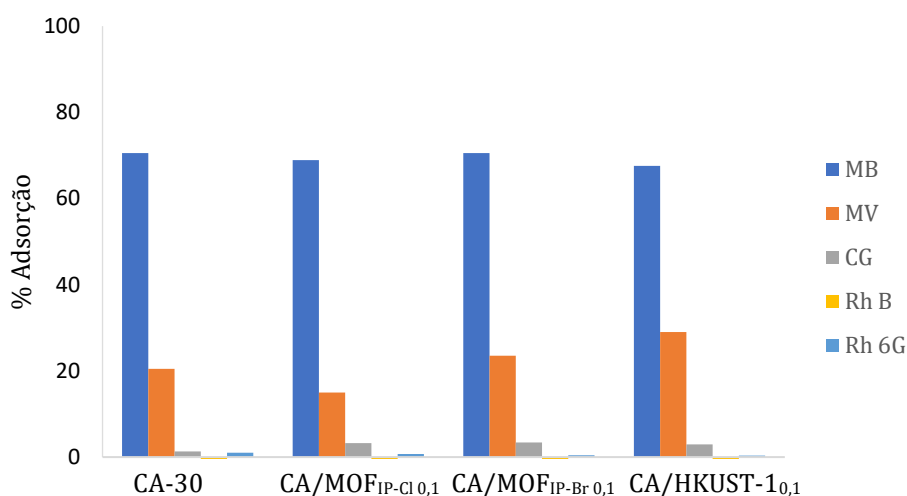


Figura 4.3. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1} em suspensão.

Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados na figura anterior, a Tabela 4.4 descreve os valores na figura anunciados:

Tabela 4.4. Quadro resumo das percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1} em suspensão na solução de corante.

Membrana	% Adsorção de Corante				
	MB	MV	CR	Rh B	Rh 6G
CA-30	70,57	20,50	1,32	0	1,04
CA/MOF _{IP-Cl} 0,1	68,88	14,96	3,26	0	0,70
CA/MOF _{IP-Br} 0,1	70,55	23,50	3,36	0	0,39
CA/HKUST-1 _{0,1}	67,55	29,01	2,93	0	0

Assim verifica-se pela análise da Figura 4.3 que o corante que apresenta maior afinidade com o acetato de celulose é o MB. Tendo em conta a Tabela 4.4 é possível afirmar que no caso dos ensaios em suspensão das membranas de acetato de celulose, a presença de MOFs nada contribui para o aumento da adsorção de corante. De seguida o corante MV é o corante que apresenta resultados favoráveis para a adsorção deste corante por parte das membranas de acetato de celulose. Ainda que menores em relação ao MB, nota-se que o acetato de celulose apresenta maior afinidade com compostos do tipo catiónico, seguido de compostos do tipo aniónico. Em relação a compostos do tipo Azo, como é o caso do corante CR, a adsorção por parte do acetato de celulose é bastante reduzida e praticamente nula. Por fim, o acetato de celulose não apresenta qualquer afinidade com compostos do tipo das fluoronas como é o caso das rodaminas, pois quer para a Rh B como para a Rh 6G, a adsorção obtida foi inexistente.

Com o objetivo de simplificação dos resultados apresentados, uma vez que na Figura 4.3 aparecem os resultados de adsorção ao fim de uma hora de ensaios, no Anexo VII. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOFIP-Cl_{0,1}, CA/MOFIP-Br_{0,1}, CA/HKUST-1 em suspensão. (A) – 15 minutos: (B) – 30 minutos. encontram-se os gráficos correspondentes às adsorções ao fim dos 15 e 30 minutos de ensaio. Assim, afirma-se que em termos de afinidade com o acetato de celulose têm-se:

$$MB > MV > CR > Rh\ 6G > Rh\ B$$

4.3.2. Ensaio de Permeação das Membranas

4.3.2.1. Ensaio de Permeação à Água Pura

Como se viu em 2.4.4., a determinação da permeabilidade hidráulica, L_P , é conseguida através da determinação do fluxo de permeado à água pura da membrana a determinadas pressões de operação. Os ensaios para a determinação da permeabilidade hidráulica foram realizados de 1 a 3 bar com intervalos de 0,5 bar, onde numa primeira fase se determinou o fluxo de permeado à água pura de cada uma das membranas estudadas. Obteve-se o seguinte resultado:

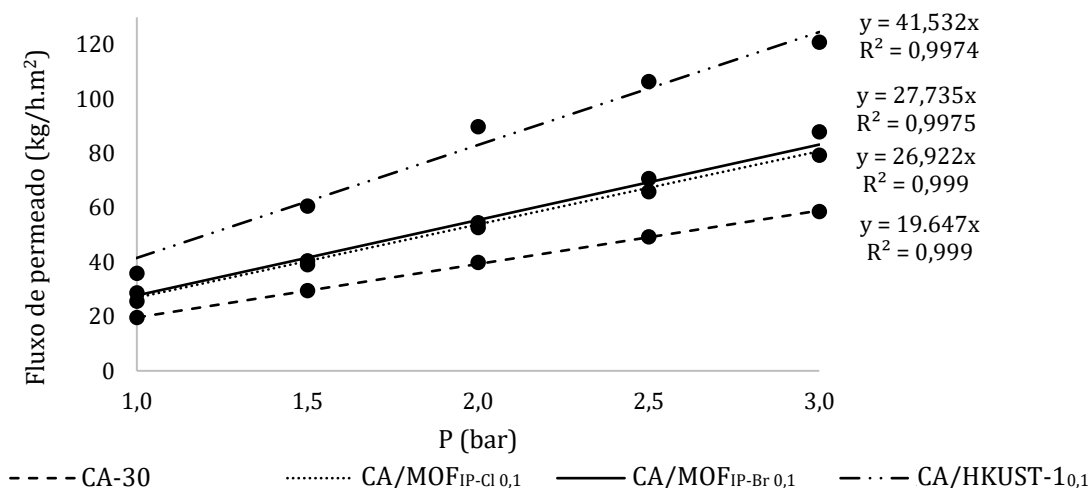


Figura 4.4. Fluxo à água pura em função da pressão transmembrana das membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-10,1.

Como a permeabilidade hidráulica (L_p) é obtida pelo declive da reta de regressão linear obtida entre o fluxo de permeado (J_p) e a pressão de operação (bar), as permeabilidades hidráulicas obtidas para as quatro membranas em estudo encontram-se na Tabela 4.5. Como esperado e pela análise da Figura 4.5, a permeabilidade hidráulica das membranas que contém MOFs é superior à permeabilidade hidráulica da membrana CA-30, uma vez que a adição de MOFs na solução polimérica e posteriormente na formação do filme polimérico não ocorre de forma uniforme (veja-se Figura 3.29) e, na preparação da membrana de acetato de celulose, pode ocorrer aglomeração de composto que levem à formação de caminhos preferenciais, alterando os resultados em comparação com a membrana base, CA-30. Verifica-se ainda um aumento considerável do resultado obtido para a permeabilidade hidráulica da membrana com o MOF HKUST-1 pois, como se viu pela análise SEM (Figura 3.29), esta membrana apresentava *finger tips*, o que poderia provocar aumento no fluxo de permeado com o aumento da pressão e, esse fenómeno foi verificado aquando da determinação da sua permeabilidade hidráulica. As membranas com os novos MOFs, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br} apresentam permeabilidades bastante semelhantes, o que também seria de esperar pois a sua síntese e preparação das membranas foi a mesma.

Tabela 4.5. L_p obtido para cada membrana em kg/h.m².bar.

	Membrana			
	CA-30	CA/MOF _{IP-Cl} 0,1	CA/MOF _{IP-Br} 0,1	CA/HKUST-10,1
L_p (kg/h.m ² .bar)	19,541	27,537	29,090	43,167

Para uma melhor compreensão das permeabilidades hidráulicas obtidas para cada uma das membranas, na figura seguinte encontra-se um esquema resumo:

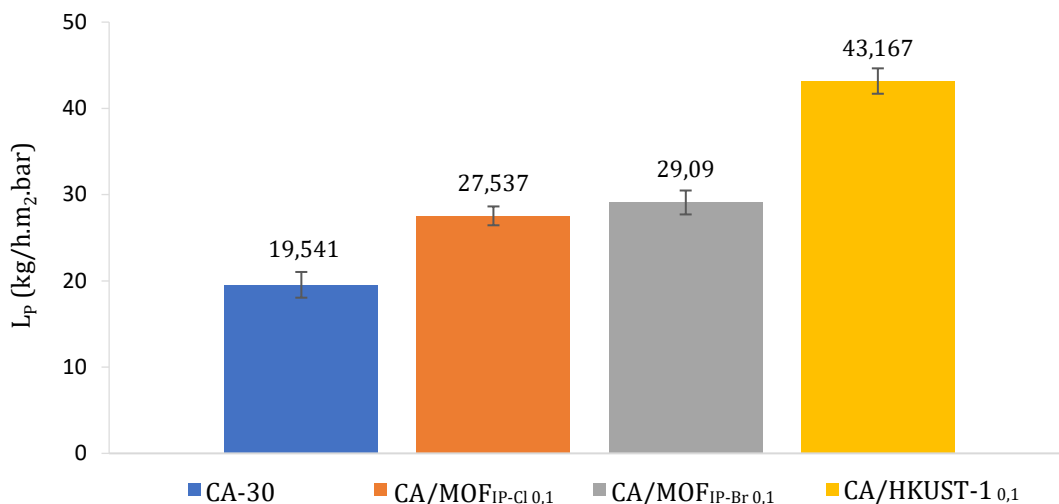


Figura 4.5. Permeabilidade Hidráulica das membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1}. As barras verticais no gráfico representam o desvio padrão.

4.3.2.2. Ensaio de Permeação aos Sais

As membranas estudadas, CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1}, foram caracterizadas em termos de rejeição de sais mono e bivalente, NaCl e Na₂SO₄, respetivamente. De acordo com a equação 5, a rejeição aparente aos sais para cada membrana estudada apresenta-se na Figura 4.6.

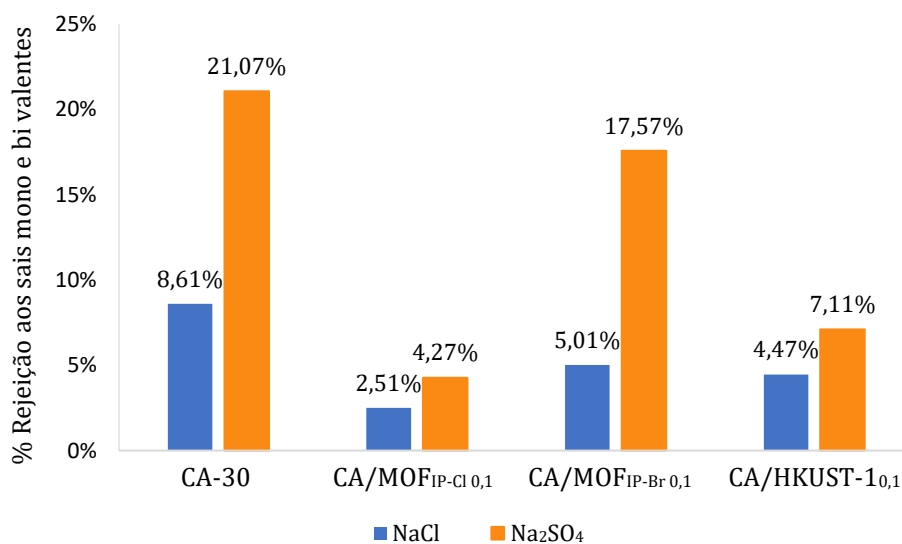


Figura 4.6. Rejeição aos sais das membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1}.

Assim, verifica-se uma maior rejeição ao Na₂SO₄ em relação ao NaCl (ou seja, maior retenção do sal bivalente na superfície da membrana em relação ao sal monovalente) pois o anião SO₄²⁻ dita a rejeição mais elevada em comparação com o anião Cl⁻. Pela análise da

literatura sabe-se que o ião Cl^- apresenta menores dimensões do que o ião SO_4^{2-} , podendo comprovar os resultados menores de rejeição do NaCl em comparação com o sal Na_2SO_4 .⁶⁷

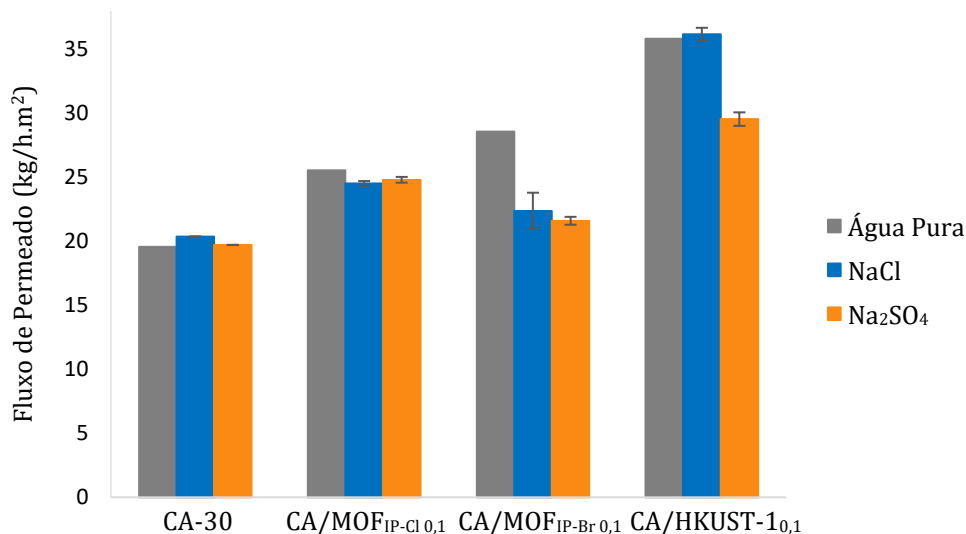


Figura 4.7. Comparação do fluxo de permeado da água pura com os sais em estudo, NaCl e Na_2SO_4 . As barras nos gráficos representam o desvio padrão.

