Revista Virtual de Química

Article

http://dx.doi.org/10.21577/1984-6835.20250015

Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Estruturas Metal-Orgânicas à Base de Cobalto (Co-MOFs) na Adsorção de Alaranjado de Metila em Solução Aquosa

Development, Characterization, and Application of Cobalt-Based Metal-Organic Frameworks (Co-MOFs) for Methyl Orange Adsorption in Aqueous Solution

Olímpio J. Silva Junior,[a,*] *Gabriel O. Costa*[b]

[a]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte,CEP 59291-727, São Gonçalo do Amarante-RN, Brasil
[b]Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, CEP 59112-490, Natal-RN, Brasil

***E-mail:** olimpio.silva@ifrn.edu.br

Submissão: 14 de Agosto de 2024

Aceite: 17 de Fevereiro de 2025

Publicado online: 25 de Fevereiro de 2025

A cobalt-based metal-organic framework (Co-MOF) was synthesized using the solvothermal method and tested for methyl orange (AM) adsorption in aqueous solution. The prepared samples were characterized by Powder X-Ray Diffraction (PXRD), Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR), Thermal Analysis (TGA-DTA), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The experimental data fitted the pseudo-second-order kinetic model. The Langmuir and Freundlich adsorption models were applied to describe the equilibrium isotherms, and the isotherm constants were also determined. The adsorption equilibrium data preferably fitted the Freundlich model. The samples were used for the adsorption of methyl orange at pH 7.0, showing maximum adsorption of 569 μmol g^{-1} and high efficiency in reuse, reaching 75% of the initial adsorption capacity in the second reuse cycle.

Keywords: Metal-organic framework; organic dye; dye adsorption; methyl orange.

1. Introdução

O uso intensivo de corantes em setores como papel, couro, plástico, produtos farmacêuticos, cosméticos, têxteis, alimentos e impressão, que são etapas cruciais nos processos de produção, demanda uma quantidade substancial de água associada ao tingimento e uso de corantes. A presença disseminada de indústrias que incorporam corantes em seus processos de produção resulta na liberação significativa desses compostos em efluentes,[1-6] contribuindo para o aumento de poluentes em corpos d'água. Essa prática se torna uma das principais fontes de contaminação aquática, levando a consequências tóxicas, mutagênicas e carcinogênicas.[1-3,7] Além disso, a natureza quimicamente estável dos corantes, resistente à luz, calor e agentes oxidantes, dificulta sua eliminação natural do ambiente.[3,8] Com o crescimento exponencial da população associado à urbanização e industrialização, a poluição ambiental da água tornou-se um problema grave para o desenvolvimento sustentável da sociedade e da ecologia. Grandes quantidades de contaminantes orgânicos sintéticos, como corantes, pesticidas e produtos farmacêuticos, são descarregadas diariamente em águas residuais e entram em corpos d'água naturais, colocando uma pressão alarmante sobre a escassez de água. A poluição por corantes, amplamente utilizados na indústria têxtil e em outras indústrias, é particularmente preocupante devido à sua toxicidade e resistência à biodegradação.[9]

A crescente produção de corantes sintéticos, que ultrapassa 1 milhão de toneladas por ano, e seu descarte direto no ambiente sem tratamento adequado agravam significativamente a poluição da água. [10] Diversas abordagens têm sido desenvolvidas para remover corantes orgânicos de meio aquáticos, incluindo métodos químicos, biológicos e físicos.[1,3] Dentre os métodos de degradação explorados estão a adsorção, extração, precipitação, separação por membrana, coagulação, degradação biológica, catálise química, processos eletroquímicos, fotocatálise e processos de oxidação avançada.[5] Técnicas como coagulação/floculação química, processos oxidativos, troca iônica e ultrafiltração são empregadas para remover essas substâncias, embora enfrentem obstáculos devido ao alto custo, muitas vezes tornando-os inviáveis.[7] Entre as alternativas, a adsorção físico-química se destaca por sua eficiência, relação custo-benefício, simplicidade operacional e a pela possibilidade de reutilizar o adsorvente com diferentes tipos de corantes.[1-3]

©2025 Sociedade Brasileira de Química

This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License.

Além disso, a detecção de corantes orgânicos em sistemas de água doméstica tornou-se cada vez mais comum devido ao rápido crescimento industrial. Remover ou degradar esses corantes a níveis aceitáveis antes de liberar águas residuais no ambiente natural é crucial, e esse desafio atraiu significativa atenção de cientistas em busca de métodos eficientes para tratar esses poluentes persistentes.[11] A indústria têxtil contribui significativamente para a poluição da água, com a liberação excessiva de águas residuais contendo corantes artificiais e sais inorgânicos como NaCl e Na_2SO_4. Aproximadamente 70 milhões de toneladas métricas de corantes artificiais são anualmente fabricadas globalmente, e as indústrias têxteis consomem mais de 10.000 toneladas métricas desses corantes.[12]

Muitos materiais podem ser utilizados para realizar a eliminação de corantes, incluindo carvão ativado,[3] zeólitas,[8] sílica,[13] estruturas metal-orgânicas (MOFs),[1-6,14-23] óxido de grafeno e compósitos,[24] bem como subprodutos naturais como casca de banana e bagaço de cana-de-açúcar.[25] As estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm atraído crescente atenção na indústria química devido às suas elevadas áreas superficiais e à possibilidade de ajuste de suas propriedades, diferenciando-se de outros materiais mesoporosos, como sílicas e zeólitas. As MOFs são polímeros de coordenação caracterizados por fortes ligações entre átomos metálicos e ligantes orgânicos, resultando em estruturas estáveis e moldáveis. Essa modularidade permite que os poros das MOFs sejam ajustados de acordo com o tipo de cluster metálico e o ligante utilizado, oferecendo controle sobre a topologia e o diâmetro dos poros. Com esses atributos, as MOFs têm se destacado em aplicações de armazenamento e separação de gases e como catalisadores eficientes em processos químicos, consolidando-se como uma classe promissora de materiais porosos na última década.[26-33] Esses materiais têm atraído significativo interesse na comunidade científica,[34] com várias décadas de pesquisa relatando seu uso em diversas aplicações industriais, incluindo armazenamento de gases,[35] [4] [4] processos de separação,[45-48] sensores,[49-57] catalisadores[25,58-63] e eletrodos,[64] devido à sua cristalinidade, alta porosidade e robustas interações ligante metal-orgânicas.[65-67]

As estruturas metal-orgânicas (MOFs) têm sido amplamente estudadas para a remoção de corantes, destacando-se por sua elevada área superficial, alta porosidade e capacidade de regeneração. MOFs contendo metais como Fe, Zn, Cu e Co apresentam propriedades favoráveis para adsorção, combinando seletividade e eficiência na captura de poluentes. Entretanto, enquanto MOFs à base de ferro e cobre já foram extensivamente exploradas, aquelas baseadas em cobalto permanecem menos investigadas no contexto da adsorção de corantes. Neste estudo, uma Co-MOF foi sintetizada pelo método solvotérmico e sua eficiência na adsorção do alaranjado de metila (AM), um corante aniônico amplamente utilizado na indústria, foi avaliada em soluções aquosas. A estrutura e as propriedades do material foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), análise térmica e espectroscopia, revelando uma matriz altamente eficiente como adsorvente. A forte interação eletrostática entre o material e o corante, aliada à sua estabilidade e potencial de reutilização, reforça sua aplicabilidade no tratamento de efluentes, contribuindo para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para a descontaminação da água.

2. Experimental

2.1. Materiais

Todos os reagentes foram utilizados conforme recebidos, sem purificação adicional. Acetato de cobalto(II) tetrahidratado ($C_4H_6CoO_4.4H_2O$, Proquímios), ácido tereftálico (1,4-H_2BDC, 99%, Sigma-Aldrich), N,N-dimetilformamida (DMF, 99,8%, Dinâmica), etanol (C_2H_5OH, 99,5%, Atriom) e alaranjado de metila (AM, $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$, ISOFAR).

2.2. Síntese da MOF de cobalto

A preparação do Co-MOF foi realizada com base no procedimento publicado por Bagherzadeh, Ashouri e Đaković.[68] 10,0 mL de solução de DMF contendo 2,0 mmol de acetato de cobalto (II) tetrahidratado foram adicionados a uma solução contendo 2,0 mmol de ácido 1,4-benzenodicarboxílico em 10,0 mL de DMF em um recipiente de amostra simples. A solução foi aquecida a 353 K por 48 horas, sem qualquer agitação ou oscilação, depois a temperatura foi gradualmente reduzida para 333 K (2 K h^{-1}) e mantida por 48 horas, obtendo cristais roxos de Co-MOF. A temperatura da solução foi medida com um termômetro digital. O produto sólido obtido foi centrifugado cinco vezes a 6000 rpm por cerca de 10 minutos, lavado com DMF. Após a lavagem, as amostras foram secas em forno a 293 K por 24 horas. Finalmente, as amostras foram moídas com o auxílio de um almofariz e pilão de ágata, armazenadas em tubos Eppendorf e rotuladas.

2.3. Testes de adsorção

Todos os experimentos foram realizados em triplicata, garantindo a reprodutibilidade dos resultados e demonstrando boa consistência entre as medições. O efeito do pH da solução no processo de adsorção do AM pelo Co-MOF foi estudado na faixa de 1,7 a 11,6, utilizando 10,0 mL de uma solução com concentração de 153 μmol L^{-1} do corante e 10,0 mg de Co-MOF, a uma temperatura de 293,0 K. O pH foi controlado usando soluções de HCl 0,10 mol L^{-1} e NaOH 0,10 mol L^{-1} para acidificar/alcalinizar as soluções de corante, respectivamente. As curvas cinéticas foram obtidas utilizando concentrações de 76, 153, 305, 458 e 611 μmol L^{-1} a temperaturas de 293, 303 e 313 K, em uma solução de AM com pH 7,0, 50 mL de solução de AM e 50 mg de Co-MOF foram utilizados por cinco horas. A capacidade de adsorção foi monitorada em 0,5, 1, 2, 3 e 5 horas.

