

Atividades experimentais problematizadas sobre redes metalorgânicas: introduzindo a Química Reticular no Ensino Médio

Caroline Batistin da Cruz Almeida, Paulo Rogério Garcez de Moura e Priscilla Paiva Luz

As redes metalorgânicas (do inglês *metal-organic frameworks* - MOFs) são polímeros de coordenação altamente porosos estudados por uma área da Química chamada Química Reticular. Essa porosidade pode ser utilizada, dentre outras aplicações, na descontaminação da água por adsorção. Neste trabalho, apresentamos uma sequência didática elaborada com atividades experimentais problematizadas com o tema “MOFs para descontaminação de água”. Diversos princípios de Química fundamental foram abordados por meio de experimentos inéditos e técnicas de caracterização de sólidos foram realizadas, em parceria com a Universidade Federal do Espírito Santo. Além da aprendizagem em Química, destacamos o protagonismo dos estudantes na construção das aprendizagens e o aspecto sociocultural da abordagem, uma vez que a visita técnica à universidade promoveu a aproximação dos jovens ao ensino superior público, em especial, à pesquisa científica, tão distante da realidade do público pesquisado.

► *metal-organic frameworks*, química reticular, atividades experimentais problematizadas ◀



156

Recebido em 15/08/2024 ; aceito em 24/10/2024

Introdução

Tanto no Ensino Médio quanto no Ensino Superior há uma distância entre o currículo de Química e os temas atuais da pesquisa científica (Neumann *et al.*, 2023). Considerando o contexto brasileiro, as universidades federais são responsáveis pela maior parte da produção científica nacional (Silva, 2014). Os temas, métodos, resultados e contribuições dessas linhas de pesquisa muitas vezes se restringem à comunidade científica, sendo um desafio promover a aproximação desse meio com a Educação Básica, seu currículo e a comunidade local. Essa aproximação entre pesquisa científica e Educação Básica pode ser realizada desde o emprego de abordagens temáticas atualizadas até a construção e aplicação de metodologias de ensino ativas, resultando na formação de jovens engajados nos desafios atuais da sociedade, dada a associação do conhecimento científico e sua aplicação no cotidiano (Crusoé e Moreira, 2017; Moura e Lima, 2021).

Uma área de pesquisa relativamente nova em Química é a Química Reticular, que surgiu no final do século XX por meio da síntese de compostos nomeados redes metalorgânicas (do inglês *metal-organic framework* – MOF) (Diercks *et al.*, 2018). Esta área associa conceitos de Química Inorgânica, Química Orgânica, Engenharia de Cristais e Ciência dos

Materiais para planejar e sintetizar compostos formados a partir da ligação coordenada entre íons ou *clusters* metálicos (aglomerados metálicos unidos por ligação metal-metal ou através de ligantes em ponte) (Química Inorgânica) e ligantes orgânicos multitópicos (Química Orgânica), formando estruturas estendidas bi ou tridimensionalmente com poros em seu interior (Yaghi *et al.*, 2019). Esses materiais apresentam elevada cristalinidade, porosidade ($500\text{--}10.000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$) e estabilidade térmica (decompondo-se entre $300\text{--}500^\circ\text{C}$); algumas MOFs também são estáveis quimicamente, mantendo sua estrutura em solventes aquosos e não aquosos, mesmo em condições fortemente ácidas ou básicas (Yaghi, 2016).

As elevadas áreas superficiais das MOFs, e as incontáveis possibilidades de composição química em comparação a outros materiais porosos como carvões, cerâmicas e zeólitas, tornam esses compostos materiais de vanguarda na pesquisa em diversas aplicações, como armazenamento de gases (Hasan e Jung, 2015), entrega controlada de fármacos (Xiang *et al.*, 2023), sensores (Zhuang *et al.*, 2013), baterias (Qiu *et al.*, 2018), adsorventes em filtros (Wang *et al.*, 2015), membranas (Nik Zaiman *et al.*, 2022), catalisadores (Morgan *et al.*, 2022), entre outras aplicações (Jones, 2022). Além disso, modificações podem ser realizadas após a síntese das MOFs (modificações pós-sintéticas) para

modular suas características em prol da aplicação desejada ou otimizá-las, como a troca de ligante, inserção de grupos funcionais, troca ou inserção (dopagem) de metal, inserção ou troca de moléculas hóspedes, entre outras modificações (Mandal *et al.*, 2021).