Para uma avaliação mais eficiente dos resultados obtidos torna-se importante comparar os fluxos de permeado obtidos para cada um dos sais estudados e comparar com o fluxo de permeado à água pura na mesma pressão de operação. Desta forma passa a ser possível obter uma previsão das rejeições esperadas e comparar com os resultados reais obtidos. Os resultados encontram-se na Figura 4.6 onde pela análise da figura verifica-se que para as membranas CA-30 e $\text{CA/MOF}_{\text{IP-Cl}} 0,1$ os fluxos de permeado apresentam-se aproximadamente constantes em comparação com o fluxo de permeado à água pura, enquanto para as membranas $\text{CA/MOF}_{\text{IP-Br}} 0,1$ e CA/HKUST-10,1 os fluxos de permeados dos sais NaCl e Na_2SO_4 são ligeiramente diferentes do fluxo de permeado à água pura, principalmente para a membrana $\text{CA/MOF}_{\text{IP-Br}} 0,1$. Desta forma espera-se que a membrana CA-30 seja a que apresenta resultados de rejeição superiores, seguida da membrana $\text{CA/MOF}_{\text{IP-Br}} 0,1$, $\text{CA/MOF}_{\text{IP-Cl}} 0,1$ e por último a membrana CA/HKUST-10,1 .

De acordo com a Figura 4.6 e Figura 4.7, verifica-se que os resultados obtidos foram ao encontro do espectável uma vez que a membrana CA/HKUST-10,1 foi a membrana que apresentou as rejeições menores, uma vez que esta é a membrana que continha *fingertips* e também aquela que apresentou um fluxo de permeado maior (derivado da presença de *fingertips*).

Para uma melhor compreensão dos resultados obtidos, na tabela seguinte encontra-se um esquema síntese das percentagens de rejeição obtidas. Através dos ensaios de permeação a sais, tornou-se possível determinar o volume morto da instalação de ultrafiltração, determinado assim um volume médio de 35 mL.

Tabela 4.6. Percentagens de rejeição aos sais, das membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl 0,1}, CA/MOF_{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1_{0,1}.

	Rejeição aos sais, f (%)	
	NaCl	Na ₂ SO ₄
-		
CA-30	8,61	21,07
CA/MOF _{IP-Cl 0,1}	2,51	4,27
CA/MOF _{IP-Br 0,1}	5,01	17,57
CA/HKUST-1 _{0,1}	4,47	7,11

4.3.2.3. Ensaios de Permeação a Solutos Orgânicos - PEGs

Considerando as membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl 0,1}, CA/MOF_{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1_{0,1} em estudo, para avaliar o MWCO utilizou-se PEGs de diferentes pesos molecular de forma a avaliar a rejeição das membranas para solutos de peso molecular crescente e assim ser possível determinar o seu *cut-off*. Assim utilizou-se PEGs com 1000, 3000, 6000, 10000, 20000 e 35000 Da. A cada ensaio realizado foi também determinada o fluxo de permeado. Pela análise da Figura 4.8 e Figura 4.9 nota-se que as quatro membranas em estudo apresentam resultados distintos entre si. A membrana CA/MOF_{IP-Br 0,1} é a membrana que apresenta os resultados esperados em termos de fluxo de permeado, ou seja, diminuição do fluxo com o aumento do peso molecular de cada PEG. O mesmo não se verifica para as restantes membranas, uma vez que se espera que os fluxos apresentem uma tendência decrescente com o aumento do peso molecular dos solutos. A inexistência da diminuição brusca do fluxo como se verifica na membrana CA/MOF_{IP-Br 0,1} demonstra que estará a ocorrer o fenómeno de polarização da concentração, no entanto teriam de ser realizados ensaios extra para determinar este fenómeno. Relacionando ainda os resultados obtidos nas representações gráficas abaixo representadas, espera-se que a membrana CA-30 seja aquela que irá rejeitar PEGs de peso molecular menor uma vez que é a membrana que apresenta o menor fluxo de permeado (PEGs de peso molecular superior serão retidos). Ou seja, esta membrana irá obter um MWCO menor, isto é, rejeita PEGs de peso molecular mais baixos. Assim, em termos de fluxo de permeado para as membranas em estudos tem-se:

$$CA-30 < CA/MOF_{IP-Cl 0,1} < CA/MOF_{IP-Br 0,1} < CA/HKUST-1_{0,1}$$

Logo espera-se rejeições:

$$CA-30 > CA/MOF_{IP-Cl 0,1} > CA/MOF_{IP-Br 0,1} > CA/HKUST-1_{0,1}$$

Consequentemente MWCO:

$$CA-30 < CA/MOF_{IP-Cl 0,1} < CA/MOF_{IP-Br 0,1} < CA/HKUST-1_{0,1}$$

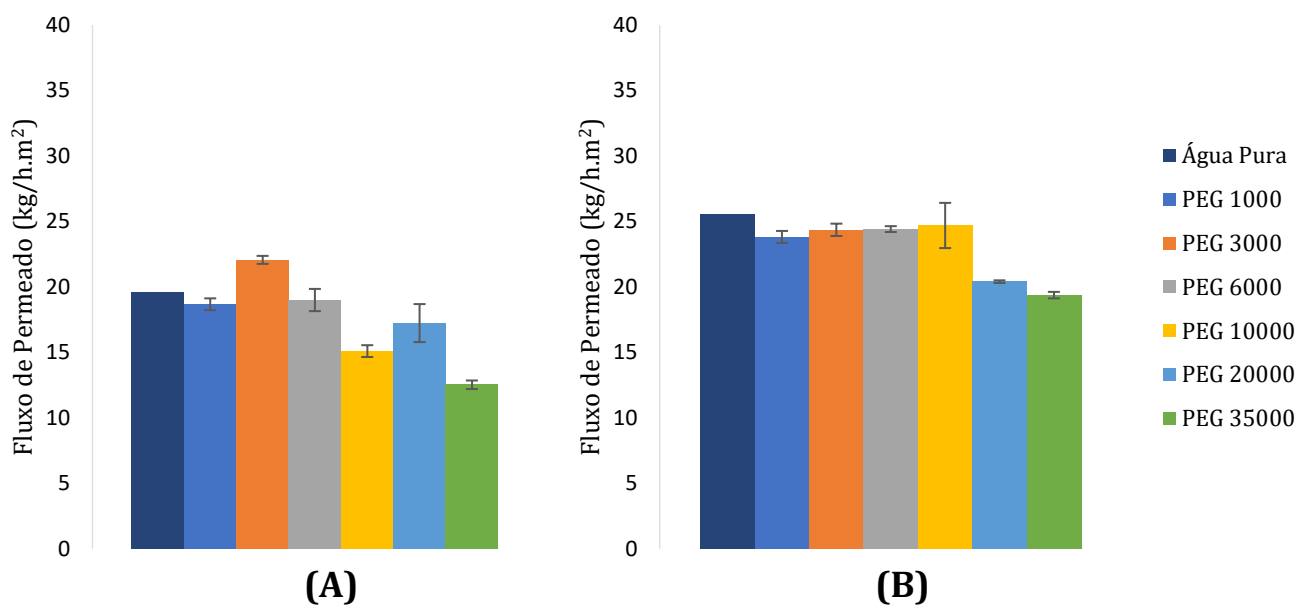


Figura 4.8. Fluxos de Permeado obtidos nos ensaios com PEGs: (A) - CA-30; (B) - CA/MOF_{IP-Cl}0,1

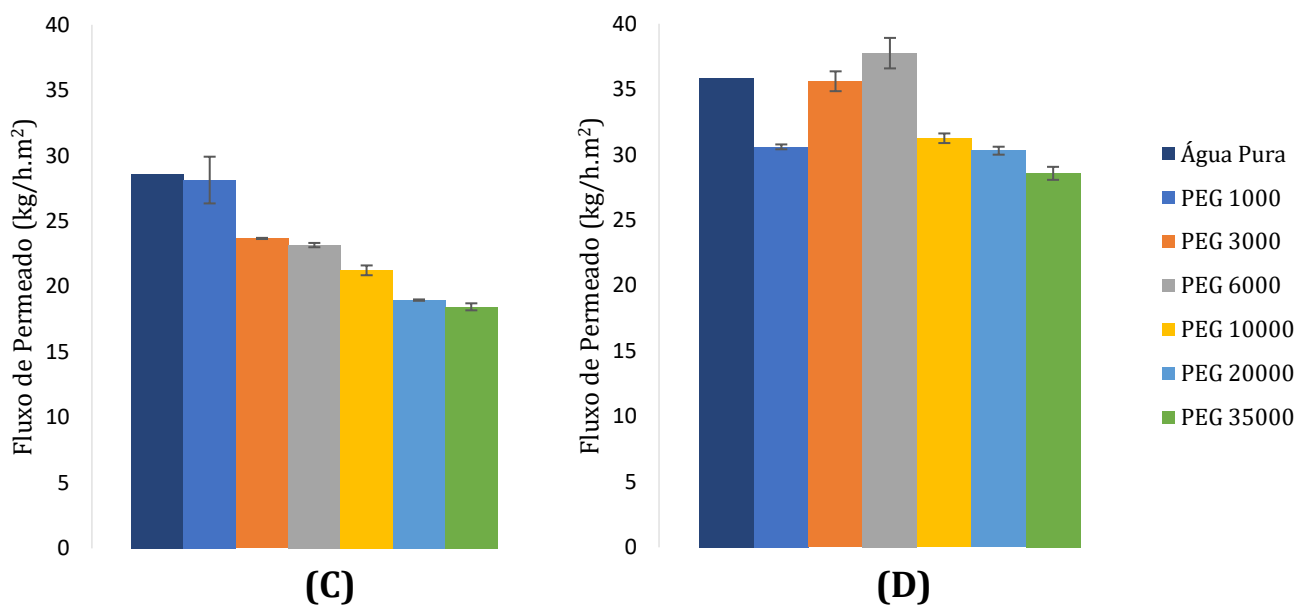


Figura 4.9. Fluxos de Permeado obtidos nos ensaios com PEGs: (C) - MOF_{IP-Br}0,1; (D) - CA/HKUST-1_{0,1}

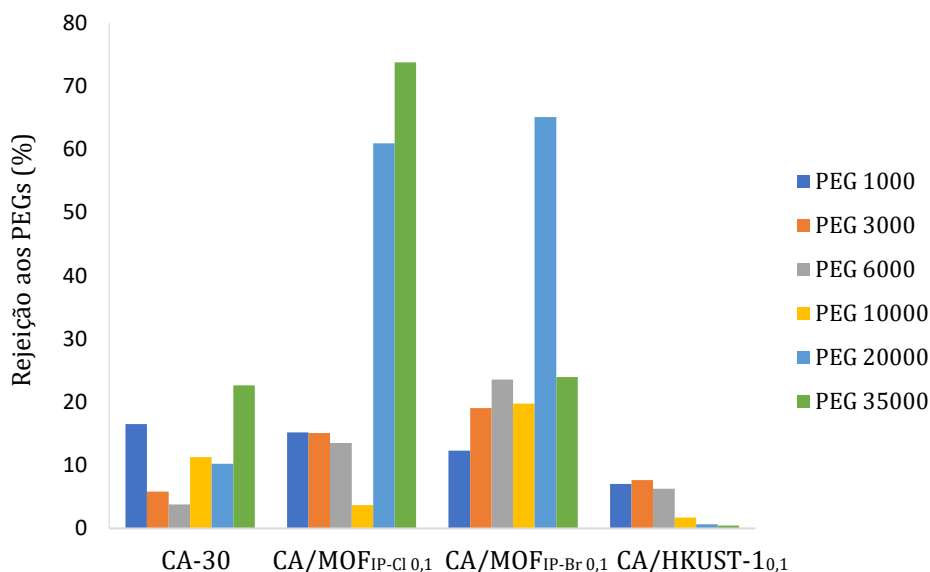


Figura 4.10. Percentagens de rejeição obtidas para os PEGs em estudo.

A determinação das rejeições e consequentemente MWCO foi realizado num equipamento de HPLC-IR (RI-2031 Plus, Jasco) no qual foi possível determinar a área que cada pico de amostra recolhida de cada um dos PEGs em estudo. Em função das retas de calibração que se encontram no Anexo VIII, passou a ser possível determinar a reta de regressão linear que melhor se ajustava aos resultados obtidos. Na Figura 4.10. Percentagens de rejeição obtidas para os PEGs em estudo. encontram-se representadas as percentagens de rejeição obtidas para cada PEG nas quatro membranas em estudo. Uma rápida análise leva a comprovar que os resultados obtidos não correspondem à realidade uma vez que obtidas rejeições na ordem dos 80/90% para um determinado PEG, os PEGs seguintes de peso molecular superior nunca podem apresentar rejeições inferiores às observados no PEG em estudo anteriormente. Este fenómeno observa-se, por exemplo, na membrana CA/MOFIP-Br 0,1 onde o PEG 20000 apresenta rejeição na ordem dos 65% e o PEG 35000 na ordem dos 24%. Tal não seria de esperar uma vez que o PEG 35000 deveria apresentar rejeições superiores a 65%. Outro exemplo é a membrana CA/HKUST-10,1 pois as rejeições tendem a diminuir com o aumento do peso molecular dos PEGs.

Pela análise da Figura 4.10. Percentagens de rejeição obtidas para os PEGs em estudo. espera-se, à partida, resultados irreais para os valores obtidos de MWCO uma vez que as rejeições obtidas não correspondem ao esperado de acordo com os fluxos de permeado. Na Figura 4.11. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (A) – CA-30; (B) – MOFIP-Cl 0,1 e Figura 4.12. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (C) – MOFIP-Br 0,1; (D) – HKUST-10,1 encontram-se representados os gráficos referentes à determinação do limite de exclusão molecular.