As isotermas de Langmuir e Freundlich foram obtidas em testes de três horas usando 10 mL de solução de AM (pH 7,0) e 10 mg de Co-MOF. Os testes foram realizados para concentrações de 76, 153, 305, 458 e 611 μmol L^{-1} a temperaturas de 293, 303 e 313 K. Para o estudo de reutilização do adsorvente, uma solução de corante de 305 μmol L^{-1} (pH 7,0) foi utilizada em testes de três horas a 293 K. A dessorção foi realizada lavando o material com 10 mL de etanol 99,5%, três vezes, e secando em forno a 333 K. A capacidade de adsorção em equilíbrio Q_e (μmol g^{-1}) foi calculada usando a Equação 1:[69-72]

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

onde C_0 e C_e são as concentrações inicial e final de AM, respectivamente, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente.

2.4. Instrumentos e métodos

As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM equipado com detector de raios X por dispersão de energia (EDS), modelo TESCAN VEGA3 operando a 10 kV e detector de elétrons secundários (SE). As análises de difração de raios X em pó (PXRD) foram realizadas em um Bruker D2 Phaser trabalhando com radiação Cu-Kα (λ_{Cu} = 1,542 Å). As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas em um sistema de análise térmica Shimadzu DTG-60H. As amostras foram aquecidas de 303 a 1173 K a 10 K.min^{-1} sob uma atmosfera de nitrogênio. As análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (ATR-FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Bruker Vertex 70/v. O pH foi medido usando um medidor de pH Hanna modelo pH21 e eletrodo HI1110 com corpo de vidro, junção única, preenchimento de gel e uso geral.

As concentrações de AM foram determinadas utilizando valores de absorbância medidos a 465 nm através dos espectros das soluções analisadas. Os valores de absorbância foram convertidos em valores de concentração de AM usando uma curva de calibração. Foram preparadas cinco soluções padrão com pH 7,0 e 1, 2, 3, 4 e 5 ppm de AM . Os espectros UV dessas soluções foram então adquiridos, e os respectivos valores de absorbância foram utilizados para construir a curva de calibração. Todos os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro UV Biospectro modelo SP-220.

3. Resultados e Discussão

O difratograma de raios X, apresentado na Figura 1, mostra os resultados da amostra sintetizada neste estudo comparados com os dados relatados por Bagherzadeh, Ashouri e Đaković (CCDC nº 884088).[68] A análise comparativa dos difratogramas das amostras revelou que a amostra sintetizada coincide com a $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ reportada por Bagherzadeh, Ashouri e Đaković. Essa semelhança nas fases cristalinas sugere uma correspondência substancial na estrutura atômica e na composição química entre as duas amostras.

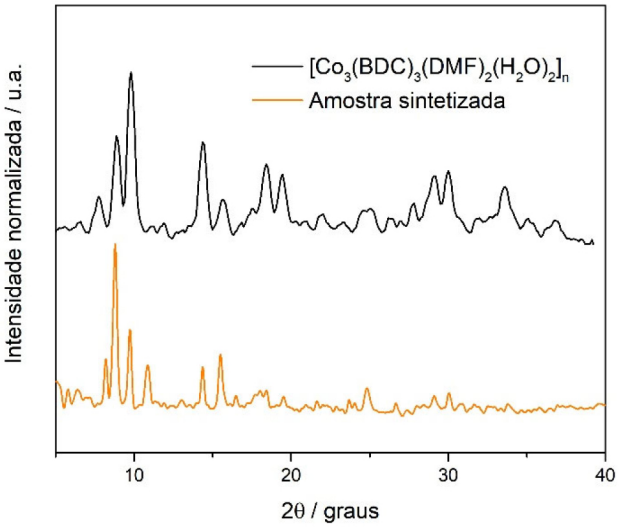


Figura 1. Difratograma de raios X da amostra sintetizada neste estudo comparado com $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ reportada por Bagherzadeh, Ashouri e Đaković[68]

A análise estrutural por difração de raios X de monocristal, reportada na literatura,[68] indicou que $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ cristaliza na estrutura monoclínica do grupo espacial P21/n. Esta estrutura MOF é formada por octaedros Co–O6 interconectados por ligantes 1,4-benzenodicarboxilato, Figura 2. O polímero de coordenação $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ apresenta uma estrutura periódica bidimensional, construída a partir de unidades de construção secundárias (SBUs) isoladas, cada uma composta de octaedros CoIIO6 compartilhando vértices. O polímero de coordenação Co-carboxilato 2D de $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$ é gerado por cadeias lineares bidimensionais infinitas através de interações covalentes. A estrutura MOF consiste em unidades Co–O–C, onde os ligantes carboxilato coordenam aos centros metálicos de maneiras específicas, contribuindo para a formação da cadeia polimérica 2D. Na estrutura cristalina, dois centros de Co distintos e simetricamente independentes são interconectados por unidades de benzeno através de ligações de 1,4-benzenodicarboxilato, criando uma estrutura 2D no plano (101).[68]

As distâncias de ligação Co2–O (oxigênios carboxilato coordenados) e Co2–O7 (molécula de DMF coordenada) são 2,02-2,24 Å e 2,03 Å, respectivamente. Os ângulos de ligação O8–Co2–O1 na posição axial, O6–Co2–O5, e O5–Co2–O3 na posição equatorial são 169,61°, 59,11° e 95,61°, respectivamente. Portanto, a geometria de coordenação ao redor de Co2 é um octaedro distorcido. As

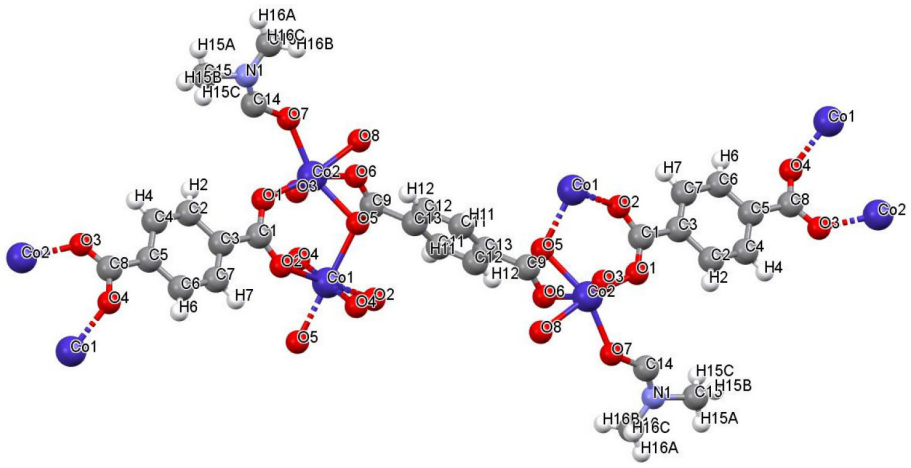


Figura 2. Os íons Co(II) nas posições gerais, Co1 e Co2, são cercados por seis átomos de oxigênio em uma geometria octaédrica. Co1 é cercado por seis átomos de oxigênio de três diferentes ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (O2, O4 e O5). Em contraste, Co2 é cercado por um oxigênio de DMF na posição equatorial (O7) e cinco oxigênios de 1,4-benzenodicarboxilato (O1, O3, O5, O6 e O8), completando a esfera de coordenação octaédrica

distâncias de ligação Co1–O nas posições axial e equatorial são 2,17 Å e 2,10 Å, respectivamente, e os ângulos de ligação O5–Co1–O2 e O5–Co1–O4 são 180,01° e 92,91°, respectivamente. Assim, a esfera de coordenação Co1–O6 é um octaedro ligeiramente distorcido.[68]

As análises de FTIR, apresentadas na Figura 3, da MOF e do ligante puro indicam a coordenação do cobalto pelos grupos carboxilato dos ligantes, evidenciada pela banda pronunciada em torno de 1356 cm^{-1} no estiramento simétrico $\nu_s(COO^-)$ e pelas bandas em 1501 e 1575 cm^{-1} no estiramento assimétrico $\nu_{as}(COO^-)$. A ausência do modo vibracional νC=O (COOH) na faixa de 1680 a 1800 cm^{-1} corrobora isso, mostrando apenas a presença de grupos carboxilato desprotonados. A banda mais larga entre 3000 e 3555 cm^{-1} está associada à presença de moléculas de água coordenadas.

A análise das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) revelam características importantes da morfologia da $[Co_3(BDC)_3(DMF)_2(H_2O)_2]_n$, Figura 4. Observou-se que as partículas apresentam uma morfologia hierárquica, com estruturas em forma de "flores" compostas por lâminas finas ou filamentos que se projetam a partir da superfície dos aglomerados. Essa organização sugere um crescimento anisotrópico das partículas durante a síntese, influenciado pelas interações entre os ligantes 1,4-benzenodicarboxilato (BDC) e os centros metálicos de cobalto. As partículas possuem dimensões na faixa micrométrica, como indicado pela escala de 5 µm, enquanto as subunidades estruturais apresentam dimensões submicrométricas, conferindo ao material uma alta área superficial. A superfície dos aglomerados apresenta uma textura rica em detalhes, com características homogêneas em termos de distribuição e organização geral das partículas. Essa morfologia, combinada com a porosidade inerente à estrutura do material, sugere um elevado potencial para aplicações em adsorção, catálise e separação molecular, devido à maior exposição de sítios ativos e à facilidade no transporte de massa.