As MOFs, via de regra, precipitam na forma de pó microcristalino durante as sínteses, o que restringe sua utilização a depender da aplicação. Por essa razão, também têm sido desenvolvidos compósitos com MOFs para ampliar as possibilidades de uso real desses materiais no cotidiano. Destacamos os compósitos formados pelo crescimento de cristais MOF sobre substratos, em especial, fibras celulósicas (celloMOFs) que originam tecidos funcionalizados. Esses compósitos já foram relatados como tecidos de proteção antibacteriana (Rodríguez *et al.*, 2014), adsorção de organofosforados – como pesticidas (Abdelhameed *et al.*, 2017) e agentes químicos de guerra (Koning *et al.*, 2022) –, tecidos com proteção antimosquito (Abdelhameed *et al.*, 2017), proteção UV, autolimpantes (Emam *et al.*, 2018), entre outros.

Muito se avançou na área das MOFs nas últimas três décadas. Mais de 90 mil estruturas de MOFs foram indexadas na base de dados *Cambridge Structural Database* (CSD) nos últimos 25 anos (Daglar e Keskin, 2020) e mais de 500.000 mil estruturas são preditas computacionalmente (Moosavi *et al.*, 2020). No entanto, esse tema ainda é pouco explorado nos livros didáticos de Ensino Superior, e menor ainda é a quantidade de trabalhos de aplicação da temática no Ensino de Química. No Brasil, há somente um livro em português sobre MOFs, publicado pelo grupo do professor Severino A. Junior, da Universidade Federal de Pernambuco, e dois artigos publicados nas revistas *Química Nova* (Frem *et al.*, 2018) e *Revista Virtual de Química* (Martins e Ronconi, 2017). Ainda não há relatos de abordagens em Ensino de Química no Brasil envolvendo esse tema, embora ele possibilite a discussão de fundamentos como teorias ácido-base, ligações químicas (ênfase em coordenação), propriedades de sólidos cristalinos, representação e propriedades de compostos metalorgânicos, entre outros. As aplicações de MOFs em diferentes áreas também permitem abordagens interdisciplinares do tema no Ensino de Química.

Neste trabalho, apresentamos pela primeira vez uma sequência didática para o Ensino Médio elaborada com atividades experimentais problematizadas (AEP) sobre redes metalorgânicas e seus compósitos celloMOFs, aplicadas no contexto de remoção de poluentes da água. Propomos atividades de pesquisa em textos científicos e experimentos inéditos de síntese de MOFs e celloMOFs para discussão de diferentes conceitos em Química. Destacamos a importância do estabelecimento de parcerias com Instituições de Ensino Superior (IES) ou Universidades, a fim de promover a aproximação dos estudantes aos meios onde a ciência de fronteira é desenvolvida de fato. Por meio dessa colaboração, proporcionamos aos estudantes o conhecimento de técnicas modernas de caracterização de sólidos cristalinos, como a difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura.

Metodologia

A sequência didática foi estruturada em 5 aulas de 1h40min, contendo AEPs para o aprofundamento de tópicos em Química, e foi aplicada no contexto de uma disciplina eletiva do itinerário formativo do “Novo Ensino Médio” intitulada “MOFs para descontaminação de água”.

Vinte e oito estudantes do Ensino Médio (1ª, 2ª e 3ª séries) se inscreveram para participar da pesquisa, aprovada pelo Comitê de Ética em Pesquisa da Universidade Federal do Espírito Santo (parecer 5.965.679), assinando os termos de consentimento e assentimento. Foram definidos grupos de 4 a 5 integrantes para a realização das atividades.

As AEPs seguiram os pressupostos de Ferreira *et al.* (2022), sendo estruturadas em cinco momentos: discussão prévia do problema (M1), organização metodológica e execução (M2), discussão interna do grupo (M3), socialização dos resultados (M4) e sistematização do conhecimento (M5) (Ferreira *et al.*, 2022).