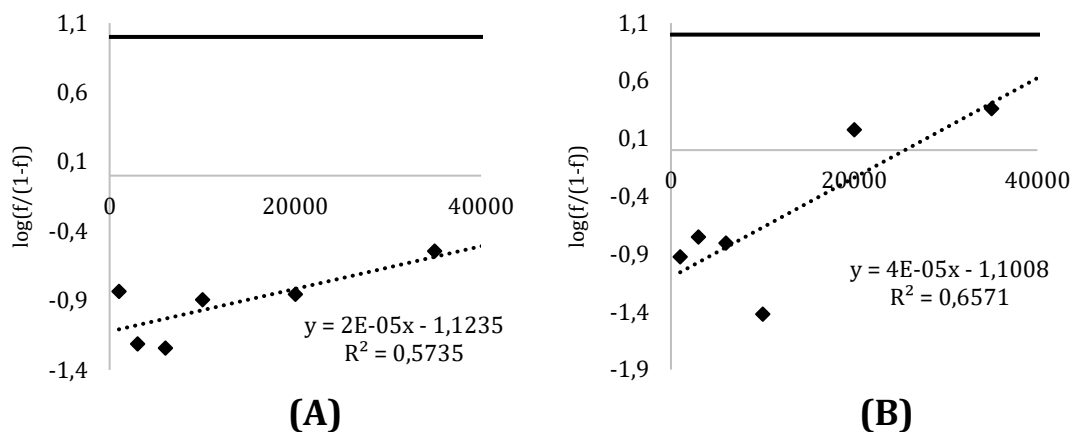


Figura 4.11. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (A) – CA-30; (B) – MOFIP-Cl 0,1

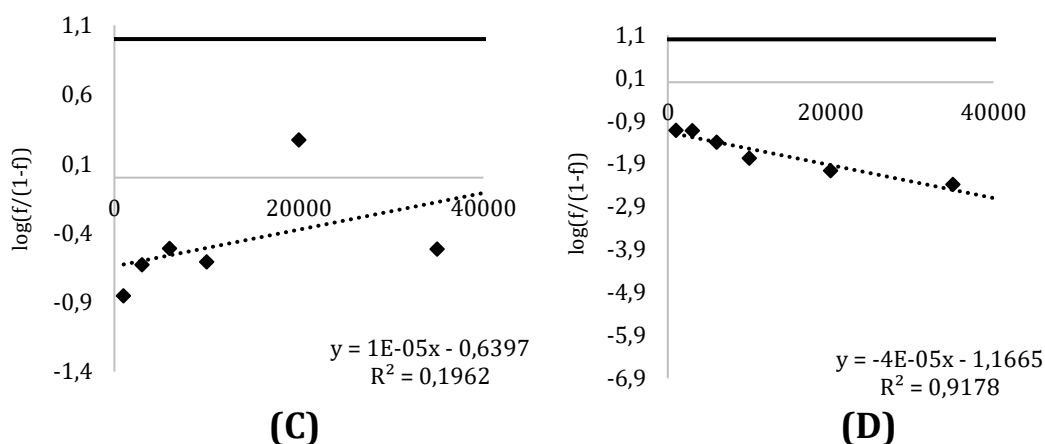


Figura 4.12. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (C) – MOFIP-Br 0,1; (D) – HKUST-10,1

Como se vê na Figura 4.11. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (A) – CA-30; (B) – MOFIP-Cl 0,1 e Figura 4.12. Determinação do MWCO para as seguintes membranas: (C) – MOFIP-Br 0,1; (D) – HKUST-10,1, os resultados obtidos não correspondem ao esperado de acordo com os fluxos de permeado obtidos para cada uma das membranas. Desta forma, os resultados obtidos não refletem o que seria de esperar em termos de *cut-off* das membranas, sendo que em termos de técnica de análise ocorreu uma falha (por exemplo circuito sujo, impurezas nas amostras, coluna mal vedada, entre outras causas) e, por isso, não é possível determinar o limite de exclusão molecular das membranas.

4.3.2.4. Ensaios de Permeação a Poluente Orgânicos - Corantes

De forma a manter a mesma lógica dos ensaios anteriores, as membranas estudadas para a determinação da adsorção dos poluentes orgânicos foram: CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-10,1. Numa primeira fase determinou-se os fluxos de permeados obtidos para cada um dos corantes em estudo para cada uma das membranas e comparou-se com o resultado obtido para o fluxo de permeado à água pura na mesma pressão de operação. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 4.13.

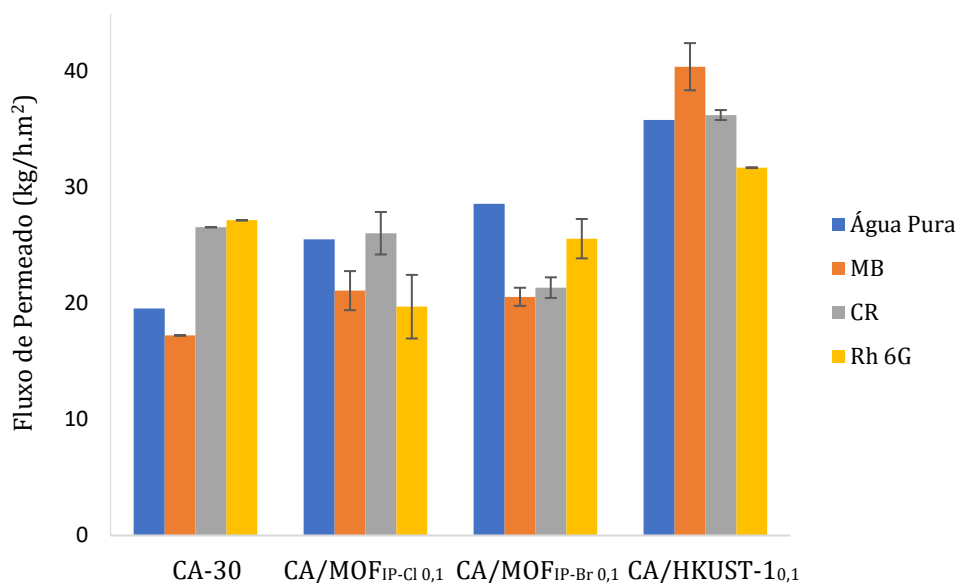


Figura 4.13. Comparação do fluxo de permeado obtido para os três corantes em estudo e a água pura. As barras verticais representam o desvio padrão dos resultados obtidos.

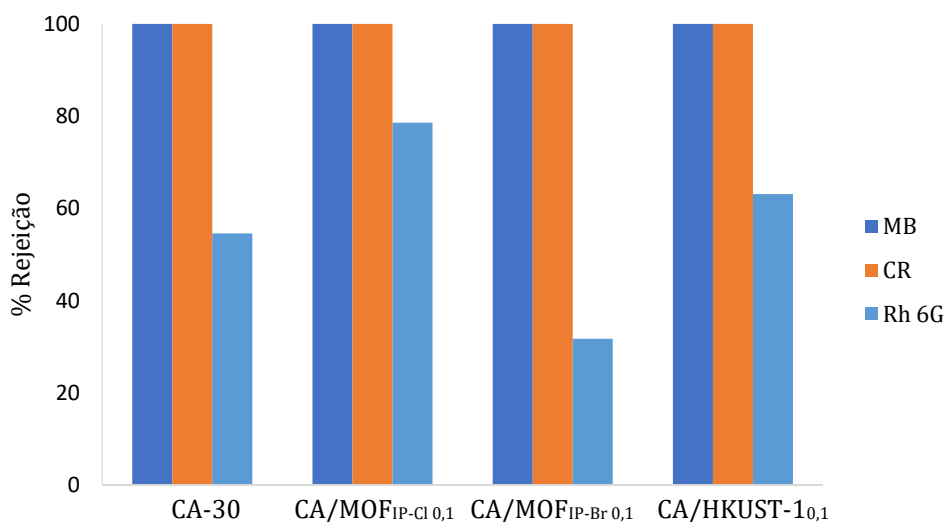


Figura 4.14. Resultados da rejeição ao fim de 60 min de ensaios em permeação com Membranas na instalação de ultrafiltração.

Desta forma, pela análise do fluxo de permeado, espera-se que a membrana CA/30 seja a que apresenta rejeições maiores para o corante MB, seguida da membrana CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, seguida de CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e por fim a membrana CA/HKUST-1_{0,1}. Quanto ao corante CR espera-se que a membrana CA-30 seja aquela que apresenta maiores adsorções por se tratar da membrana que apresenta o menor fluxo de permeado no estudo deste corante, seguida da membrana CA/MOF_{IP-Br} 0,1, seguida de CA/MOF_{IP-Cl} 0,1 e por fim a membrana CA/HUST-1_{0,1}. Em relação ao corante Rh 6G espera-se que a membrana CA/MOF_{IP-Cl} 0,1 seja a que apresenta maior percentagem de rejeição, seguida da membrana CA/MOF_{IP-Br} 0,1, seguida da membrana CA-30 e por fim a membrana CA/HKUST-1_{0,1}.

Para a determinação da percentagem de rejeição obtida para os ensaios na instalação de ultrafiltração, analisou-se amostras de alimentação, permeado e concentrado, sendo que para a determinação da quantidade de corante adsorvida será apenas avaliada a absorvância obtida das soluções de permeado (em comparação com a absorvância de corante inicial).

Em relação ao corante MB e CR obteve-se adsorções totais, isto é, permeado isento de corante e rejeição de 100%. Quanto ao MB, estes resultados devem-se à afinidade do corante com o acetato de celulose uma vez que têm cargas distintas (acetato de celulose é aniônico e MB é catiônico). Quanto ao CR, analisando os pesos moleculares dos solutos (MM(MB) = 319,85 g/mol ; MM(CR) = 696,67 g/mol) espera-se que a rejeição total do CR seja derivado da dimensão da sua partícula. Desta forma, o permeado do MB permaneceu isento de soluto derivado da afinidade do composto (sem excluir a hipótese de polarização da concentração, no entanto não foram feitos estudos que comprovassem este fenómeno), enquanto o permeado do CR permaneceu também isento de soluto derivado da dimensão da sua partícula, visto esta não ter dimensão suficiente para atravessar a porosidade da membrana. Quanto à Rh 6G os resultados são bastante distintos uma vez que não se obteve adsorções de 100% como com o corante MB e CR. Para este corante as membranas apresentam comportamentos distintos uma vez que a maior adsorção verificada ocorre na membrana CA/MOF_{IP-Cl} 0,1 com resultados na ordem dos 78%, seguida da membrana CA/HKUST-1_{0,1} com 63% de adsorção, seguida da membrana CA-30 com 54% e por último a membrana CA/MOF_{IP-Br} 0,1 com adsorção na ordem dos 31%. De acordo com os ensaios dos MOFs em suspensão, estes resultados vão de encontro ao esperado uma vez que o MOF_{IP-Cl} foi o único MOF com capacidade para adsorver este corante e, em permeação, a membrana que continha este MOF foi a que apresentou maiores percentagens de rejeição.

Para uma melhor compreensão dos resultados apresentados nas figuras anteriores, a Tabela 4.7 descreve os valores de adsorção acima mencionados. Com o objetivo de simplificação dos resultados apresentados, uma vez que na Figura 4.14. Resultados da rejeição ao fim de 60 min de ensaios em permeação com Membranas na instalação de ultrafiltração. aparecem os resultados de adsorção ao fim de uma hora de ensaios, no Anexo IX encontram-se os gráficos correspondentes às adsorções ao fim dos 20 e 45 minutos de ensaio. De um modo geral pode-se afirmar que as degradações, em termos de percentagem, seguem a seguinte linearidade para as quatro membranas em estudo:

$$MB = CR > Rh\ 6G$$

Tabela 4.7. % rejeição dos corantes nos ensaios de permeação realizados com as membranas CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1} na instalação CELFA.

Membrana	% Rejeição de Corante		
	MB	CR	Rh 6G
CA-30	100	100	54,57
CA/MOF _{IP-Cl} 0,1	100	100	78,57
CA/MOF _{IP-Br} 0,1	100	100	31,73
CA/HKUST-1 _{0,1}	100	100	63,10

Como se observou anteriormente, para o corante MB e MV, o permeado não apresentou qualquer coloração no decorrer do ensaio de permeação (60 minutos sem estabilização), a 1 bar de pressão e para as quatro membranas estudadas, CA-30, CA/MOF_{IP-Cl} 0,1, CA/MOF_{IP-Br} 0,1 e CA/HKUST-1_{0,1}. Na figura seguinte encontra-se um exemplo representativo do permeado obtido durante um ensaio experimental. À solução A e B da Figura 4.15 foi avaliada a sua adsorção por análise UV-Vis. No final deste processo as membranas de acetato de celulose apresentam coloração, o que seria de esperar dados os resultados obtidos em 4.3.1, pois verificou-se que quer o MB como o CR apresentavam afinidade com o acetato de celulose. Estes resultados podem ser observados na Figura 4.16.

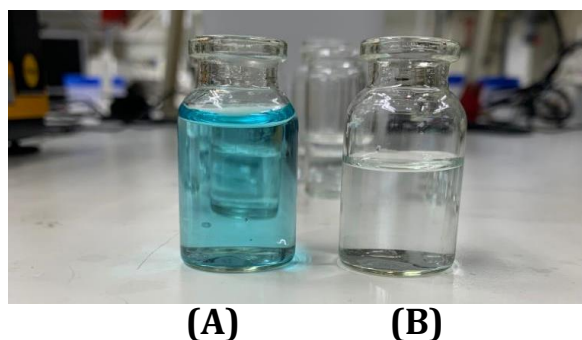


Figura 4.15. Ensaio de permeação do MB com a membrana CA-30. (A) - Solução de alimentação. (B) - permeado ao fim de 60 minutos de ensaio.