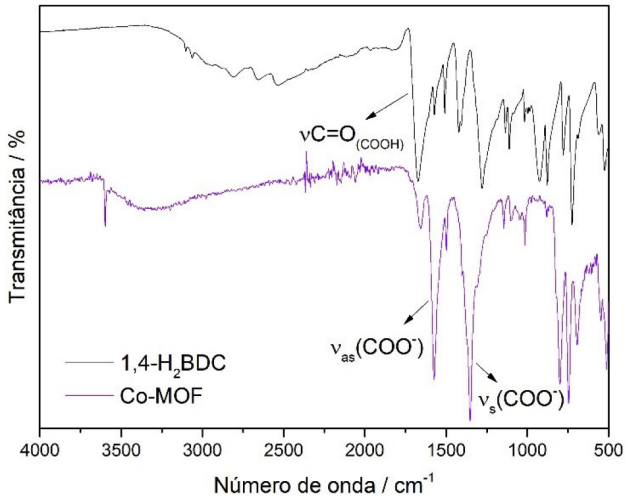


Figura 3. Espectro de FTIR da amostra de Co-MOF sintetizada e do ligante 1,4-H_2BDC

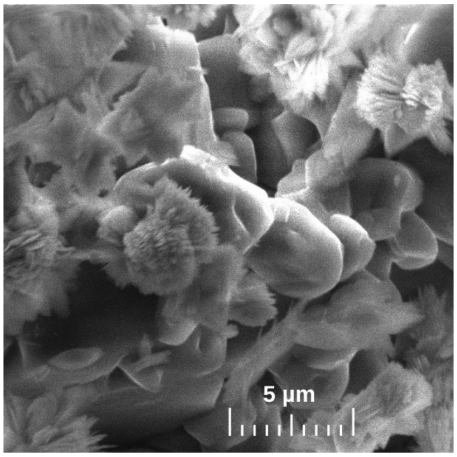


Figura 4. MEV da amostra de Co-MOF sintetizada

A estabilidade térmica dos Co-MOFs foi avaliada por meio de análise termogravimétrica (TGA), conforme ilustrado na Figura 5. As curvas de TGA inicialmente revelam uma perda de massa na faixa de temperatura entre 358 e 473 K atribuída à desidratação de moléculas de água e DMF coordenadas aos centros metálicos. As amostras permanecem estáveis até aproximadamente 673 °C, ponto em que ocorrem mais duas etapas significativas de perda de massa. Essas etapas estão associadas ao início do colapso da estrutura do Co-MOF devido à decomposição do ligante orgânico, ácido tereftálico, culminando na provável formação de óxido de cobalto.

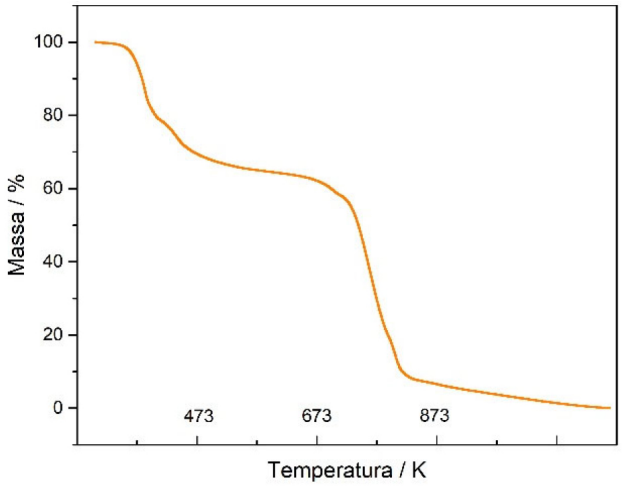


Figura 5. TGA da amostra de Co-MOF sintetizada

As amostras sintetizadas foram submetidas a testes de adsorção para avaliar sua capacidade de remover o alaranjado de metila de soluções aquosas. Observou-se que a capacidade de adsorção do Co-MOF aumenta rapidamente com o aumento do pH, saindo de 1,70 e atingindo um valor máximo em torno de pH 4,32, conforme ilustrado na Figura 6. Após esse ponto, a capacidade de adsorção diminui gradualmente à medida que o pH aumenta até 11,58, onde é registrado o nível mínimo de adsorção. Considerando que o AM é um corante aniônico, conclui-se que a interação eletrostática desempenha um papel crucial nesse processo. Em meios altamente ácidos, a carga superficial do adsorvente torna-se positiva devido à protonação do material (adsorção de H^+), favorecendo a atração e captura das espécies aniônicas do corante.

Os experimentos de adsorção foram realizados para uma solução de alaranjado de metila com uma concentração de 305 µmol L^{-1} a 293 K, 303 K e 313 K, conforme mostrado na Figura 7, por 5 horas, pH 7,0. O aumento da temperatura causa uma redução na capacidade de adsorção do MOF, pois é um processo exotérmico, no qual, em condições de equilíbrio termodinâmico, o aumento da temperatura favoreceu a diminuição da adsorção. Portanto, a temperatura mais adequada para conduzir as etapas de investigação e alcançar maior adsorção do corante pelo MOF é 293 K.

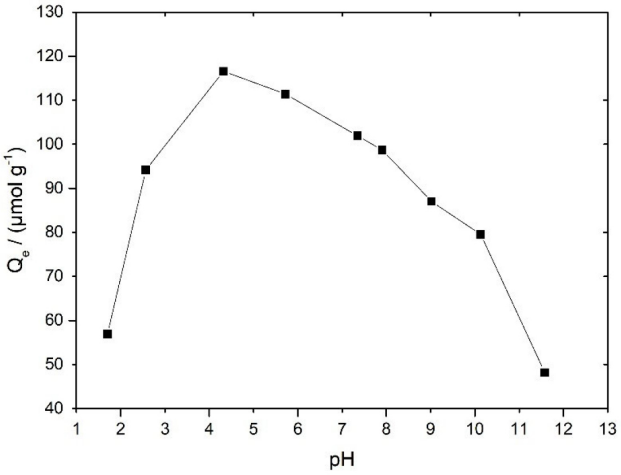


Figure 6. Capacidade de adsorção com variação do pH da solução

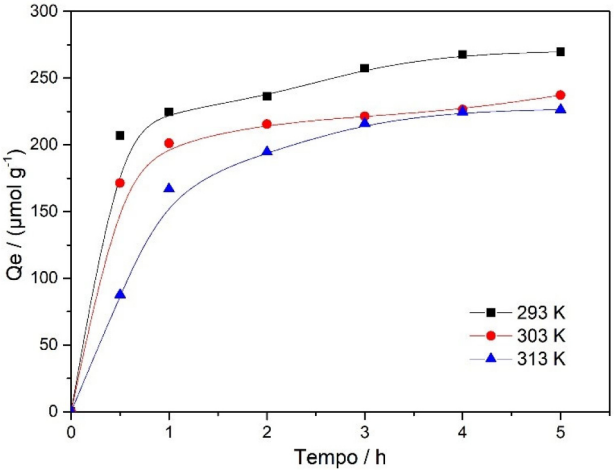


Figura 7. Capacidade de adsorção com variação de temperatura

Em relação às isotermas de adsorção, dois modelos foram aplicados na análise dos dados para identificar o modelo cinético relacionado à natureza da adsorção do corante: os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.[1,3,6,73-76]

Quando o modelo de pseudo-segunda ordem foi aplicado,[6,15,74,75,77-83] a equação linearizada, Equação 2, foi utilizada, onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Q_t é a capacidade de adsorção no tempo t, K_2 é a constante de taxa de adsorção, e t é o tempo de reação em um dado instante. O modelo foi proposto por Ho e McKay,[84] onde se define que a taxa de reação depende da quantidade de soluto adsorvida na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio.

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \qquad (2)$$

A Figura 8 mostra o gráfico de dados aplicado ao modelo de pseudo-segunda ordem, que apresenta dispersão mínima, Tabela 1.

As Equações 3 e 4 também são usadas para este modelo

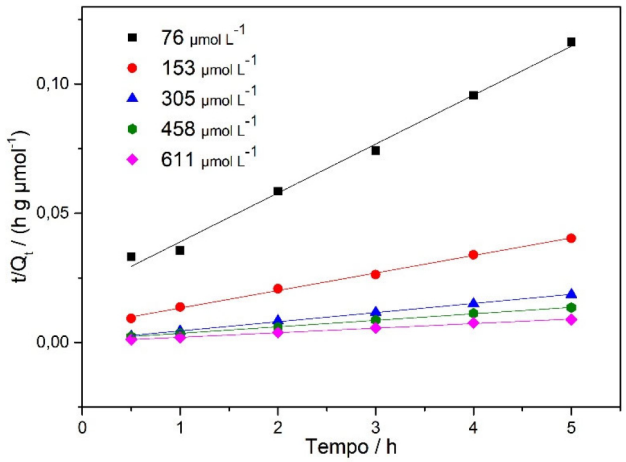


Figura 8. Linearização para o modelo de pseudo-segunda ordem na adsorção de AM a 293 K

para obter a meia-vida, $t_{1/2}$, e a taxa inicial de adsorção, h, respectivamente.[1,6]

$$t_{1/2} = k_2 Q_e \quad (3)$$

$$h = \frac{1}{k_2 Q_e^2} \quad (4)$$

A Tabela 2 mostra que o coeficiente de determinação para o modelo de pseudo-segunda ordem é maior e mais preciso do que o encontrado no modelo de pseudo-primeira ordem. Assim, o modelo de pseudo-segunda ordem é identificado como o mais adequado para descrever a cinética dos testes realizados. Avaliando os coeficientes de determinação de ambos os modelos, conforme apresentado na Tabela 2, é possível determinar qual modelo cinético representa melhor a adsorção do material estudado. O valor obtido para a capacidade de adsorção foi significativamente maior, 286 μmol g^{-1}, na temperatura mais baixa de 293 K, comparado a 244 μmol g^{-1}, na temperatura de 313 K. Além disso, as taxas iniciais de adsorção, h, e a constante, k_2, foram maiores a 293 K, e o período para o sistema atingir metade de sua capacidade total de adsorção foi de aproximadamente 15 minutos. Considerando a concentração aplicada, os resultados mais notáveis foram registrados a 293 K, como ilustrado nas isotermas de adsorção na Figura 7.