Um resumo da estrutura da sequência didática e os objetos do conhecimento do currículo de Química contemplados em cada aula estão resumidos no Quadro 1.

Resultados foram coletados nos roteiros de aula e também registrados em diário de pesquisa da professora pesquisadora. Transcrição de áudios e falas dos estudantes foram realizadas, quando necessário, para a discussão dos resultados.

Resultados e discussão

Aula 1 – Redes metalorgânicas (MOFs): propriedades e aplicação como material adsorvente

Nessa vasta gama de compostos, basicamente varia-se o tipo de metal que forma a unidade básica de construção da MOF (*secondary building unit* - SBU) e o tipo de ligante orgânico utilizado na síntese. Esses materiais aliam a reatividade característica de sua composição ao acesso aos sítios ativos internos do sólido, capazes de serem acessados devido à elevada porosidade da rede, tornando-os promissores em diversas aplicações como sensores, catálise, armazenamento de gases, liberação controlada de fármacos, adsorção, entre outras (Ejmont *et al.*, 2021).

Para introdução desse tema, a aula 1 foi iniciada com a discussão de reportagens acerca da contaminação da água de rios e bacias com agrotóxicos e metais pesados (AEP1-M1). Como tais substâncias não são totalmente removidas nas técnicas convencionais das Estações de Tratamento de Água, materiais adsorventes porosos como carvão ativado são comumente empregados para purificação da água por adsorção. A professora então apresentou as MOFs como materiais modernos que vêm apresentando desempenho de adsorção superior aos materiais carbonáceos devido a sua elevada porosidade e reatividade ajustável ao tipo de adsorvente (Almeida *et al.*, 2024; Fang *et al.*, 2022; Yang *et al.*, 2018). Utilizando um roteiro de pesquisa (disponível no material suplementar a este artigo, Quadro S1), artigos científicos e sites de suporte, os estudantes foram divididos

Quadro 1: Resumo das atividades experimentais problematizadas e objetos do conhecimento contempladas em cada aula da sequência didática “MOFs para descontaminação de água”.

Aula	AEP	Objetos do conhecimento
01	Problema: Como as MOFs removem contaminantes da água? Objetivo: Contextualizar a aplicação de MOFs em adsorção.	• Ligações químicas • Interações intermoleculares • Teoria ácido-base de Lewis • Processos de separação de misturas – adsorção
02	Problema: Como sintetizar MOFs? Objetivo: Conhecer alguns métodos de síntese de MOFs e os parâmetros envolvidos no processo.	• Ligações químicas • Interações intermoleculares • Teorias ácido-base de Arrhenius, Brønsted-Lowry e Lewis • Soluções e concentração • Cinética Química • Termoquímica
03	Problema: É possível produzir MOF em outro formato além de pó? Objetivo: Produção de compósitos de MOFs com tecidos de algodão.	
04	Problema: Agora que sintetizamos MOFs e celloMOFs, como saber que esses materiais são realmente as MOFs de referência? Objetivo: Conhecer laboratórios de caracterização de sólidos. Visita técnica na UFES (fundamentação teórica e realização de análises de DRX e MEV).	• Ondas e processo de difração • Modelos atômicos • Estrutura atômica
05	Problema: O que os dados gerados nas análises de DRX e MEV significam? Objetivo: Interpretação de resultados de DRX e MEV.	

Fonte: os autores.

em grupos para responder à questão problema: Como as MOFs removem contaminantes da água? (AEP1-M2). Ao término da pesquisa (AEP1-M3), houve correção coletiva do roteiro (AEP1-M4).

Os artigos foram disponibilizados traduzidos, e inicialmente houve dificuldade por parte dos estudantes em encontrar as respostas. No entanto, a atividade foi concluída com sucesso principalmente dada a colaboração entre os grupos. O primeiro bloco de perguntas possibilitou a discussão sobre composição química de MOFs, evidenciando sua porção inorgânica (*clusters* de metais de transição) coordenada a ligantes orgânicos (principalmente ácidos carboxílicos). O conceito de ligação covalente coordenada foi explicado pela professora de forma expositiva, complementando o que os estudantes apresentaram da pesquisa.