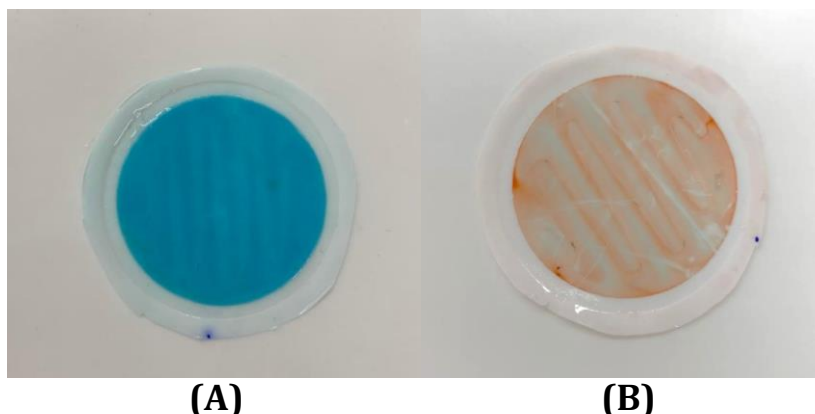


Figura 4.16. Membrana CA-30 após ensaio de permeação. (A) - MB. (B) - CR.

Pela análise da figura anterior nota-se diferentes densidades de coloração das membranas. Tal deve-se à afinidade dos corantes com o acetato de celulose.

Em relação ao ensaio com a Rh 6G os resultados dos ensaios de permeação são o oposto do que aconteceu nos ensaios com o MB e CR, à exceção do ensaio dos 0 minutos, onde a percentagem de adsorção foi igualmente de 100% para todas as membranas. Foi recolhida a amostra dos 0 minutos com o intuito de definir a diferença verificada ao fim de uma hora de ensaio. Em todos os ensaios de permeação com a Rh 6G o permeado ao longo do tempo tendia a apresentar cada vez mais coloração, o que comprova a teoria da afinidade com o acetato de celulose verificada nos ensaios de Ensaio de Adsorção com Membranas em Suspensão e que a porosidade da membrana não tem capacidade para rejeitar corantes desta dimensão. De acordo com os resultados obtidos são esperados dois possíveis cenários: permeado igualmente concentrado com o passar do tempo de acordo com a solução de corante inicial (contração da solução de alimentação no tempo 0 igual ao permeado ao longo de determinado período de tempo); colmatagem da membrana. Na figura seguinte encontra-se o permeado ao longo do tempo do ensaio de permeação.

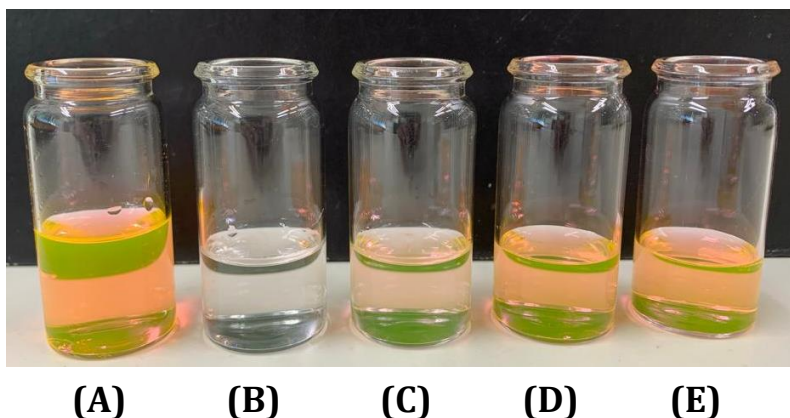


Figura 4.17. Permeado da membrana CA-30 no ensaio de permeação com Rh 6G ao longo do tempo. (A) – Solução de alimentação. (B) – 0 minutos de ensaio. (C) – 20 minutos de ensaio. (D) – 45 minutos de ensaio. (E) – 60 minutos de ensaio.

Capítulo 5

Conclusão

5. Conclusão

A presente dissertação teve como objetivo o desenvolvimento de novos MOFs para incorporação em membranas de acetato de celulose com o fim de eliminação de poluentes orgânicos de água residuais. Para tal foram estudados cinco poluentes orgânicos de diferentes naturezas, entre os quais o MB, CR, MV, Rh B e Rh 6G.

Numa primeira fase do trabalho experimental foram desenvolvidos MOFs previamente conhecidos da literatura, aos quais foram caracterizados (análise FTIR-ATR e TGA) de modo a comprovar que da sua síntese se obteve o mesmo produto final. De seguida realizou-se uma série de sínteses hidrotérmicas onde se combinou diversos ligandos orgânicos e sais metálicos com o objetivo de sintetizar novos MOFs. Assim, sintetizaram-se dois novos MOFs com características promissoras, isto é, estrutura bem definida e caracterizada por raio-X e FTIR-ATR, porosidade verificada por análise B.E.T. e análise térmica por TGA. Assim, tornou-se possível avançar com os ensaios de adsorção.

Ao avaliar os efeitos das adsorções por parte dos MOFs e dos cinco corantes em estudo nota-se uma discrepância de valores. A solução de corante MB foi adsorvida pelos quatro MOFs em estudo, HKUST-1, MOF-5, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}, sendo que o MOF-5 foi aquele que apresentou uma percentagem de adsorção menor. O corante CR foi o corante que apresentou melhores resultados, isto é, o corante foi praticamente todo adsorvido, apresentando assim resultados eficazes. Quanto à solução de corante MV, os MOFs em estudo também adsorveram o corante, mas não de forma tão eficaz quanto o MB e CR. Este corante é ligeiramente adsorvido pelos MOFs pois as percentagens de adsorção obtidas são menores. A solução de corante com a Rh B foi a que apresentou os resultados inferiores pois as percentagens de adsorção não excedem os 20%, sendo que um dos MOFs não foi capaz de adsorver corante nenhum da solução. Por fim a Rh 6G apresenta resultados bastante distintos, uma vez que a adsorção por parte do MOF_{IP-Cl} é na ordem dos 95% e para os restantes MOFs a adsorção é praticamente nula.

Assim, afirma-se que HKUST-1 tem alta capacidade de adsorção de compostos catiónicos e da família das triazinas (MB) e compostos do tipo Azo (CR); O MOF-5 apresenta resultados promissores na adsorção de compostos do tipo Azo (CR); O MOF_{IP-Cl} é o MOF que se destaca numa maior variedade de adsorção de poluentes orgânicos uma vez que apresenta resultados vantajosos na adsorção de compostos catiónicos e da família das triazinas (MB), compostos do tipo Azo (CR) e compostos da família das fluoronas (Rh 6G); por fim o MOF_{IP-Br} apresenta semelhanças com o HKUST-1 pois destaca-se na adsorção de compostos catiónicos e da família das triazinas (MB) e compostos do tipo Azo (CR).

Com o desenvolver do trabalho experimental sentiu-se a necessidade de desenvolver outras estruturas porosas, mas de origem distinta em relação aos MOFs, isto é, foram desenvolvidos COFs com o mesmo objetivo de eliminação de poluentes de água residuais. As grandes diferenças evidenciadas nestes dois materiais porosos prendem-se no seu tipo de ligações e materiais de partida, para além dos COFs se apresentarem como materiais mais recentes e menos estudados em comparação com os MOFs. Os COFs são assim uma nova

classe de materiais porosos que têm origem da integração atômica de unidades orgânicas através de ligações covalentes. Da mesma forma que foi feita a caracterização aos MOFs para comprovar e determinar as suas estruturas, os COFs também foram submetidos a diversas análises. Foi realizada análise B.E.T. para determinar a porosidade e de que tipo de composto se tratava; com o objetivo de determinação da estrutura foi realizado FTIR-ATR e análise SEM; foi ainda realizada análise térmica por TGA. Desta forma passou a ser possível avançar com os ensaios de adsorção uma vez que os compostos sintetizados já eram conhecidos do ponto de vista estrutural.⁶⁸

Os corantes estudados foram os mesmos que nos ensaios com os MOFs mas os resultados obtidos são em si bastante diferentes. De um modo geral todos os corantes foram adsorvidos pelos COFs à exceção do MV, que não apresentou diferenças na sua solução após o ensaio com o COF-2. Comparando os resultados obtidos nas adsorções com os MOFs, os COFs apresentam percentagens de adsorção mais elevadas, em média na ordem dos 80/90% na maioria dos casos, o que leva a concluir que para os ensaios em suspensão, os COFs apresentam uma maior eficácia em comparação com os MOFs. Esta diferença de resultados pode dever-se à natureza dos compostos (MOFs e COFs) ou ao tamanho da porosidade, visto que os COFs tendem a apresentar dimensão de poro superior aos MOFs.

Uma vez sintetizados e avaliados os materiais porosos em termos de adsorções de poluentes orgânicos (corantes), foi necessário incorporá-los nas membranas de acetato de celulose. A incorporação dos COFs nas membranas de acetato de celulose tornou-se uma tarefa difícil pois aquando da preparação da solução polimérica e posterior preparação do filme polimérico, os COFs formaram aglomerados e a membrana de acetato de celulose não se formou de forma uniforme, impossibilitando a formação de membranas de acetato de celulose com incorporação de COFs e os estudos seguintes. Deste modo, apenas os MOFs foram incorporados nas membranas de acetato de celulose, das quais se originou a membrana CA-30 (isenta de MOFs), CA/MOF-5, CA/HKUST-1, CA/MOF_{IP-Cl} e CA/MOF_{IP-Br}. Os teores em MOF adicionados foram de 2 % e 4 % do total da solução polimérica.

As membranas foram também submetidas a diversas análises de caracterização com o objetivo de verificação da sua composição. Assim, realizou-se análise SEM a todas as membranas sintetizadas no qual se verificou a camada ativa, camada porosa e a *cross-section*, com o objetivo de verificação da estrutura assimétrica das membranas obtida pelo processo de inversão de fases. Nalgumas das membranas verificou-se *finger tips* que derivam do tempo que cada membrana requer para precipitar, neste caso, pouco tempo em comparação com as membranas que não apresentam *finger tips*. Outro processo de caracterização foi a determinação da água presente no interior/porosidade de cada membrana, no qual se colocou as membranas em ambiente controlado (estufa a 40 °C) até estas apresentarem peso constante, passando a ser possível determinar de forma extrapolada a quantidade de água presente na porosidade das membranas. Assim, passou a ser possível avançar com os ensaios de eliminação dos poluentes orgânicos com as membranas de acetato de celulose. Os ensaios foram realizados com as membranas em suspensão (de forma semelhante aos MOFs e COFs para uma melhor comparação dos resultados obtidos) e em ensaios de permeação numa

instalação modelo de ultrafiltração, CELFA. Quer para os ensaios com as membranas em suspensão quer para a instalação de ultrafiltração, as membranas estudadas foram: CA-30, CA/MOF_{IP-Cl 0,1}, CA/MOF_{IP-Br 0,1} e CA/HKUST-1_{0,1}.

Nos ensaios com as membranas em suspensão os resultados obtidos em termos de adsorção nada demonstram a influência dos MOFs no processo, uma vez que as percentagens de adsorção obtidas são devido à afinidade do corante com o acetato de celulose e não devido à adsorção em si propriamente dita. Neste caso o MB é aquele que apresenta maior afinidade com o acetato de celulose pois foi onde se obteve-se as maiores percentagens de adsorção. De seguida encontra-se o corante MV e CR, respetivamente. As Rodaminas foram os corantes que apresentaram adsorções praticamente nulas. Assim, afirma-se que o acetato de celulose apresenta forte afinidade de compostos do tipo catiónico e da família das triazina (MB), apresenta alguma afinidade com compostos da mesma família mas do tipo aniónico (MV), com corantes do tipo Azo (CR) a afinidade quase não é considerável e, por fim, não apresenta afinidade com compostos da família das fluoronas (Rh B e Rh 6G).

De seguida foram realizados os ensaios de permeação na instalação de ultrafiltração onde, numa primeira fase, se determinou a permeabilidade hidráulica de cada membrana através do seu fluxo de permeado à água pura. Os ensaios foram realizados de 1 a 3 bar com intervalos de 0,5 bar, assim passou a ser possível determinar a reta que melhor se ajustava e determinar a permeabilidade hidráulica. Determinou-se que a membrana CA-30 era a membrana que apresentava menores fluxos de permeado com o aumento da pressão e, conseqüentemente, uma permeabilidade hidráulica inferior comparado com as outras três membranas em estudo. De seguida a membrana que apresentou a menor permeabilidade hidráulica foi a membrana CA/MOF_{IP-Cl 0,1}, seguida da membrana CA/MOF_{IP-Br 0,1} e por fim a membrana CA/HKUST-1_{0,1}. A diferença de permeabilidades hidráulicas obtidas para as membranas que contêm os novos MOFs, CA/MOF_{IP-Cl 0,1} e CA/MOF_{IP-Br 0,1}, não é uma diferença considerável, sendo que estes valores eram de esperar uma vez que os MOFs apresentam a mesma natureza estrutural e tamanho de partícula. A membrana que contém o MOF conhecido, CA/HKUST-1_{0,1}, é a membrana que apresenta maior permeabilidade hidráulica devido a imperfeições na sua estrutura, uma vez que aquando do recorte da membrana para adaptação na unidade de ultrafiltração, a membrana apresentava malformações (bolhas na sua estrutura). Outro fator que contribui para o elevado resultado de permeabilidade hidráulica obtida para a membrana CA/HKUST-1_{0,1} é a existência de *finger tips* na sua estrutura.

De seguida determinou-se a rejeição a dois sais mono e bivalente: NaCl e Na₂SO₄, respetivamente. As percentagens de rejeição obtidas são baixas, o que demonstra que as membranas rejeitam os sais em estudo, ou seja, os sais apresentam dimensão de partícula inferior à porosidade da membrana, passando assim grande parte no permeado da membrana. Ainda assim observa-se uma diferença dos resultados obtidos para o NaCl e Na₂SO₄ pois as rejeições de NaCl são menores, evidenciando que a membrana não rejeita tanto NaCl como rejeita Na₂SO₄ uma vez que este último apresenta dimensões superiores em comparação com o ião do Cl⁻. Foram também avaliados os fluxos de permeado obtidos para

cada um dos ensaios onde se verificou que os fluxos se mantinham aproximadamente constantes em comparação com o fluxo obtido para a água pura.