Na Figura 9, as curvas cinéticas experimentais e teóricas são apresentadas. A curva teórica foi plotada a partir do modelo de pseudo-segunda ordem utilizando a Equação 5 em sua forma não linearizada:

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (5)$$

onde Q_e é a capacidade de adsorção no equilíbrio,[1,6] Q_t é a capacidade de adsorção no tempo t, k_2 é a constante de taxa de adsorção, e t é o tempo de reação em um dado instante. As curvas experimentais e teóricas mostram alta compatibilidade, quase se sobrepondo.

As isotermas de adsorção são amplamente utilizadas para descrever o progresso da adsorção e investigar os mecanismos de adsorção e processos de equilíbrio.[1] Os dados de equilíbrio para o Co-MOF foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich.[69,70,85] A funcionalidade desses modelos de isotermas em relação ao fenômeno de adsorção foi investigada analisando o coeficiente de determinação. Esses modelos fornecem uma visão teórica sobre a dinâmica entre o adsorvente sólido e o adsorbato em solução, indicando teoricamente as propriedades da superfície do adsorvente e o mecanismo de adsorção. Na Figura 10, os resultados em relação à capacidade de adsorção em função da concentração de corante no equilíbrio são apresentados para examinar a saturação do MOF e determinar a capacidade máxima de adsorção dessa estrutura metal-orgânica para o corante. À medida que a

Tabela 1. Valores para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para uma concentração de 305 μmol L^{-1}

Modelo		293 K	303 K	313 K
Pseudo-primeira ordem	Q_e (μmol g^{-1})	173	165	156
	K_1	0,98	0,80	0,77
	R^2	0,91	0,96	0,97
Pseudo-segunda ordem	Q_e (μmol g^{-1})	286	256	244
	K_2 (L^{-1} h^{-1} μmol)	0,013	0,0084	0,0088
	R^2	0,99	0,99	0,99
	h (μmol L^{-1} h^{-1})	1111	556	526
	$t_{1/2}$ (h)	0,25	0,46	0,46

Tabela 2. Coeficientes de determinação para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem em diferentes concentrações de AM a 293,0 K

C_0 (μmol L^{-1})	76	153	305	458	611
Pseudo-primeira ordem	0,99	0,97	0,91	0,95	0,74
Pseudo-segunda ordem	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

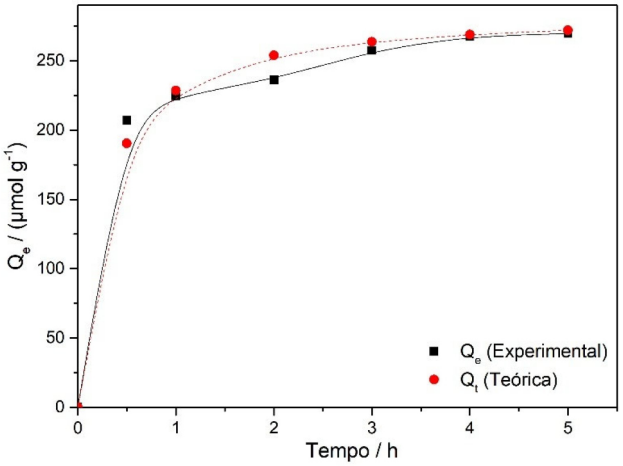


Figura 9. Curvas experimentais e teóricas para a adsorção de alaranjado de metila a 293 K e 305 μmol L^{-1}

temperatura diminui, a eficiência de adsorção se intensifica, sugerindo que o processo de adsorção é exotérmico. Além disso, com o aumento da concentração de adsorvato, tanto a capacidade de adsorção quanto a concentração atingiram um aumento no equilíbrio.

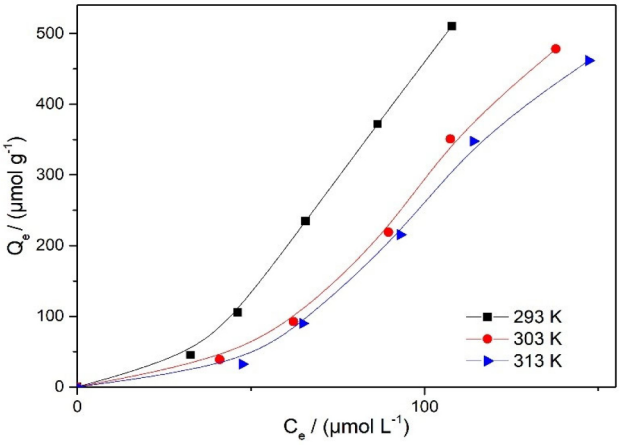


Figura 10. Isotermas de adsorção em diferentes temperaturas

A Equação 6 descreve a forma não linearizada do modelo de Langmuir.[1,6,15,86] A forma mais utilizada é sua forma linearizada, Equação 7,[3,73-75,77-82] aplicada à regressão linear e à análise do coeficiente de determinação para avaliar a adequação ao modelo. Para as equações linear e não linear, Ce é a concentração de equilíbrio, Qe é a capacidade de adsorção no equilíbrio, Qm é a capacidade máxima de adsorção, e Kl é a constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção e afinidade dos sítios de ligação.[14]

$$Q_e = \frac{KlQ_mC_e}{1+KlC_e} \quad (6)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_mKl} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

As curvas das isotermas de adsorção são representadas utilizando o modelo de Langmuir, empregando sua forma linear e aplicando a análise de regressão linear em várias temperaturas. As informações foram coletadas sob diferentes condições de concentração e temperatura, com um período experimental de cinco horas.

No gráfico da Figura 11, que mostra a relação entre a razão da concentração de equilíbrio e a capacidade de adsorção ($Ce.Qe^{-1}$) em relação à concentração de equilíbrio (Ce), os pontos exibem uma distribuição dispersa e não se alinham adequadamente com o modelo, indicando variação nos dados de linearização. Isso sugere que o modelo utilizado não caracteriza de maneira eficiente a interação do corante com o MOF. A falta de ajuste observada no gráfico é corroborada pelos valores obtidos para o coeficiente de determinação.

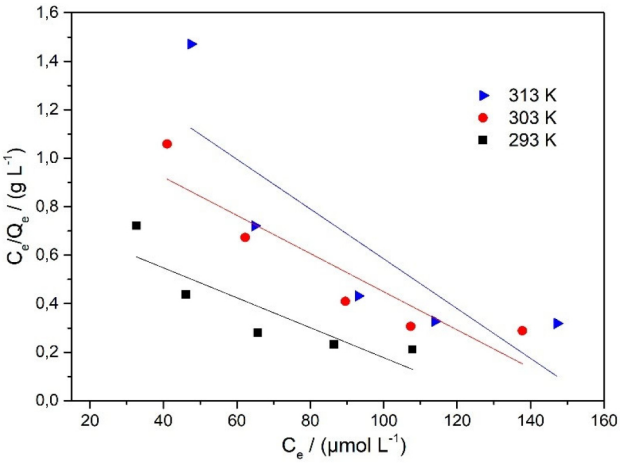


Figura 11. Linearização das Isotermas de Adsorção utilizando o Modelo de Langmuir

O modelo de Freundlich é outro modelo utilizado para analisar os mecanismos de adsorção e o processo de equilíbrio.[6,70,72] Este modelo é amplamente utilizado em sistemas líquido-sólido, onde, do ponto de vista energético, a interação entre a superfície do adsorvente e as espécies adsorvidas nos poros é heterogênea. O modelo é descrito pela Equação 8.[1] A forma mais utilizada é sua forma linearizada, Equação 9, aplicada à regressão linear e à análise do coeficiente de determinação para avaliar a adequação do modelo. Para Q_e, trata-se da capacidade de adsorção no equilíbrio, K_F é a constante de Freundlich, Ce é a concentração de equilíbrio, e n é a constante que indica a intensidade da adsorção e a afinidade do adsorvente pelo adsorbato.[72,74,75,77-82]

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (8)$$

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n}\ln C_e \quad (9)$$

As isotermas de adsorção foram desenvolvidas usando o modelo de Freundlich, empregando sua equação linear e procedendo com a regressão linear em diferentes

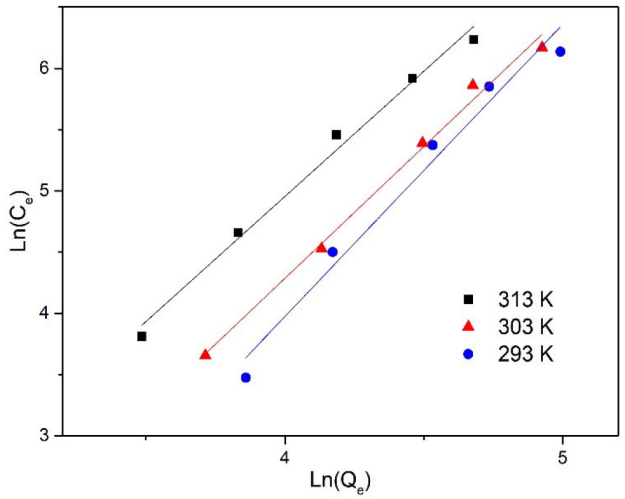


Figura 12. Linearização das isotermas de adsorção utilizando o modelo de Freundlich