No segundo bloco de perguntas, foi dado enfoque inicial à escrita e compreensão de fórmulas em bastão dos ligantes de quatro MOFs. Os grupos conseguiram encontrar e representar corretamente a estrutura dos ligantes das MOFs HKUST-1 e MOF-808 (ácido trimésico), UiO-66 (ácido tereftálico) e UiO-67 (ácido bifeniltetreftálico). Para essas MOFs, também foram fornecidos os valores das áreas específicas correspondentes, o que foi motivo de muitos comentários de espanto com os altos valores (1333, 2136, 1187 e 3000 m² g⁻¹ para HKUST-1, MOF-808, UiO-66 e UiO-67, respectivamente). O estudante A02 concluiu: “*Então se pegar 1 g de MOF dá 3 mil metros?*”. A professora explicou que

essa área corresponde à soma de toda a superfície interna dos poros e a externa, e que a MOF sintetizada de maior área já alcançada era a DUT-60, com incríveis 7840 m² g⁻¹ (Kirlikovali *et al.*, 2022).

Outras questões foram propostas aos estudantes, destacando-se a influência da alteração do metal e do ligante nas propriedades das MOFs (questão 6 do roteiro). O estabelecimento de ligações mais fortes com o metal aumenta a temperatura de decomposição do material, como pode ser exemplificado pelas MOFs HKUST-1 e MOF-808, nas quais o ligante é o mesmo, mas os metais são diferentes (cobre e zircônio, respectivamente). Além disso, a manutenção do metal e aumento da cadeia orgânica do ligante (UiO-66 e UiO-67) leva ao aumento na área superficial da MOF, como observado por A18: “*A molécula é a mesma, só que mais comprida. A área quase triplicou!*”. A professora então pediu que buscassem a estrutura de UiO-67 no *site Pore Packing and Topology* para observarem sua estrutura e o tamanho de seus poros, comparados a UiO-66, discutindo características texturais destas MOFs.

A porosidade das MOFs as torna materiais com excelentes resultados em aplicações que dependem da exposição de sítios ativos, como catálise e adsorção. A presença de grandes poros e a possibilidade de mudar quimicamente o interior desses espaços permite que esses materiais sejam excelentes adsorventes de contaminantes, como agrotóxicos, metais pesados e corantes, entre outros poluentes da água

(Ighalo *et al.*, 2021). As MOFs atuam como filtros microscópicos, por meio dos quais transpassa o solvente e os solutos ficam retidos em seus poros. Após essa associação discutida entre os grupos e a professora, a sistematização do conhecimento adquirido foi realizada pela correção coletiva do próprio roteiro de estudos (AEP1-M5).

Aulas 2 e 3 – Síntese de MOFs e celloMOFs

Nas AEP 2 e 3, os estudantes realizaram a síntese de HKUST-1 e de um compósito preparado pela cristalização dessa MOF sobre um tecido de algodão (cello-MOF). A AEP2 foi iniciada pela proposição da questão problema pela professora: “Como sintetizar MOFs?”. Os estudantes se organizaram em três grupos e, dotados de roteiro para a prática experimental (Quadro S2), iniciaram o procedimento auxiliados pela professora (AEP-M2). Dois métodos de síntese da MOF HKUST-1 foram propostos. No primeiro, via síntese direta, os estudantes sintetizaram a MOF por duas rotas sintéticas (sínteses 1 e 2), variando-se a temperatura. No segundo método, por difusão lenta, sintetizaram a MOF utilizando outro solvente, precursor do metal e sem aquecimento ou agitação (síntese 3). Um resumo das sínteses está apresentado na Figura 1.

Em todas as sínteses, foi realizada primeiramente a solubilização do sal precursor do metal e do ligante nos solventes adequados. Em seguida, foi adicionado lentamente o metal sobre a solução do ligante, levando à formação de um sólido azul. A capacidade de observação dos estudantes foi notória, pois sinalizaram, sem a interferência da professora, a diferença na velocidade de formação do produto nas sínteses 1 e 2. Em decorrência da temperatura elevada na síntese 1, essa reação ocorre mais rápido, formando o produto em maior

quantidade e menos tempo em relação à síntese 2. No caso dessas sínteses, a solução do ligante contém base (trimetilamina) para desprotonação das carboxilas.