Nos ensaios com solutos orgânicos foram estudados seis PEGs de diferentes pesos moleculares, entre os quais o PEG 1000, 3000, 6000, 10000, 20000 e 35000 Da. O estudo da permeação a solutos orgânicos é uma das principais etapas de caracterização das membranas pois a partir destes torna-se possível determinar o limite de exclusão molecular das membranas, o MWCO. À semelhança com os ensaios de permeação a sais, também nos ensaios de permeação a solutos orgânicos foi avaliado o fluxo de permeado em cada ensaio onde se teve por base o fluxo de permeado à água pura. Foram recolhidas amostras de alimentação e permeado e estas foram analisadas por HPLC-IR com o objetivo de determinação da sua área de pico de modo a ser possível traçar a reta de regressão linear que melhor se ajustava aos resultados obtidos e, conseqüentemente, determinação do *cut-off*. Uma vez realizado este processo e analisados os dados, os resultados obtidos demonstram que não correspondem ao esperado e que um erro no trabalho experimental foi cometido. Assim, não foi possível determinar o *cut-off* de nenhuma das quatro membranas estudadas, apresentando uma lacuna forte na sua caracterização.

Por fim, foram realizados ensaios de permeação aos poluentes orgânicos, os corantes. Nos ensaios na instalação de ultrafiltração os corantes avaliados foram: MB, CR e Rh 6G. A escolha dos corantes prendeu-se na sua natureza e resultados obtidos nos ensaios em suspensão. Os fluxos de permeado foram avaliados e comparados com a água pura, nos quais se viu uma discrepância de valores. Isto pode dever-se ao facto de sempre que se realizava o ensaio de permeação com corantes era necessário trocar a membrana e compactar novamente. Alterações no processo de operação, como pressão da bomba (uma vez que o manómetro não era constante) ou a temperatura ambiente que sofria oscilações no decorrer da compactação, são consideráveis. Em termos de permeação de corantes, os resultados obtidos para o MB e CR foram bastante positivos uma vez que ao longo de 60 minutos de ensaio o permeado nunca apresentou coloração nem absorvância aquando da medição do UV-Vis. Já o ensaio de permeação com a Rh 6G mostrou que com o passar dos 60 minutos de ensaio o permeado apresentava cada vez mais coloração, evidenciando a não influência quer do MOF quer do acetato de celulose em reter este corante, logo as membranas estudadas não apresentam vantagens na adsorção ou permeação em compostos da família das fluoronas. No entanto, em compostos da família das triazinas e do tipo Azo, os resultados obtidos são bastante promissores.

5.1. Perspetivas Futuras

Com o desenvolvimento do trabalho determinou-se algumas perspetivas futuras vantajosas, entre as quais:

- ❖ Determinação da análise elementar dos novos MOFs e COFs para uma melhor determinação da sua estrutura;
- ❖ Avaliação mais rigorosa dos espectros de FTIR e TGA dos novos MOFs e COFs;
- ❖ Realização de ensaios de diminuição de partícula por moinho de bolas aos COFs sintetizados com vista à não aglomeração aquando da realização do filme polimérico;
- ❖ Métodos de remoção dos poluentes orgânicos do interior dos compostos porosos para proceder à sua reutilização;
- ❖ Determinação dos ensaios de permeação às membranas não estudadas neste trabalho e comparação com os ensaios em suspensão;
- ❖ Determinação da adsorção dos corantes através de ensaios de permeação a pressões superiores à pressão estudado nesta dissertação;
- ❖ Desenvolvimento de novos MOFs com a conjugação dos ligandos sintetizados: LIP-1 – LIP-4;
- ❖ Análise TEM dos novos COFs para determinação dos compostos presentes na sua estrutura.

Bibliografia

- (1) Abbasi, A.; Seifollahi, Z.; Rahbar-Kelishami, A. Experimental Work on Decontamination of Wastewaters Containing Organic Dye by Liquid Phase Micro Extraction Method. *Separation Science and Technology (Philadelphia)* **2021**, *56* (6), 1047–1059. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1751201>.
- (2) Tkaczyk, A.; Mitrowska, K.; Posyniak, A. Synthetic Organic Dyes as Contaminants of the Aquatic Environment and Their Implications for Ecosystems: A Review. *Science of the Total Environment*. Elsevier B.V. May 15, **2020**. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
- (3) Shao, Q.; Li, Y.; Wang, Q.; Niu, T.; Li, S.; Shen, W. Preparation of Copper Doped Walnut Shell-Based Biochar for Efficiently Removal of Organic Dyes from Aqueous Solutions. *Journal of Molecular Liquids* **2021**, 336. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116314>.
- (4) Dzhardimalieva, G. I.; Baimuratova, R. K.; Knerelman, E. I.; Davydova, G. I.; Kudaibergenov, S. E.; Kharissova, O. v.; Zhinzhiro, V. A.; Uflyand, I. E. Synthesis of Copper(II) Trimesinate Coordination Polymer and Its Use as a Sorbent for Organic Dyes and a Precursor for Nanostructured Material. *Polymers* **2020**, *12* (5). <https://doi.org/10.3390/POLYM12051024>.
- (5) Mantasha, I.; Saleh, H. A. M.; Qasem, K. M. A.; Shahid, M.; Mehtab, M.; Ahmad, M. Efficient and Selective Adsorption and Separation of Methylene Blue (MB) from Mixture of Dyes in Aqueous Environment Employing a Cu(II) Based Metal Organic Framework. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, 511. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2020.119787>.
- (6) Catanho, M.; Roger, G.; Malpass, P.; De, A.; Motheo, J. *Avaliação Dos Tratamentos Eletroquímico E Fotoeletroquímico Na Degradação De Corantes Têxteis*; **2006**; Vol. 29.
- (7) Patil, B. N.; Naik, D. B.; Shrivastava, V. S. Photocatalytic Degradation of Hazardous Ponceau-S Dye from Industrial Wastewater Using Nanosized Niobium Pentoxide with Carbon. *Desalination* **2011**, 269 (1–3), 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.11.014>.
- (8) Ali, H. Biodegradation of Synthetic Dyes - A Review. *Water, Air, and Soil Pollution*. November **2010**, pp 251–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0382-4>.
- (9) Mehr, H. v.; Saffari, J.; Mohammadi, S. Z.; Shojaei, S. The Removal of Methyl Violet 2B Dye Using Palm Kernel Activated Carbon: Thermodynamic and Kinetics Model. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2020**, *17* (3), 1773–1782. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02271-0>.

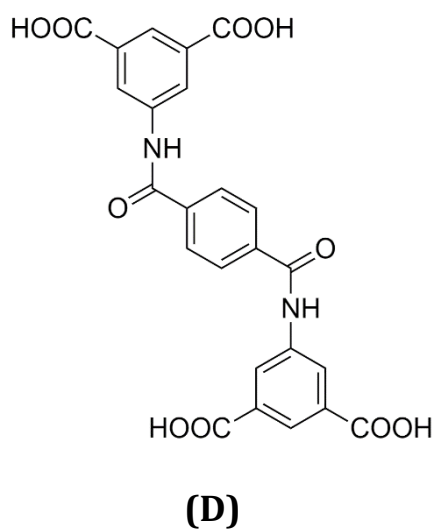
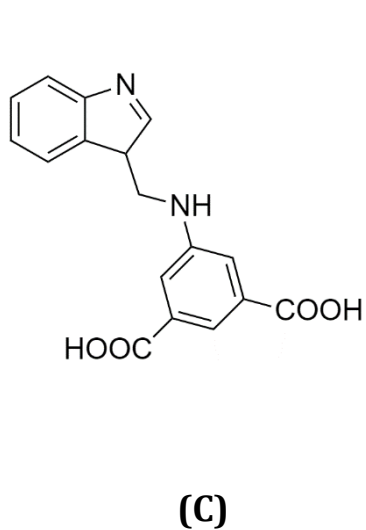
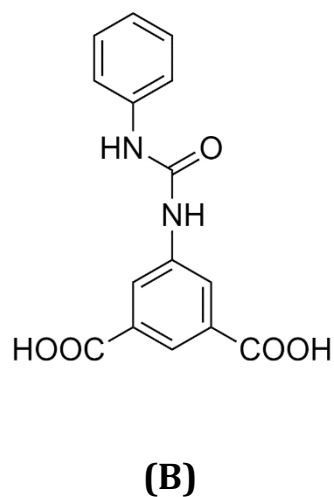
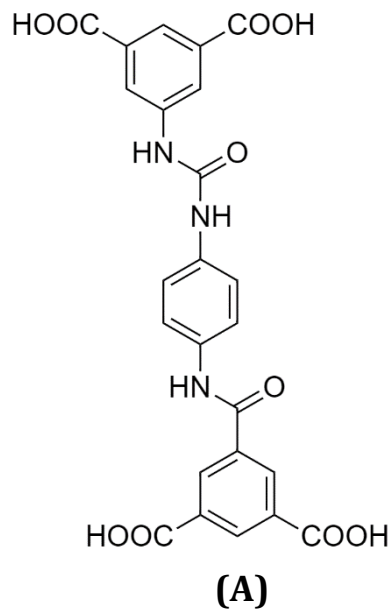
-
- (10) Hamad, M. T. M. H.; Saied, M. S. S. Kinetic Studies of Congo Red Dye Adsorption by Immobilized *Aspergillus Niger* on Alginate. *Applied Water Science* **2021**, *11* (2). <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01362-z>.
- (11) Bouasla, C.; Samar, M. E. H.; Ismail, F. Degradation of Methyl Violet 6B Dye by the Fenton Process. *Desalination* **2010**, *254* (1–3), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.12.017>.
- (12) Farag, A. A. M.; Yahia, I. S. Structural, Absorption and Optical Dispersion Characteristics of Rhodamine B Thin Films Prepared by Drop Casting Technique. *Optics Communications* **2010**, *283* (21), 4310–4317. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2010.06.081>.
- (13) Rajoriya, S.; Bargole, S.; Saharan, V. K. Degradation of a Cationic Dye (Rhodamine 6G) Using Hydrodynamic Cavitation Coupled with Other Oxidative Agents: Reaction Mechanism and Pathway. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *34*, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.05.028>.
- (14) Gao, X.; Dong, Y.; Li, S.; Zhou, J.; Wang, L.; Wang, B. MOFs and COFs for Batteries and Supercapacitors. *Electrochemical Energy Reviews*. Springer Science and Business Media B.V. March 1, **2020**, pp 81–126. <https://doi.org/10.1007/s41918-019-00055-1>.
- (15) He, H.; Li, R.; Yang, Z.; Chai, L.; Jin, L.; Alhassan, S. I.; Ren, L.; Wang, H.; Huang, L. Preparation of MOFs and MOFs Derived Materials and Their Catalytic Application in Air Pollution: A Review. *Catalysis Today* **2021**, *375*, 10–29. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.02.033>.
- (16) Hu, M. L.; Masoomi, M. Y.; Morsali, A. Template Strategies with MOFs. *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V. May 15, **2019**, pp 415–435. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.021>.
- (17) Kumar, P.; Bansal, V.; Kim, K. H.; Kwon, E. E. Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Futuristic Options for Wastewater Treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *62*, 130–145. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.051>.
- (18) Paul, A.; Das, K.; Karmakar, A.; Guedes Da Silva, M. F. C.; Pombeiro, A. J. L. A Mechanistic Insight into the Rapid and Selective Removal of Congo Red by an Amide Functionalised Zn(II) Coordination Polymer. *Dalton Transactions* **2020**, *49* (37), 12970–12984. <https://doi.org/10.1039/d0dt02172e>.
- (19) 学进展化; 晨侯; 辰梁; Hou, C.; Chen, W.; Fu, L.; Zhang, S.; Liang, C. *Covalent Organic Frameworks(COFs) Materials in Enzyme Immobilization and Mimic Enzymes **; Vol. 2020.
- (20) Guo, X.; Li, Y.; Zhang, M.; Cao, K.; Tian, Y.; Qi, Y.; Li, S.; Li, K.; Yu, X.; Ma, L. Collyiform Crystalline 2D Covalent Organic Frameworks (COFs) with Quasi-3D Topologies for Rapid I2 Adsorption. *Angewandte Chemie - International Edition* **2020**, *59* (50), 22697–22705. <https://doi.org/10.1002/anie.202010829>.