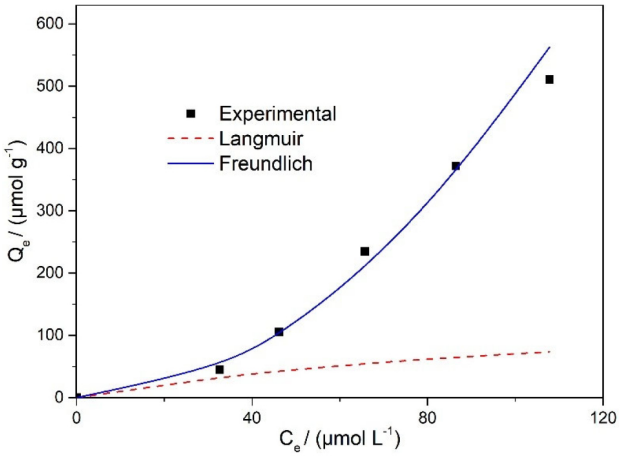


Figura 13. Curva de Adsorção calculada a partir dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir comparada com os valores experimentais na mesma temperatura, 293 K

temperaturas, conforme ilustrado na Figura 12. Os resultados obtidos vieram de várias concentrações e temperaturas, com cada experimento durando cinco horas. Os valores derivados da linearização são apresentados na Tabela 3, indicando coeficientes de determinação muito próximos de 1,0, os quais são superiores aos obtidos pelo modelo de Langmuir. A constante de equilíbrio, K_F, mostra altos valores na temperatura mais baixa de 293 K, alinhando-se com o modelo de Freundlich, que prevê uma adsorção mais significativa em temperaturas mais baixas, indicando um processo exotérmico. Em relação à favorabilidade do processo, o valor de n, que expressa a intensidade da adsorção, sugere condições favoráveis quando 1/n varia entre 0,1 e 1,0,[1] ou quando n está entre 1,0 e 10,0, e é considerado desfavorável quando n está abaixo de 1,0.[70,72] Assim, os valores calculados exibidos para n apontam para processos desfavoráveis.[70]

A Figura 13 mostra a curva de adsorção experimental e as curvas teóricas para os modelos de adsorção propostos por Langmuir e Freundlich.[69]

A Tabela 4 apresenta os dados relativos às capacidades de adsorção experimentais e teóricas para cada modelo estudado, onde os valores calculados (Qe,cal), derivados da equação não linear, quando comparados com os valores experimentais (Qe,exp), revelam uma maior correspondência dos resultados do modelo de Freundlich com os valores experimentais para cada concentração. Isso é corroborado pelo coeficiente de determinação, que indica o modelo de Freundlich como o mais adequado para descrever as interações entre a MOF e o corante. Nas representações gráficas, tanto para as curvas experimentais quanto para as teóricas, os pontos experimentais estão mais próximos da curva de Freundlich do que da curva de Langmuir. Em contextos cinéticos, particularmente em isotermas de adsorção, os valores mais relevantes de capacidade de adsorção ocorrem em condições de temperatura reduzida, indicando um processo de adsorção exotérmico.

O modelo mais adequado para descrever a adsorção de alaranjado de metila (AM) em MOFs depende das características da superfície do adsorvente. O modelo de Langmuir é ideal para superfícies homogêneas, onde a adsorção ocorre em sítios específicos e forma uma monocamada, enquanto o modelo de Freundlich é mais adequado para superfícies heterogêneas, com sítios de adsorção de diferentes energias e possibilidade de formação de multicamadas. No caso da MOF utilizada neste estudo, a análise SEM revelou uma morfologia hierárquica com aglomerados irregulares e estruturas em forma de flores, características que evidenciam uma superfície heterogênea. Essa heterogeneidade é típica de MOFs e favorece interações

Tabela 3. Valores calculados a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich em diferentes temperaturas

Modelo		293,0 K	303,0 K	313,0 K
Langmuir	Q_m (μmol g^{-1})	161	127	97
	K_L ($L{\cdot}mol^{-1}$)	7801	6388	6398
	R_L	0,63	0,79	0,83
	R^2	0,77	0,84	0,70
Freundlich	Q_e (μmol g^{-1})	569	532	566
	K_F (μmol g^{-1})	0,04	0,01	0,004
	n	0,49	0,46	0,42
	R^2	0,99	0,99	0,98

Tabela 4. Capacidade de adsorção calculada a partir dos modelos de isoterma de Freundlich e Langmuir em relação aos valores experimentais a temperatura de 293 K

Concentração (μmol L^{-1})	$Q_{e,exp}$ (μmol g^{-1})	$Q_{e,cal}$ (μmol g^{-1})	
		Freundlich	Langmuir
76	45	49	33
153	105	100	43
305	235	205	55
458	372	359	65
611	511	563	74

variáveis entre o adsorbato e os sítios ativos, tornando o modelo de Freundlich o mais apropriado para descrever o processo de adsorção. Assim, a escolha do modelo de Freundlich está alinhada com a natureza da superfície da MOF observada nas análises morfológicas realizadas.

A capacidade de adsorção do material utilizado neste trabalho, 569 μmol g^{-1}, apresenta-se em um patamar competitivo quando comparada com os outros materiais relatados na literatura, Tabela 5. Esse valor é superior ao de materiais amplamente utilizados, como o carvão ativado (34 μmol g^{-1}), UiO-66 (527 μmol g^{-1}) e NH_2-UiO-66 (89 μmol g^{-1}), evidenciando a eficiência do material estudado em relação a adsorventes convencionais. Além disso, se aproxima de outros sistemas derivados de MOFs, como o PED-MIL-101 (593 μmol g^{-1}), cuja capacidade de adsorção está mais próxima do valor observado. Por outro lado, a capacidade de adsorção do material fica abaixo de sistemas otimizados ou funcionalizados, como o MIL-100(Fe) (3193 μmol g^{-1}), Fe@C-350 (5093 μmol g^{-1}) e ZIF-67 (4677 μmol g^{-1}), que apresentam modificações que ampliam suas áreas superficiais ou aumentam a afinidade pelos adsorbatos, justificando os valores elevados. Em relação a materiais da mesma classe, como o Co-MOF [94] (1344 μmol g^{-1}) e o Zn-MOF (455 μmol g^{-1}), o material estudado apresenta desempenho intermediário, destacando que, embora sua capacidade de adsorção não alcance o valor do Co-MOF,[94] ela supera o Zn-MOF, evidenciando-se como uma alternativa viável em termos de custo e eficiência.

Os parâmetros termodinâmicos, entalpia ΔH (kJ mol^{-1}), energia livre ΔG (kJ mol^{-1}) e ΔS (J mol^{-1} K^{-1}) podem ser calculados a partir das Equações 12 a 14.[6,99-101] Onde R (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) é a constante dos gases, T (K) é a temperatura, n é a constante de heterogeneidade encontrada no modelo de adsorção de Freundlich. Para obter a entalpia de adsorção, o gráfico foi plotado usando a equação linearizada, Equação 10, como visto na Figura 14, de lnCe versus 1/T (K^{-1}).

$$\ln C_e = \frac{\Delta H}{RT} + \ln K \qquad (10)$$

$$\Delta G = -nRT \qquad (11)$$

Tabela 5. Capacidade de adsorção de diferentes materiais para remoção de alaranjado de metila (AM)

Materiais	Capacidade de adsorção (μmol g^{-1})	Referência
Carvão ativado	34	3
NH_2-UiO-66	89	87
MIL-53	177	5
Bmim@UN	299	88
MIL-101	348	5
UiO-66-NH_2	452	89
Zn-MOF	455	90
ED-MIL-101	489	5
UiO-66	527	14
U	558	87
Co-MOF	569	Este trabalho
PED-MIL-101	593	5
CPB@ZIF-8	596	91
FSUNi(10)	613	87
MIL-100 (Cr)	647	15
MIL-101 (Cr)	749	16
MIL-68 (Al)	1034	20
Mn@ZIF-8	1240	92
NH_2-MIL@L_4	1341	93
Co-MOF	1344	94
UiO-66(Ce)	1387	95
MOF-235	1457	3,96
MZIF-67	2255	4
UIO-g-NL	2937	97
MIL-100 (Fe)	3193	15
ZIF-67	4677	98
Fe@C-350	5093	96

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \qquad (12)$$

Os dados calculados, apresentados na Tabela 6, mostram que as entalpias encontradas para a adsorção do alaranjado de metila pela Co-MOF são negativas, indicando que se trata de um processo exotérmico. Isso é consistente com as

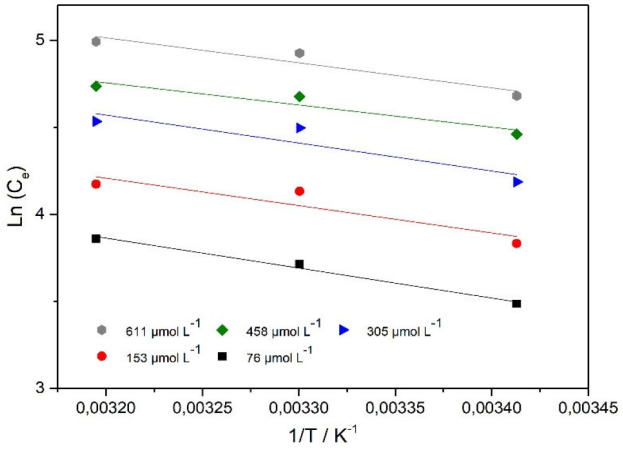


Figura 14. Parâmetros termodinâmicos

Tabela 6. Parâmetros termodinâmicos de adsorção

C_0 (μmol L^{-1})	ΔH (kJ mol^{-1})	ΔG (kJ mol^{-1})			ΔS (J mol^{-1} K^{-1})		
		293 K	303 K	313 K	293 K	303 K	313 K
76,37	-14,33	-1,19	-1,17	-1,09	-44,84	-43,43	-42,29
152,75	-13,08	-1,19	-1,17	-1,09	-40,56	-39,30	-38,30
305,49	-13,36	-1,19	-1,17	-1,09	-41,52	-40,22	-39,19
458,24	-10,59	-1,19	-1,17	-1,09	-32,08	-31,09	-30,35
610,99	-11,95	-1,19	-1,17	-1,09	-36,71	-35,57	-34,68

observações feitas nas isotermas de adsorção, onde se notou que a capacidade de adsorção aumenta em temperaturas mais baixas, resultando em uma maior quantidade de corante adsorvido. Além disso, a energia livre de Gibbs, calculada entre -20 kJ mol^{-1} e zero, aponta para uma adsorção predominantemente física.[14]O fenômeno de que as variações na energia livre de adsorção são consistentemente negativas mostra que a adsorção do adsorbato na superfície do adsorvente ocorre de forma espontânea. Além disso, valores absolutos mais altos nessas variações de energia livre sugerem uma capacidade de adsorção superior. Tal variação nas energias livres de adsorção está de acordo com a sequência observada nas capacidades de adsorção.

A reciclagem do adsorvente foi testada utilizando 10 mg de Co-MOF em 10 mL de uma solução de alaranjado de metila, com uma concentração de 305 μmol L^{-1}, a uma temperatura de 293 K e pH 7,0, por 2 horas. A eficiência de adsorção permaneceu alta até o terceiro uso, atingindo aproximadamente 75% da eficiência de adsorção inicial. Os espectros de FTIR apresentados na Figura 15, após os processos de adsorção e dessorção de AM, mostram as bandas de vibração típicas do Co-MOF, evidenciando a manutenção de sua estrutura estável em ambiente aquoso.

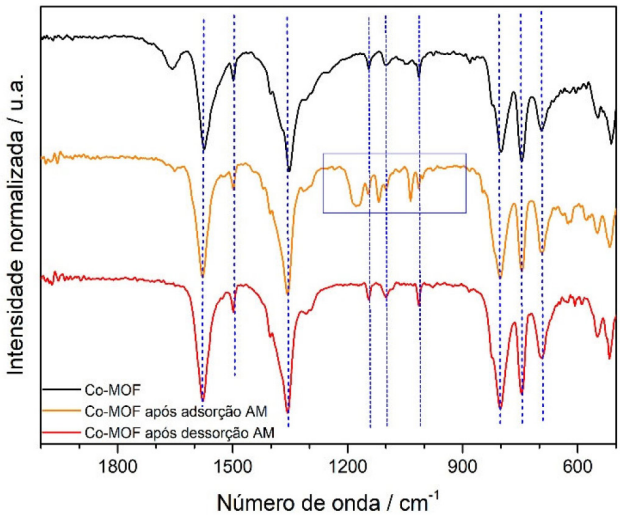


Figura 15. Espectros de infravermelho das amostras de Co-MOF após adsorção e dessorção de alaranjado de metila

As bandas características do alaranjado de metila são claramente identificáveis nos espectros das amostras de corante pós-adsorção, conforme indicado pelo aumento da intensidade dessas bandas na Figura 15, na região destacada. As vibrações de estiramento S=O, indicativas de grupos sulfonato, aparecem entre 1000 e 1300 cm^{-1}, enquanto as vibrações de estiramento C-N são encontradas entre 1200 e 1350 cm^{-1}, refletindo as ligações carbono-nitrogênio na molécula. Essas informações são fundamentais para entender a estrutura química do corante e as interações moleculares com o adsorvente.[74,102] A adsorção pode ser explicada pela interação eletrostática entre o corante e o adsorvente.[5,15] O corante, que possui carga negativa, interage eletrostaticamente com o adsorvente carregado positivamente, que atua como um cátion balanceador de carga.[3,15] Além disso, outra forma de interação ocorre devido à insaturação presente nas paredes dos canais do MOF, que fazem parte do ligante orgânico. Isso permite interações π-π com os anéis aromáticos do corante, facilitando o processo de adsorção. Essas interações são cruciais para entender o mecanismo pelo qual o corante é adsorvido na estrutura do MOF.[1,102,103]

4. Conclusão

A Co-MOF foi sintetizada com sucesso utilizando o método solvotérmico, demonstrando uma alta capacidade de adsorção do corante alaranjado de metila (AM), conforme verificado pela aplicação do modelo cinético de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção foi atingida em um pH de 7,0, com um valor significativo de 569 μmol g^{-1}. O modelo de Freundlich foi o que melhor descreveu o mecanismo de adsorção, indicando interações heterogêneas entre a superfície do adsorvente e o corante nos poros. A capacidade de adsorção foi aumentada com valores de pH ácido e a eficiência do adsorvente se manteve elevada até o terceiro ciclo de reutilização, preservando aproximadamente 75% da capacidade de adsorção inicial.

Agradecimentos

Os autores agradecem à agência brasileira CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e ao LAMMEN (Laboratório de Materiais Multifuncionais e Nanocompósitos - UFRN). O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Referências Bibliográficas

1. Lin, S.; Song, Z.; Che, G.; Ren, A.; Li, P.; Liu, C.; Zhang, J.; Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *193*, 27. [Crossref]
2. Liu, X.; Luo, J.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Yang, S.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 986. [Crossref].
3. Haque, E.; Jun, J. W.; Jhung, S. H.; Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235). *Journal of Hazardous Materials* **2011**, *185*, 507. [Crossref] [Pubmed]
4. Yang, Q.; Ren, S. S.; Zhao, Q.; Lu, R.; Hang, C.; Chen, Z.; Zheng, H.; Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *333*, 49. [Crossref]
5. Haque, E.; Lee, J. E.; Jang, I. T.; Hwang, Y. K.; Chang, J. S.; Jegal, J.; Jhung, S. H.; Adsorptive removal of methyl orange from aqueous solution with metal-organic frameworks, porous chromium-benzenedicarboxylates. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *181*, 535. [Crossref] [PubMed]
6. Silva Junior, O.; Moreira, C.; Monteiro, A.; Melo, V.; Oliveira, J.; Kulesza, J.; Barros, B.; Síntese, caracterização e aplicação de Ca-MOFs na remoção do azul de metileno por adsorção. *Química Nova* **2021**, *45*, 507. [Crossref]
7. Ma, J.; Huang, D.; Zou, J.; Li, L.; Kong, Y.; Komarneni, S.; Adsorption of methylene blue and Orange II pollutants on activated carbon prepared from banana peel. *Journal of Porous Materials* **2015**, *22*, 301. [Crossref]
8. Zhang, X.; Zhang, P.; Wu, Z.; Zhang, L.; Zeng, G.; Zhou, C.; Adsorption of methylene blue onto humic acid-coated Fe_3O_4 nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *435*, 85. [Crossref]
9. Yu, Z.; Hu, X.; Su, Z.; Activation of peroxymonosulfate by a novel stratiform Co-MOF as catalyst for degradation of dyes in water. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1296*. [Crossref]
10. Nguyen, D. T.; Nguyen, H. N.; Nguyen, T. M.; Dong, H. C.; Dang, N. N.; Tran, Q. H.; Nguyen, T. A.; Van Tran, M.; Le Hoang Doan, T.; Luu, L. C.; Van Nguyen, M.; An excellent photodegradation efficiency of methylene blue and rhodamine B dyes in a series of porphyrinic Aluminum-based MOFs metallated by copper and cobalt metals. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2024**, *689*. [Crossref]
11. Khatoon, N.; Ali, N.; Yang, H.; Jun, W.; Review of MOFs and their applications in the preparation of loose nanofiltration membranes for dye and salt fractionation. *Desalination and Water Treatment* **2024**, *317*. [Crossref]
12. Yang, W.; Zhu, L.; Xu, W.; Biologically inspired Co-MOF as catalase mimics with an unexpected ROS production ability for the efficient removal of organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2024**, *12*. [Crossref]
13. Karim, A. H.; Jalil, A. A.; Triwahyono, S.; Sidik, S. M.; Kamarudin, N. H. N.; Jusoh, R.; Jusoh, N. W. C.; Hameed, B. H.; Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, *386*, 307. [Crossref] [PubMed]
14. Yang, J. M.; A facile approach to fabricate an immobilized-phosphate zirconium-based metal-organic framework composite (UiO-66-P) and its activity in the adsorption and separation of organic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *505*, 178. [Crossref]
15. Tong, M.; Liu, D.; Yang, Q.; Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Zhong, C.; Influence of framework metal ions on the dye capture behavior of MIL-100 (Fe, Cr) MOF type solids. *Journal of Materials Chemistry A* **2013**, *1*, 8534. [Crossref]
16. Shen, T.; Luo, J.; Zhang, S.; Luo, X.; Hierarchically mesostructured MIL-101 metal-organic frameworks with different mineralizing agents for adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2015**, *3*, 1372. [Crossref]
17. Haque, E.; Lo, V.; Minett, A. I.; Harris, A. T.; Church, T. L.; Dichotomous adsorption behaviour of dyes on an amino-functionalised metal–organic framework, amino-MIL-101(Al). *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 193. [Crossref]
18. Tan, F.; Liu, M.; Li, K.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, G.; Song, C.; Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 360. [Crossref]
19. Tella, A. C.; Olawale, M. D.; Neuburger, M.; Obaleye, J. A.; Synthesis and crystal structure of Cd-based metal-organic framework for removal of methyl-orange from aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry 255*, 157. [Crossref]
20. Wu, S-c; Yu, L-l; Xiao, F-f; You, X.; Yang, C.; Cheng, J-h; Synthesis of aluminum-based MOF/graphite oxide composite and enhanced removal of methyl orange. *Journal of Alloys and Compounds* **2017**, *724*, 625. [Crossref]
21. Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Serre, C.; Férey, G.; Chang, J. S.; Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 1537. [Crossref]
22. Yan, Y. T.; Fan, X. D.; Lu, J. L.; Yang, Z. H.; Zhang, Y. B.; Wu, Y. L.; Zhang, W. Y.; Wang, Y. Y.; A novel porous Zn-MOF based on binuclear metal clusters for fluorescence detection of Cr(VI) and adsorption of dyes. *Journal of Molecular Structure* **2025**, *1322*. [Crossref]
23. Almahri, A.; El-Metwaly, N. M.; Enhancing methyl violet 2B pollutant removal from wastewater using Al-MOF encapsulated with poly (itaconic acid) grafted crosslinked chitosan composite sponge: Synthesis, characterization, DFT calculation, adsorption optimization via Box-Behnken Design. *International Journal of Biological Macromolecules* **2024**, *276*. [Crossref] [PubMed]
24. Tanhaei, M.; Mahjoub, A. R.; Safarifard, V.; Sonochemical synthesis of amide-functionalized metal-organic framework/graphene oxide nanocomposite for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, *41*, 189. [Crossref]