-
- (21) Li, X.; Kawai, K.; Fujitsuka, M.; Osakada, Y. COF-Based Photocatalyst for Energy and Environment Applications. *Surfaces and Interfaces* **2021**, *25*. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101249>.
- (22) Xu, S. X.; Yao, Z. Q.; Zhang, Y. H. A Covalent Organic Framework Exhibiting Amphiphilic Selective Adsorption toward Ionic Organic Dyes Tuned by PH Value. *European Polymer Journal* **2020**, *133*. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109764>.
- (23) Aburideh, H.; Tigrine, Z.; Zioui, D.; Hout, S.; Tassalit, D.; Abbas, M. *Wastewater Treatment Using A Modified Cellulose Acetate Membrane*; **2021**; Vol. 55.
- (24) Baker, R. W. *Membrane Technology And Applications*; **2020**; Second Edition
- (25) Mulder, M. *Basic Principles of Membrane Technology*; Springer Netherlands: Dordrecht, **1991**. <https://doi.org/10.1007/978-94-017-0835-7>.
- (26) Koros', W. J.; Ma2, Y. H.; Shimidzu3, T. *Terminology For Membranes And Membrane Processes*; **1996**; Vol. 68.
- (27) Li, W. Metal–Organic Framework Membranes: Production, Modification, and Applications. *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd February 1, **2019**, pp 21–63. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.09.003>.
- (28) Pileggi, V. *Investigation of the Performance of an Anaerobic Membrane Bioreactor in the Treatment of Mixed Municipal Sludge Under Ambient, Mesophilic and Thermophilic Operating Conditions*. **2016**, (Thesis)
- (29) Lâiné, J.-M.; Hagstrom, J. P.; Clark, M. M.; Mallevalle, J. Effects of Ultrafiltration Membrane Composition. *Journal - American Water Works Association* **1989**, *81* (11), 61–67. <https://doi.org/10.1002/j.1551-8833.1989.tb03308.x>.
- (30) Bowen, W. R.; Mohammad, A. W. Characterization and Prediction of Nanofiltration Membrane Performance-A General Assessment. *Chemical Engineering Research and Design* **1998**, *76* (8 A8), 885–893. <https://doi.org/10.1205/026387698525685>.
- (31) Lee, K. P.; Arnot, T. C.; Mattia, D. A Review of Reverse Osmosis Membrane Materials for Desalination-Development to Date and Future Potential. *Journal of Membrane Science*. March 15, **2011**, pp 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.12.036>.
- (32) Strathmann, H.; Kock, K. The Formation Mechanism Of Phase Inversion Membranes. *Desalination*, **1977**, *21*, 241–255.
- (33) Boworst, H.; Altena, F. W.; Smolders, C. A. Formation of Assymetric Cellulose Acetate Membrane, *Desalination*, **1982**, *38*, 349-360
- (34) Sofia, A.; Figueiredo, O.; Norberta, M.; Correia De Pinho, N.; Filipe, M. J.; Doctor, R.; Helena, M.; Godinho, F.; Maria De Ramos Da Costa, L.; De, I.; Santos, A.; Amélia, M.; Duarte, N.; Lemos, A.; Minhalma, M. Asymmetric Nanocomposite Cellulose Acetate/Silver Ultrafiltration Membranes-Permeation Performance and Antibacterial Effect, **2016**.

- (35) Mori, K.; Ohya, H.; Semenova, S. I.; Kawahara, T.; Aihara, M.; Negishi, Y.; Fujimoto, T. *Diffusional Characteristics of Sodium Chloride in Symmetrical Cellulose Acetate Membranes Measured by an Unsteady-State Dialysis Method*; **2000**; Vol. 127.
- (36) Abdelhamid, A. E.; Khalil, A. M. Polymeric Membranes Based on Cellulose Acetate Loaded with Candle Soot Nanoparticles for Water Desalination. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry* **2019**, *56* (2), 153–161. <https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1559698>.
- (37) Strathaiann, H.; Scheible, P.; Baker, R. W.; Hoch, T. *A Rationale for the Preparation of Loeb-Sourirajan-Type Cellulose Acetate Membranes*; **1971**; Vol. 15.
- (38) Sagle, A.; Freeman, B. *Fundamentals of Membranes for Water Treatment.*, **2004**
- (39) Wang, H.; Zhao, S.; Liu, Y.; Yao, R.; Wang, X.; Cao, Y.; Ma, D.; Zou, M.; Cao, A.; Feng, X.; Wang, B. Membrane Adsorbers with Ultrahigh Metal-Organic Framework Loading for High Flux Separations. *Nature Communications* **2019**, *10* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-12114-8>.
- (40) Kunst, B.; Sourirajan, S. *An Approach to the Development of Cellulose Acetate Ultrafiltration Membranes*; **1974**; Vol. 18.
- (41) Lui, A.; Talbot, F. D. F.; Fouda, A.; Matsuura, T.; Sourirajan, S. *Studies on the Solvent Exchange Technique for Making Dry Cellulose Acetate Membranes for the Separation of Gaseous Mixtures**. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 36, **1988**, 1809-1820
- (42) de Sousa, M. B.; de Pinho, M. N.; dos Santos, P. C. The Role of Polysaccharides on the Grape Must Ultrafiltration Performance. *Ciencia e Tecnica Vitivinicola* **2014**, *29* (1), 16–27. <https://doi.org/10.1051/ctv/20142901016>.
- (43) Kasai, N.; Kakudo, M. *X-Ray Diffraction by Macromolecules*, Spinger Series.; Castleman Jr, A. W., Toennies, J. P., Zinth, W., Eds.; Chemical Physics, **2005**.
- (44) Rabiej, S. *A Comparison Of Two X-Ray Diffraction Procedures For Crystallinity Determination*; **1991**; Vol. 27.
- (45) Allen, Terence. *Particle Size Measurement*; Chapman and Hall, **1990**.
- (46) Vyawahare, P.; Tun, H.; Vaughn, M. W.; Chen, C. From Langmuir Isotherm to Brunauer–Emmett–Teller Isotherm. *AIChE Journal* **2021**. <https://doi.org/10.1002/aic.17523>.
- (47) Donohue, M. D.; Aranovich, G. L. Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science* **1998**, *76–77*, 137–152. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00044-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00044-X).
- (48) Yahia, M. ben; Torkia, Y. ben; Knani, S.; Hachicha, M. A.; Khalfaoui, M.; Lamine, A. ben. *Models for Type VI Adsorption Isotherms from a Statistical Mechanical Formulation*. *Adsorption Science & Technology* Vol. 31 No. 4 , **2013**
- (49) PerkinElmer. *A Beginner's Guide to Thermogravimetric Analysis*; **2010**.

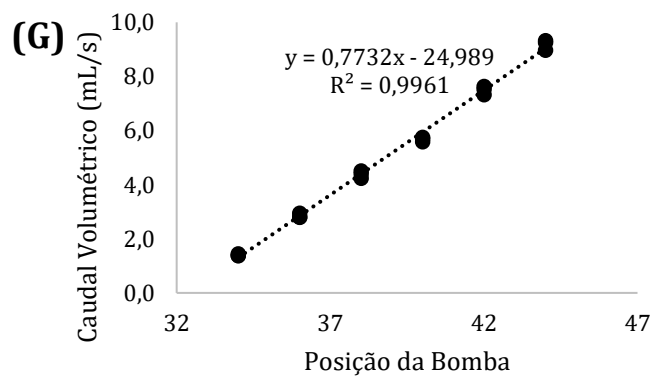
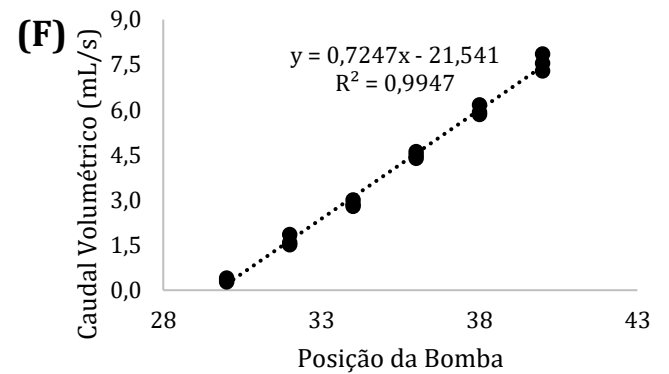
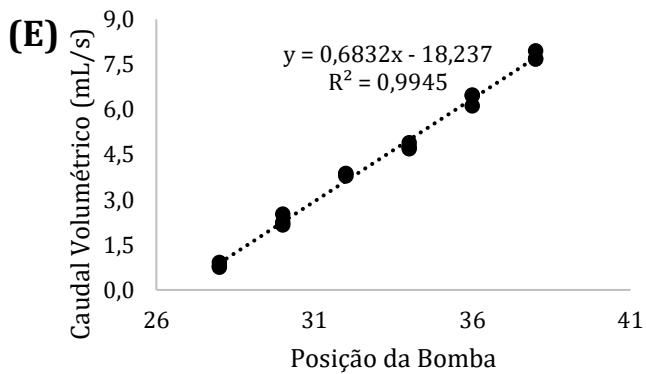
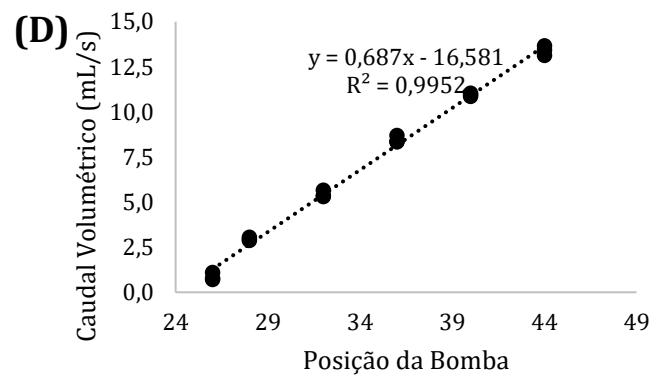
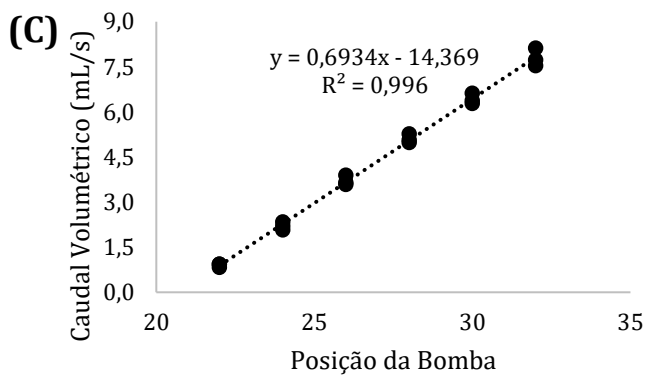
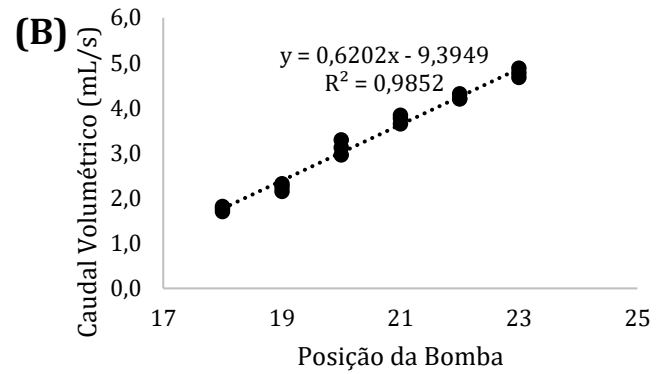
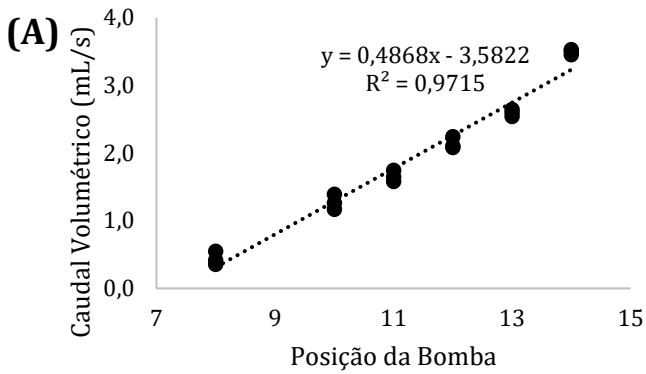
- (50) Heal, G. R. Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry; **2007**; pp 10–54. <https://doi.org/10.1039/9781847551764-00010>.
- (51) Stokes, Debbie.; Royal Microscopical Society (Great Britain). *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*; Wiley, **2008**.
- (52) Greener, J.; Abbasi, B.; Kumacheva, E. Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy for On-Chip Monitoring of Solute Concentrations. *Lab on a Chip* **2010**, *10* (12), 1561–1566. <https://doi.org/10.1039/c001889a>.
- (53) Picollo, M.; Aceto, M.; Vitorino, T. UV-Vis Spectroscopy. *Physical Sciences Reviews* **2019**, *4* (4). <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- (54) Hayes, R.; Ahmed, A.; Edge, T.; Zhang, H. Core-Shell Particles: Preparation, Fundamentals and Applications in High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*. Elsevier August 29, **2014**, pp 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.05.010>.
- (55) Frame, E. M. S.; Frame, G. M.; Robinson, J. W. *Undergraduate Instrumental Analysis*. **2014**
- (56) *Waters 2414 Refractive Index Detector Operator's Guide 71500241402/Revision B*; **2008**.
- (57) Bhoria, N.; Basina, G.; Pokhrel, J.; Kumar Reddy, K. S.; Anastasiou, S.; Balasubramanian, V. v.; AlWahedi, Y. F.; Karanikolos, G. N. Functionalization Effects on HKUST-1 and HKUST-1/Graphene Oxide Hybrid Adsorbents for Hydrogen Sulfide Removal. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, *394*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122565>.
- (58) Chen, G.; Luo, J.; Cai, M.; Qin, L.; Wang, Y.; Gao, L.; Huang, P.; Yu, Y.; Ding, Y.; Dong, X.; Yin, X.; Ni, J. Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier. *Molecules* **2019**, *24* (18). <https://doi.org/10.3390/molecules24183369>.
- (59) Mohamedali, M.; Henni, A.; Ibrahim, H. Markedly Improved CO₂ Uptake Using Imidazolium-Based Ionic Liquids Confined into HKUST-1 Frameworks. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *284*, 98–110. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.004>.
- (60) Phung, Q. T.; Maes, N.; Seetharam, S. Pitfalls in the Use and Interpretation of TGA and MIP Techniques for Ca-Leached Cementitious Materials. *Materials and Design* **2019**, *182*. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108041>.
- (61) Ahrenholtz, S. R.; Epley, C. C.; Morris, A. J. Solvothermal Preparation of an Electrocatalytic Metalloporphyrin MOF Thin Film and Its Redox Hopping Charge-Transfer Mechanism. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (6), 2464–2472. <https://doi.org/10.1021/ja410684q>.