25. Bagherzadeh, M.; Ashouri, F.; Đaković, M.; Synthesis, characterizations and catalytic studies of a new two-dimensional metal–organic framework based on Co–carboxylate secondary building units. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *223*, 32. [Crossref]
26. Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen X.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Ohrstrsom, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J.; Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, 85, 1715. [Crossref]
27. Jiang, H.-L.; Xu, Q.; Porous metal–organic frameworks as platforms for functional applications. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 3351. [Crossref] [PubMed]
28. Xuan, W.; Zhu, C.; Liu, Y.; Cui, Y.; Mesoporous metal–organic framework materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1677. [Crossref] [PubMed]
29. Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M.; Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73*, 3. [Crossref]
30. Ramos, A. L. D.; Tanase, S.; Rothenberg, G.; Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. *Quimica Nova* **2014**, *37*, 123. [Crossref]
31. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444. [Crossref] [PubMed]
32. Yaghi, O. M.; Reticular Chemistry - Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 15507. [Crossref] [PubMed]
33. Keeffe, M. O.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M.; The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Accounts of Chemical Reseach* **2008**, *41, 12, 1782*. [Crossref]
34. Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M.; The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444. [Crossref] [PubMed]
35. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B.; Methane storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 5657. [Crossref] [PubMed]
36. Lotfi, R.; Saboohi, Y.; Effect of metal doping, boron substitution and functional groups on hydrogen adsorption of MOF-5: A DFT-D study. *Computational and Theoretical Chemistry* **2014**, *1044*, 36. [Crossref]
37. Dutta, S.; A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2014**, *20*, 1148. [Crossref]
38. Bora, P. L.; Singh, A. K.; Enhancing hydrogen storage capacity of pyridine-based metal organic framework. *International Journal of Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 9293. [Crossref]
39. Murray, L. J.; Dinca, M.; Long, J. R.; Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 1294. [Crossref] [PubMed]
40. Langmi, H. W.; Ren, J.; North, B.; Mathe, M.; Bessarabov, D.; Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks: A Review. *Electrochimica Acta* **2013**, *128*, 368. [Crossref]
41. Li, J.; Cheng, S.; Zhao, Q.; Long, P.; Dong, J.; Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal-organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1377. [Crossref]
42. Kayal, S.; Sun, B.; Chakraborty, A.; Study of metal-organic framework MIL-101(Cr) for natural gas (methane) storage and compare with other MOFs (metal-organic frameworks). *Energy* **2015**, *91*, 772. [Crossref]
43. Zhang, Y.; Zhang, Y.; Hu, T.; A porous three-dimensional Cu-MOF: Preparation and application in supercapacitors, low temperature hydrogen storage and gas separation. *Inorganica Chimica Acta* **2025**, *575*. [Crossref]
44. Marco-Lozar, J. P.; Juan-Juan, J.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 2370. [Crossref]
45. Li, J.; Sculley, J.; Zhou, H.; Metal À Organic Frameworks for Separations. **2012**, 112, 869. [Crossref]
46. Luo, W.; Li, H.; Jin, M.; Liu, J.; Zhang, X.; Huang, G.; Zhou, T.; Lu, X.; Organic frameworks (MOFs, COFs, and HOFs) based membrane materials for CO_2 gas-selective separation: A systematic review. *Separation and Purification Technology* **2025**, *357*. [Crossref]
47. Lee, J.; Jeon, S.; Ji An, E.; Gwon Kim, H.; Hui Jo, J.; Han, N.; Park, S.; Seok Chi, W.; Highly Plasticization-Resistant Tröger's base Polymer–MOF Mixed-Matrix membranes for stable gas separation. *Separation and Purification Technology* **2025**, *356*. [Crossref]
48. Hong, D. H.; Shim, H. S.; Ha, J.; Moon, H. R.; MOF-on-MOF Architectures: Applications in Separation, Catalysis, and Sensing. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **2021**, *42*, 956. [Crossref]
49. Li, Y.; Xie, M.; Zhang, X.; Liu, Q.; Lin, D.; Xu, C.; Xie, F.; Sun, X.; Co-MOF nanosheet array: A high-performance electrochemical sensor for non-enzymatic glucose detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2019**, *278*, 126. [Crossref]
50. Zhao, L.; Sun, K.; Youliwasi, N.; Guo, H.; Yang, G.; Jiao, F.; Dong, B.; Chai, Y.; Mintova, S.; Liu, C.; Highly sensitive H_2O_2 sensor based on porous bimetallic oxide Ce1−xTbxOy derived from homeotypic Ln-MOFs. *Applied Surface Science* **2019**, *470*, 91. [Crossref]
51. Cao, Y.; Wang, L.; Shen, C.; Wang, C.; Hu, X.; Wang, G.; An electrochemical sensor on the hierarchically porous Cu-BTC MOF platform for glyphosate determination. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2019**, *283*, 487. [Crossref].
52. Zhu, J.; Xia, T.; Cui, Y.; Yang, Y.; Qian, G.; A turn-on MOF-based luminescent sensor for highly selective detection of glutathione. *Journal of Solid State Chemistry* **2019**, *270*, 317. [Crossref]
53. Deng, L.; Rao, L.; Lu, X.; Wang, Y.; Zhang, W.; Duan, X.; Wen, Y.; Kong, Z.; Xu, J.; Smartphone-based portable sensor with Bi-MOF nanocomposite for Cd (II) in vegetable samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2024**, *973*. [Crossref]
54. Wu, W.; Yan, Y.; Xie, M.; Liu, Y.; Deng, L.; Wang, H.; A critical review on metal organic frameworks (MOFs)-based sensors for foodborne pathogenic bacteria detection. *Talanta* **2025**, *281*. [Crossref]
55. Zaimbashi, R.; Salarizadeh, N.; Askari, M. B.; Electrochemical sensor based on Ni-Co-MOF/MWCNTs nanocomposite and

benzoyl ferrocene for determination of L-cysteine in the presence of tryptophan. *Inorganic Chemistry Communications* **2025**, *171*. [Crossref]

56. Peng, X.; Xu, R.; Yu, F.; Xu, J.; Wang, Y.; Wang, S.; A magnetic dual-aptamer electrochemical sensor with MOF-on-MOF-derived electrocatalyst as a signal amplifier for sensitive detection of cardiac troponin I. *Talanta* **2025**, *283*. [Crossref]
57. Cai, H.; Luo, H.; Hu, F.; Wang, J.; Zhou, J.; An, D.; High-response n-butanol gas sensor based on quasi-Zn-MOFs with tunable surface oxygen vacancies. *Journal of Alloys and Compounds* **2025**, *1010*. [Crossref]
58. Li, H.; Lei, J.; Zhu, L.; Yao, Y.; Li, Y.; Li, T.; Qiu, C.; MOF synthesis using waste PET for applications of adsorption, catalysis and energy storage. *Green Energy and Environment* **2024, 9, 1650**. [Crossref]
59. Hu, A.; Xie, Q.; Chen, L.; Li, Y.; Hierarchically ordered meso-/macroporous MOF-based materials for catalysis and energy applications. *EnergyChem* **2024**, *6*, 100137. [Crossref]
60. Zhang, Y.; Yu, X.; Hou, Y.; Liu, C.; Xie, G.; Chen, X.; Current research status of MOF materials for catalysis applications. *Molecular Catalysis* **2024**, *555*, 113851. [Crossref]
61. 61. Li, H.; Lei, J.; Zhu, L.; Yao, Y.; Li, Y.; Li, T.; Qiu, C.; MOF synthesis using waste PET for applications of adsorption, catalysis and energy storage. *Green Energy and Environment* **2024, 9, 1650.**[Crossref]
62. Finelli, V.; Rojas-Buzo, S.; Signorile, M.; Bonino, F.; Bordiga, S.; Exploring Ce(IV)-MOFs redox behavior for catalysis by spectroscopies. *Nano Materials Science* **2024**. [Crossref]
63. Chen, X.; Li, M. X.; Yan, J. L.; Zhang, L. L.; MOF-derived nanocarbon materials for electrochemical catalysis and their advanced characterization. *New Carbon Materials* **2024**, *39*, 78. [Crossref]
64. Li, C.; Hu, X.; Hu, B.; Cobalt(II) dicarboxylate-based metal-organic framework for long-cycling and high-rate potassium-ion battery anode. *Electrochimica Acta* **2017**, *253*, 439.[Crossref]
65. Lin, S.; Song, Z.; Che, G.; Ren, A.; Li, P.; Liu, C.; Zhang, J.; Adsorption behavior of metal-organic frameworks for methylene blue from aqueous solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2014**, *193*, 27. [Crossref]
66. Liu, X.; Luo, J.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Yang, S.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 986. [Crossref]
67. Yang, Q.; Ren, S. S.; Zhao, Q.; Lu, R.; Hang, C.; Chen, Z.; Zheng, H.; Selective separation of methyl orange from water using magnetic ZIF-67 composites. *Chemical Engineering Journal* **2018**, *333*, 49. [Crossref]
68. Bagherzadeh, M.; Ashouri, F.; Đaković, M.; Synthesis, characterizations and catalytic studies of a new two-dimensional metal–organic framework based on Co–carboxylate secondary building units. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *223*, 32. [Crossref]
69. Raymond, A. W. W. A.; *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community*, 5a. ed, McGRAW-HILL, INC.: New York, 1999.
70. Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Vidal, C. B.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.* Imprensa Universitária, 2014.
71. Luo, X. P.; Fu, S. Y.; Du, Y. M.; Guo, J. Z.; Li, B.; Adsorption of methylene blue and malachite green from aqueous solution by sulfonic acid group modified MIL-101. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *237*, 268. [Crossref]
72. Libânio, M.; *Fundamentos de Qualidade e Tratamento de Água*, 4a. ed, Editora Átomo, Campinas, 2016.
73. Liu, X.; Luo, J.; Zhu, Y.; Yang, Y.; Yang, S.; Removal of methylene blue from aqueous solutions by an adsorbent based on metal-organic framework and polyoxometalate. *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *648*, 986. [Crossref]
74. Tan, F.; Liu, M.; Li, K.; Wang, Y.; Wang, J.; Guo, X.; Zhang, G.; Song, C.; Facile synthesis of size-controlled MIL-100(Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *281*, 360. [Crossref]
75. Aslam, S.; Zeng, J.; Subhan, F.; Li, M.; Lyu, F.; Li, Y.; Yan, Z.; In situ one-step synthesis of Fe_3O_4@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *505*, 186. [Crossref]
76. Tanhaei, M.; Mahjoub, A. R.; Safarifard, V.; Sonochemical synthesis of amide-functionalized metal-organic framework/graphene oxide nanocomposite for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, *41*, 189. [Crossref]
77. Vardikar, H. S.; Bhanvase, B. A.; Rathod, A. P.; Sonawane, S. H.; Sonochemical synthesis, characterization and sorption study of Kaolin-Chitosan-TiO_2 ternary nanocomposite: Advantage over conventional method. *Materials Chemistry and Physics* **2018**, *217*, 457. [Crossref]
78. Sharifpour, E.; Khafri, H. Z.; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Jannesar, R.; Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb^{2+} ions from aqueous samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: Experimental design optimization. *Ultrasonics Sonochemistry* **2018**, *40*, 373. [Crossref]
79. Zhao, S.; Chen, D.; Wei, F.; Chen, N.; Liang, Z.; Luo, Y.; Removal of Congo red dye from aqueous solution with nickel-based metal-organic framework/graphene oxide composites prepared by ultrasonic wave-assisted ball milling. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *39*, 845. [Crossref]
80. Dastkhoon, M.; Ghaedi, M.; Asfaram, A.; Goudarzi, A.; Mohammadi, S. M.; Wang, S.; Improved adsorption performance of nanostructured composite by ultrasonic wave: Optimization through response surface methodology, isotherm and kinetic studies. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *37*, 94. [Crossref] [PubMed]
81. Sharifpour, E.; Haddadi, H.; Ghaedi, M.; Optimization of simultaneous ultrasound assisted toxic dyes adsorption conditions from single and multi-components using central composite design: Application of derivative spectrophotometry and evaluation of the kinetics and isotherms. *Ultrasonics Sonochemistry* **2017**, *36*, 236. [Crossref]
82. Tadjarodi, A.; Moazen Ferdowsi, S.; Zare-Dorabei, R.; Barzin, A.; Highly efficient ultrasonic-assisted removal of Hg(II) ions on graphene oxide modified with 2-pyridinecarboxaldehyde

thiosemicarbazone: Adsorption isotherms and kinetics studies. *Ultrasonics Sonochemistry* **2016**, *33*, 118. [Crossref]

83. Xiao, X.; Zhang, F.; Feng, Z.; Deng, S.; Wang, Y.; Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **2015**, *65*, 4. [Crossref]
84. Ho, Y. S.; McKay, G.; Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* **1999**, *34*, 451. [Crossref]
85. Moreno-castilla, C.; Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials q. *Carbon* **2004**, *42*, 83. [Crossref]
86. Langmuir, I.; The dissociation of hydrogen into atoms. *Journal of the American Chemical Society* **1912**, *34*, 860. [Crossref]
87. Hidayat, A. R. P.; Zulfa, L. L.; Faaizatunnisa, N.; Prasetyoko, D.; Hartanto, D.; Widiastuti, N.; Purnomo, A. S.; Jannah, M.; Kusumawati, E. N.; Bahruji, H.; Ediati, R.; Properties and performance of Ni(II) doped magnetic Fe_3O_4@mesoporous SiO_2/UiO-66 synthesized by an ultrasound assisted method for potential adsorbent of methyl orange: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Nano-Structures and Nano-Objects* **2024**, *37*, 101077. [Crossref]
88. Vo, T. K.; Nguyen, V. S.; Nguyen, H. M.; Synergistic effects of defect engineering and functionalizing ionic liquids within UiO-66(Zr)-NH_2 frameworks towards improving removal efficiency of phosphate and methyl orange. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2024**, *700*, 134735. [Crossref]
89. Lv, S. W.; Liu, J. M.; Ma, H.; Wang, Z. H.; Li, C. Y.; Zhao, N.; Wang, S.; Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized Zr-based MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials* **2019**, *282*, 179. [Crossref]
90. Gao, L.; Gao, T.; Zhang, Y.; Hu, T.; A bifunctional 3D porous Zn-MOF: Fluorescence recognition of Fe3+ and adsorption of congo red/methyl orange dyes in aqueous medium. *Dyes and Pigments* **2022**, *197*, 109945. [Crossref]
91. Wang, Z.; Chen, Z.; Ye, C.; Enhancing methyl orange adsorption capacity via functionalizing ZIF-8 with amphiphilic cetylpyridinium bromide. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2023**, *146*, 104865. [Crossref]
92. Nazir, M. A.; Elsadek, M. F.; Ullah, S.; Hossain, I.; Najam, T.; Ullah, S.; Muhammad, N.; Shah, S. S. A.; Rehman, A.; Synthesis of bimetallic Mn@ZIF–8 nanostructure for the adsorption removal of methyl orange dye from water. *Inorganic Chemistry Communications* **2024**, *165*, 112294. [Crossref]
93. Wang, C.; Feng, X.; Tian, Y.; Huang, X.; Shang, S.; Liu, H.; Song, Z.; Zhang, H.; Facile synthesis of lignin-based Fe-MOF for fast adsorption of methyl orange. *Environmental Research* **2024**, *251*, 118651. [Crossref] [PubMed]
94. Zhao, Y.; Hang Chai, Y.; Ding, L.; Wang, S.; Wang, Y. ni; Ma, L. F.; Zhao, B. T.; A stable N-containing heterocyclic carboxylic acid ligand Co-MOF for photoelectric performance and anionic dyes adsorption. *Arabian Journal of Chemistry* **2023**, *16*, 104878. [Crossref]
95. Armoon, A.; Khajeh, M.; Oveisi, A. R.; Ghaffari-Moghaddam, M.; Rakhshanipour, M.; Effective adsorption of methyl orange dye from water samples over copper(II) Schiff-base complex-immobilized cerium-based metal-organic framework. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1304*, 137612. [Crossref]
96. Xie, C.; Song, Y.; Yang, G.; Sun, C.; Luo, X.; Wu, T.; Porous carbon derived from MOF-235 for the adsorption of methyl orange with high capacity. *Materials Today Communications* **2024**, *41*, 110843. [Crossref]
97. Wang, C.; Feng, X.; Shang, S.; Liu, H.; Song, Z.; Zhang, H.; Adsorption of methyl orange from aqueous solution with lignin-modified metal–organic frameworks: Selective adsorption and high adsorption capacity. *Bioresource Technology* **2023**, *388*, 129781. [Crossref] [PubMed].
98. Cao, Y.; Wei, X.; Zhang, J.; Yang, Z.; Li, X.; Guo, Y.; Li, G.; Hierarchical hollow copper hydroxide nitrate derived from ZIF-67 for efficiency adsorption of tetracycline and methyl orange. *Journal of Molecular Liquids* **2024**, *408*, 125322. [Crossref]
99. Huang, J.; Huang, K.; Liu, S.; Luo, Q.; Shi, S.; Synthesis, characterization, and adsorption behavior of aniline modified polystyrene resin for phenol in hexane and in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* **2008**, *317*, 434. [Crossref] [PubMed]
100. Jianguo, C.; Aimin, L.; Hongyan, S.; Zhenghao, F.; Adsorption characteristics of aniline and 4-methylaniline onto bifunctional polymeric adsorbent modified by sulfonic groups. *Journal of Hazardous Materials* **2005**, *124*, 173. [Crossref]
101. Wang, H. L.; Fei, Z. H.; Chen, J. L.; Zhang, Q. X.; Xu, Y. H.; Adsorption thermodynamics and kinetic investigation of aromatic amphoteric compounds onto different polymeric adsorbents. *Journal of Environmental Sciences* **2007**, *19*, 1298. [Crossref] [PubMed]
102. Fu, J.; Chen, Z.; Wang, M.; Liu, S.; Zhang, J.; Zhang, J.; Han, R.; Xu, Q.; Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis. *Chemical Engineering Journal* **2015**, *259*, 53. [Crossref]
103. He, Y.; Zhou, W.; Qian, G.; Chen, B.; Methane storage in metal-organic frameworks. *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 5657. [Crossref] [PubMed].