- (62) Akyuz, L. An Imine Based COF as a Smart Carrier for Targeted Drug Delivery: From Synthesis to Computational Studies. *Microporous and Mesoporous Materials* **2020**, 294. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109850>.
- (63) Al-Ahmed, A.; Sarı, A.; Mazumder, M. A. J.; Hekimoğlu, G.; Al-Sulaiman, F. A.; Inamuddin. Thermal Energy Storage and Thermal Conductivity Properties of Octadecanol-MWCNT Composite PCMs as Promising Organic Heat Storage Materials. *Scientific Reports* **2020**, 10 (1). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64149-3>.
- (64) Matz, R. THE STRUCTURE OF CELLULOSE ACETATE MEMBRANES 1. THE DEVELOPMENT OF POROUS STRUCTURES IN ANISOTROPIC MEMBRANES. *Elsevier Publishing Company, Amsterdam* **1971**, 10, 1–15.
- (65) Kock P Amar, S. K. THE FORMATION MECHANISM OF ASYMMETRIC MEMBRANES. *Desalination* **1975**, 16, 179–203.
- (66) Chakrabarty, B.; Ghoshal, A. K.; Purkait, M. K. Preparation, Characterization and Performance Studies of Polysulfone Membranes Using PVP as an Additive. *Journal of Membrane Science* **2008**, 315 (1–2), 36–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.02.027>.
- (67) Boussu, K.; Zhang, Y.; Cocquyt, J.; van der Meeren, P.; Volodin, A.; van Haesendonck, C.; Martens, J. A.; van der Bruggen, B. Characterization of Polymeric Nanofiltration Membranes for Systematic Analysis of Membrane Performance. *Journal of Membrane Science* **2006**, 278 (1–2), 418–427. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.11.027>.
- (68) Fan, H.; Peng, M.; Strauss, I.; Mundstock, A.; Meng, H.; Caro, J. MOF-in-COF Molecular Sieving Membrane for Selective Hydrogen Separation. *Nature Communications* **2021**, 12 (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20298-7>.

Anexos**Anexo I. Ligandos desenvolvidos no decorrer do trabalho experimental**

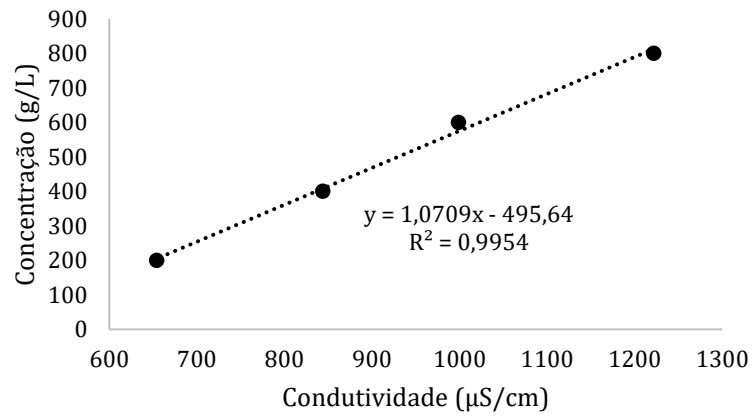
Anexo I. Novos ligandos sintetizados. (A) - LIP-1; (B) - LIP-2; (C) - LIP-3; (D) - LIP-4.

Anexo II. Retas de Calibração da Unidade de Ultrafiltração - CELFA

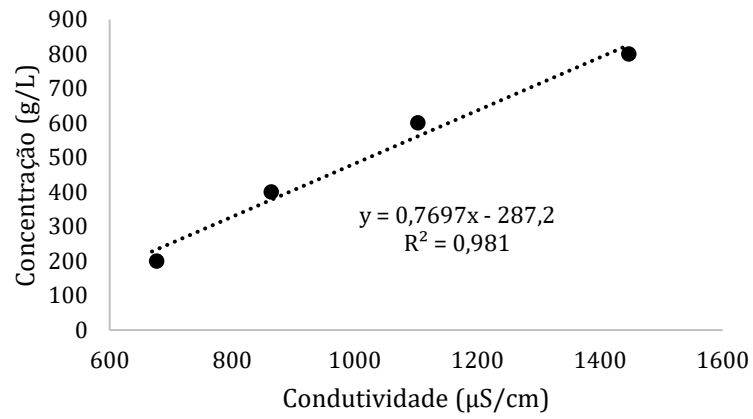


Anexo II. Retas de Calibração - CELFA. (A) - 0 bar; (B) - 1 bar; (C) - 1,5 bar; (D) - 2 bar; (E) - 2,5 bar; (F) - 3 bar; (G) - 3,5 bar.

Anexo III. Retas de Calibração dos Sais - NaCl e Na₂SO₄



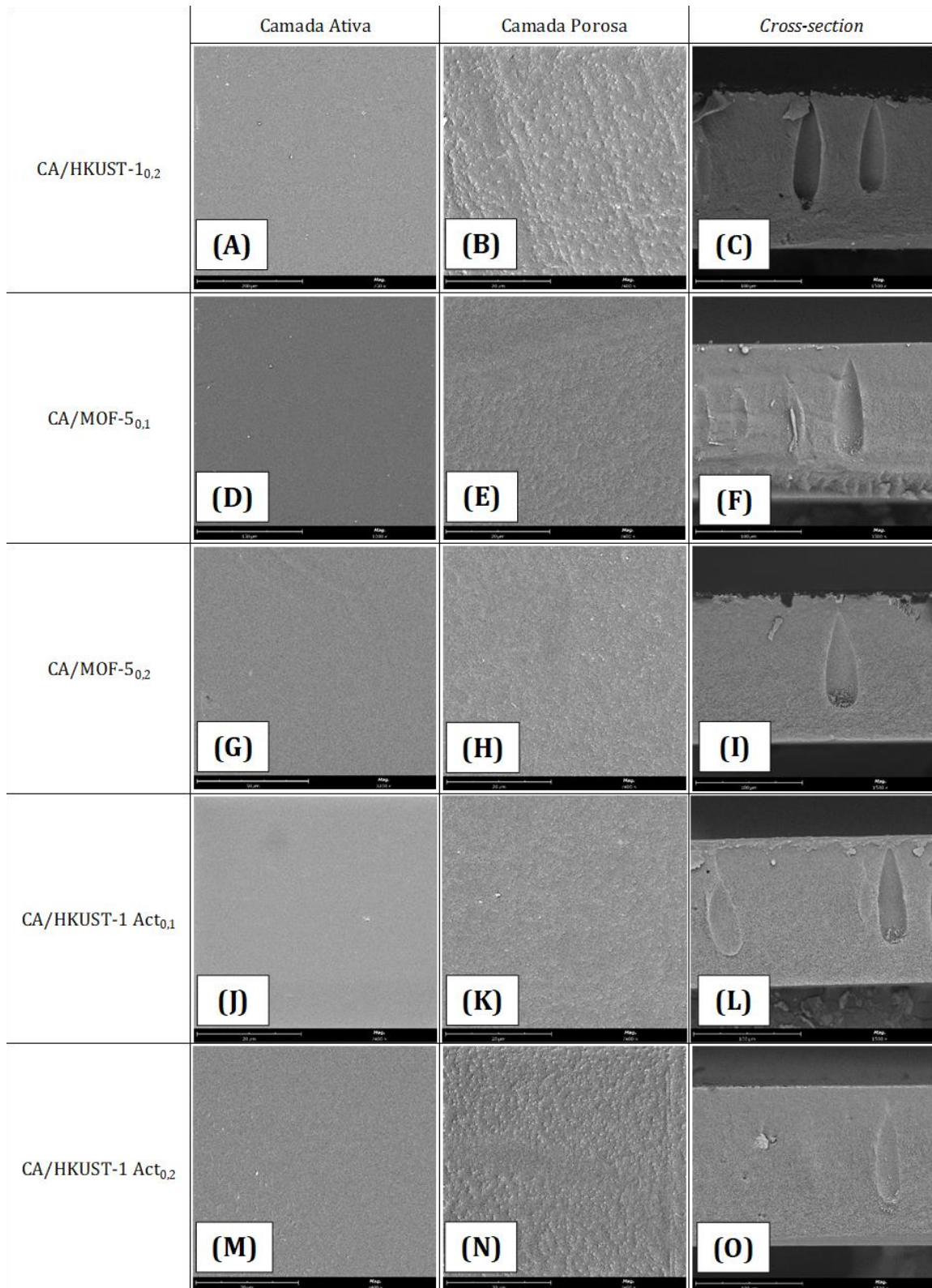
(A)



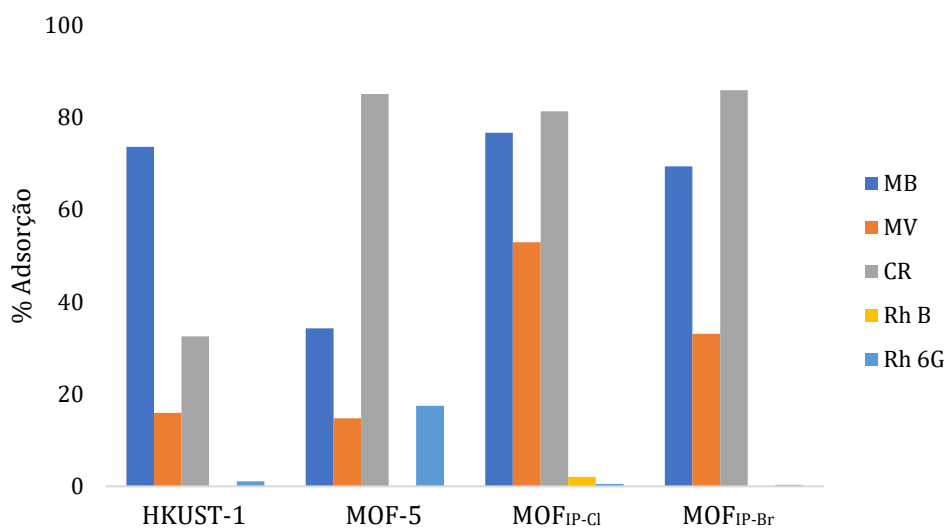
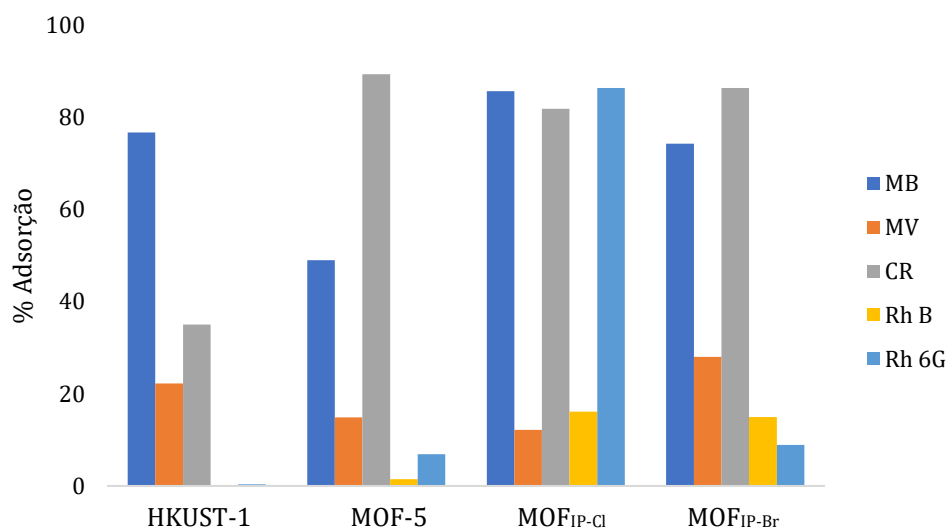
(B)

Anexo III. Retas de Calibração dos sais estudados nos ensaios de permeação. (A) - NaCl; (B) - Na₂SO₄.

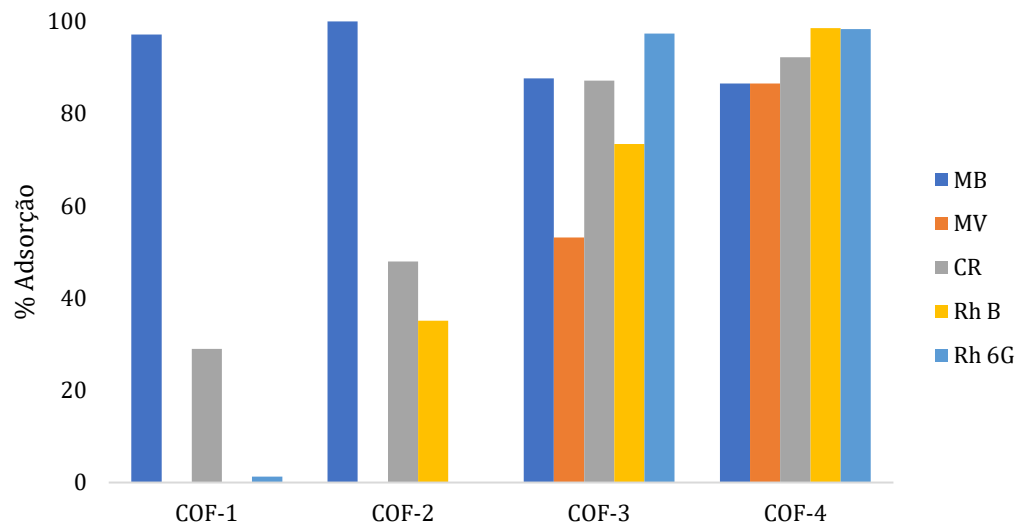
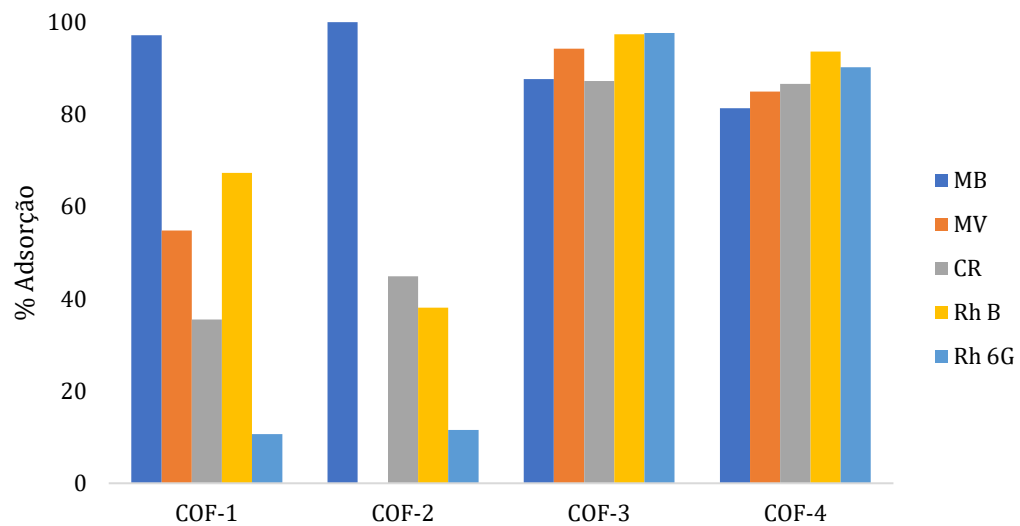
Anexo IV. Imagens SEM das membranas CA/MOF-5 e CA/HKUST-1 Act



Anexo IV. Imagens SEM das Membranas de Acetato de Celulose. CA/HKUST-1_{0,2}: (A) – Camada Ativa; (B) – Camada Porosa; (C) – *Cross-Section*. CA/MOF-5_{0,1}: (D) – Camada Ativa; (E) – Camada Porosa; (F) – *Cross-Section*. CA/MOF-5_{0,2}: (G) – Camada Ativa; (H) – Camada Porosa; (I) – *Cross-Section*. CA/HKUST-1 Act_{0,1}: (J) – Camada Ativa; (K) – Camada Porosa; (L) – *Cross-Section*. CA/HKUST-1 Act_{0,2}: (M) – Camada Ativa; (N) – Camada Porosa; (O) – *Cross-Section*.

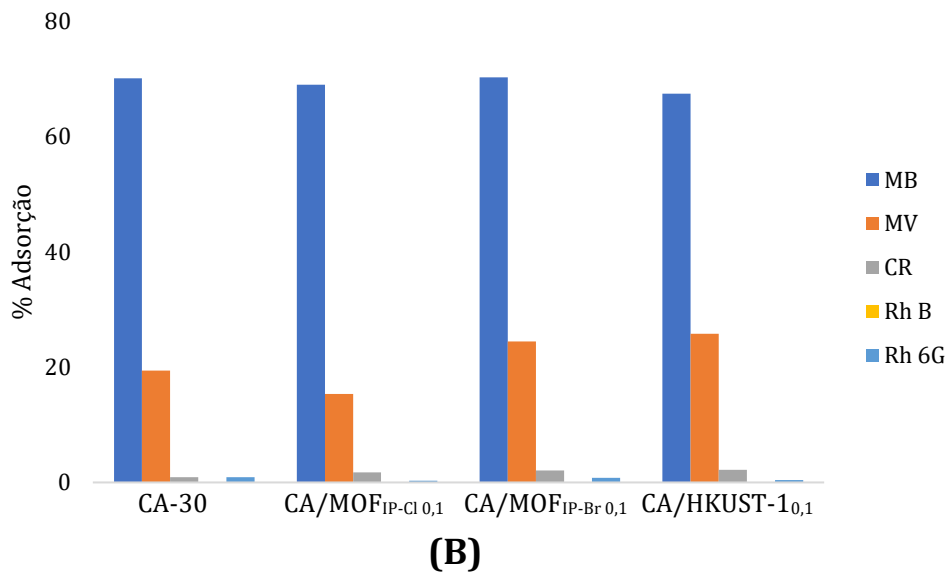
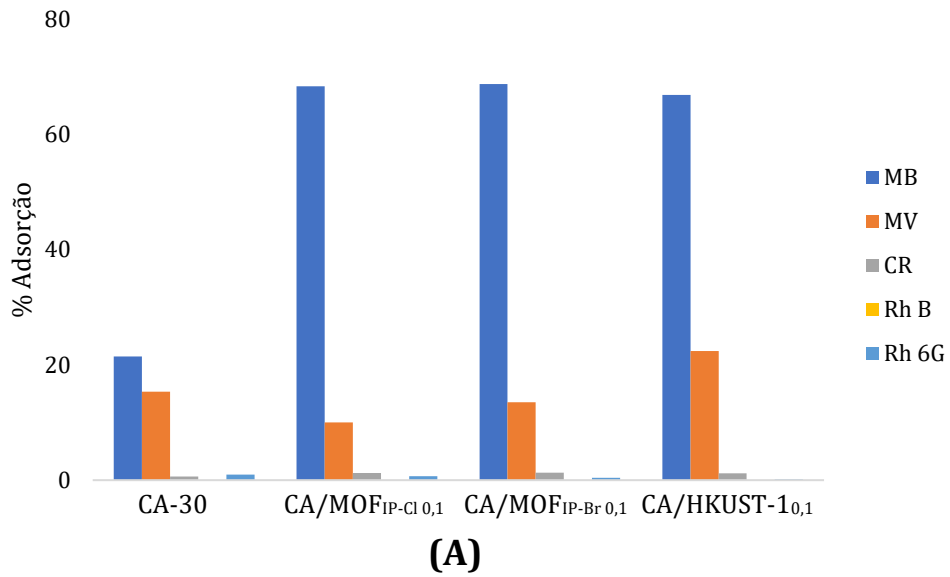
Anexo V. Ensaios de Adsorção com MOFs - 15 e 30 minutos**(A)****(B)**

Anexo V. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os MOFs HKUST-1, MOF-5, MOF_{IP-Cl} e MOF_{IP-Br}. (A) - 15 minutos; (B) - 30 minutos.

Anexo VI. Ensaios de Adsorção com COFs - 15 e 30 minutos**(A)****(B)**

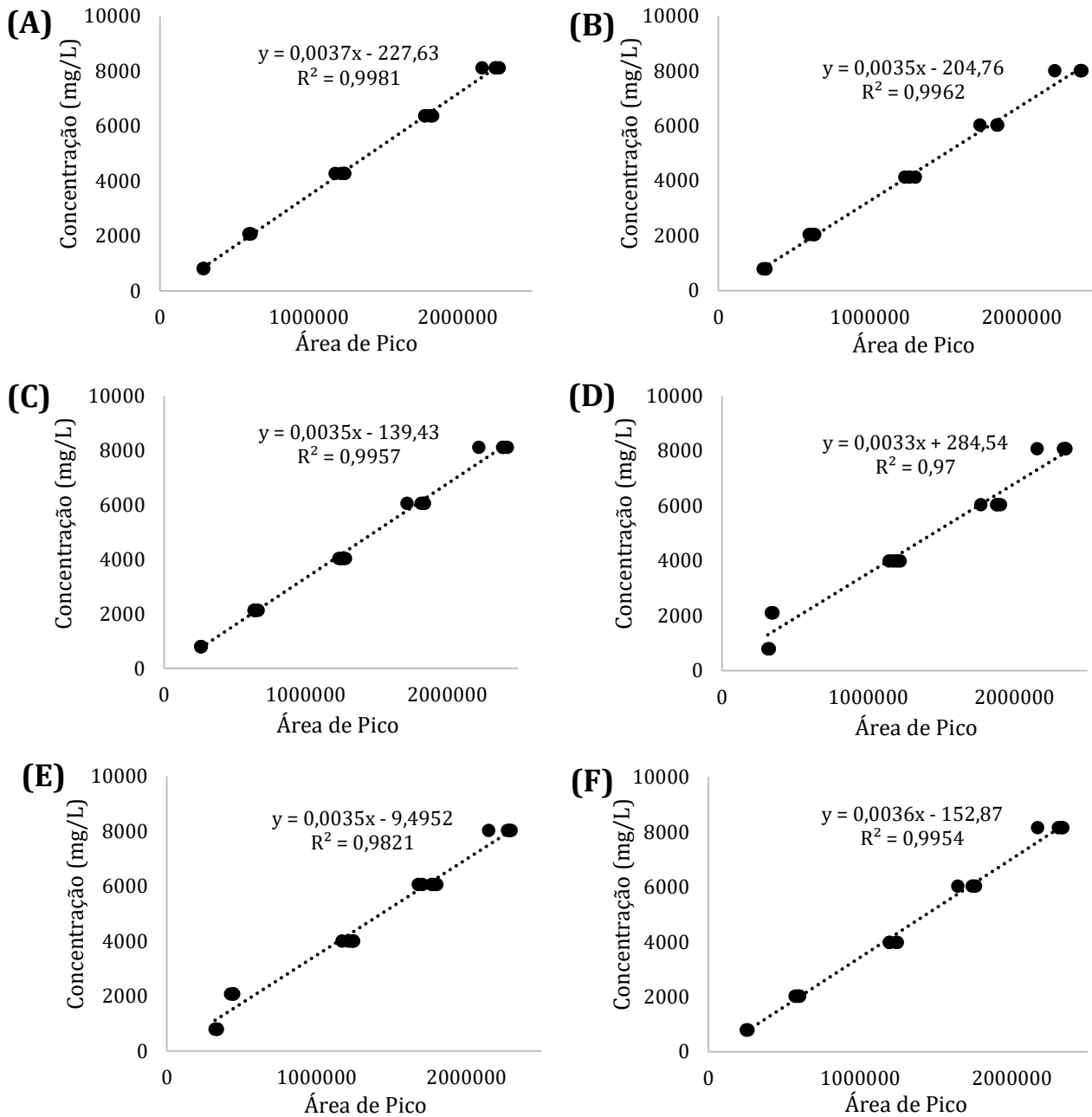
Anexo VI. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com os COFs COF-1, COF-2, COF-3, COF-4. (A) - 15 minutos; (B) - 30 minutos.

Anexo VII. Ensaio de Adsorção com Membranas em Suspensão - 15 e 30 minutos



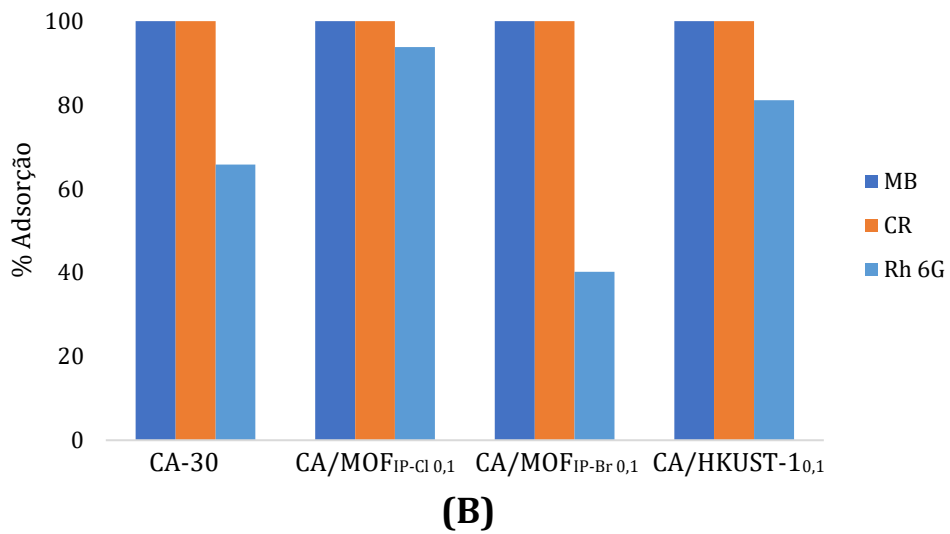
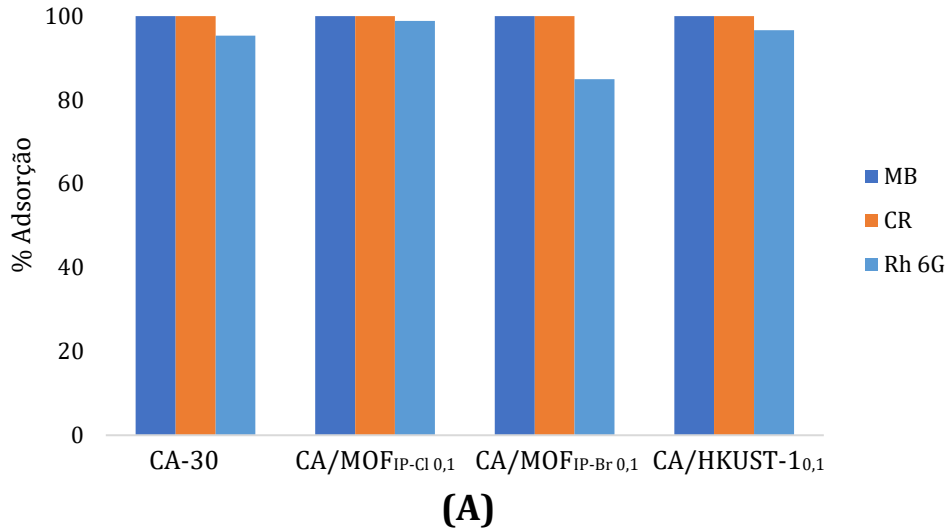
Anexo VII. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOFIP-Cl 0,1, CA/MOFIP-Br 0,1, CA/HKUST-1 em suspensão. (A) - 15 minutos; (B) - 30 minutos.

Anexo VIII. Retas de Calibração dos PEGs - 1000 Da, 3000 Da, 6000 Da, 10000 Da, 20000 Da e 35000 Da



Anexo VIII. Retas de Calibração dos PEGs estudados. (A) - 1000 Da; (B) - 3000 Da; (C) - 6000 Da; (D) - 10000 Da; (E) - 20000 Da; (F) - 35000.

Anexo IX. Ensaios de Permeação na Instalação de Ultrafiltração com corantes - 20 e 45 minutos



Anexo IX. Percentagem de adsorção obtida para 60 minutos de ensaios com as membranas CA-30, CA/MOFIP-Cl 0,1, CA/ MOFIP-Br 0,1, CA/HKUST-1 em suspensão. (A) - 20 minutos; (B) - 45 minutos.