O método 2, de difusão lenta, consiste na adição da solução do ligante em um tubo de ensaio, seguida pela adição de solvente com densidade menor que a da primeira solução (chamada de solução espaçadora) e seguida da adição da solução do metal, com densidade menor que a solução espaçadora. Com o tempo, ocorre a difusão do metal em direção à solução do ligante, levando a uma lenta formação do produto.

Durante o tempo de síntese, a professora realizou uma demonstração de formação imediata da MOF HKUST-1 ao se misturar, à temperatura ambiente e sem aquecimento, as soluções de metal e ligante, comparando o contra-íon do sal precursor de cobre. Para explicar a ocorrência de formação da MOF, foram utilizados os conceitos de acidez e basicidade da teoria de Brønsted-Lowry. A formação do produto é imediata quando se utiliza acetato de cobre (II), e muito mais lenta quando é utilizado o nitrato de cobre (II). No primeiro caso, o produto é formado imediatamente devido à força do íon acetato (base conjugada) em remover o íon H^+ da carboxila do ligante. Quanto mais ligantes desprotonados, maior a velocidade com que o metal se coordena e forma a rede MOF. Sínteses com nitrato de cobre são mais lentas devido ao íon nitrato ser uma base conjugada mais fraca que o íon acetato, o que pode ser discutido por análise do pKa dos ácidos de origem (ácido nítrico e ácido acético). Por essa razão, sínteses com contra-íons como nitrato, sulfato e cloreto requerem o uso de base para a desprotonação do ligante orgânico (sínteses 1 e 2). O esquema da síntese da MOF HKUST-1 (Figura 2) foi utilizado para discussão desses tópicos.

A porosidade das MOFs as torna materiais com excelentes resultados em aplicações que dependem da exposição de sítios ativos, como catálise e adsorção. A presença de grandes poros e a possibilidade de mudar quimicamente o interior desses espaços permite que esses materiais sejam excelentes adsorventes de contaminantes, como agrotóxicos, metais pesados e corantes, entre outros poluentes da água

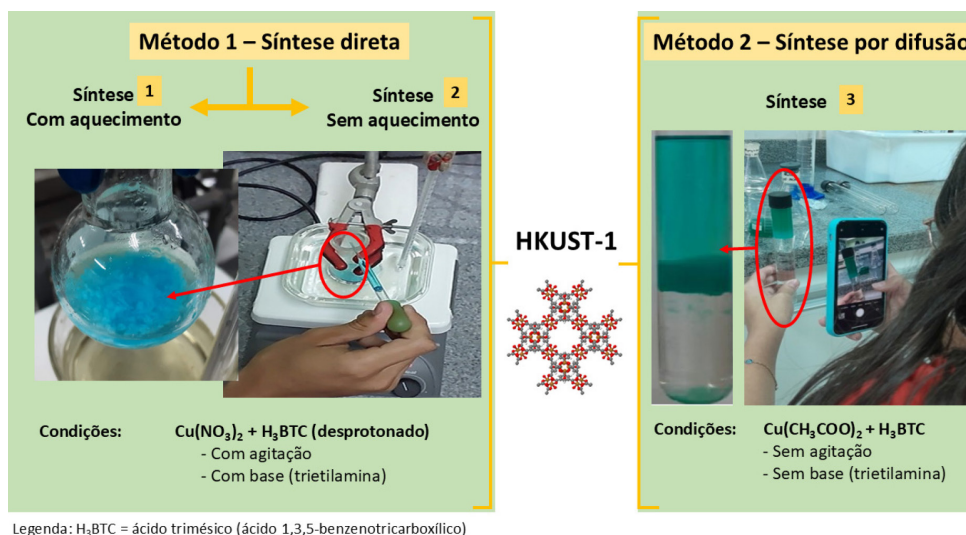


Figura 1: Resumo das sínteses realizadas para obtenção da MOF HKUST-1. Fonte: os autores.

Além das habilidades do currículo de Química desenvolvidos na aula, também foram desenvolvidas habilidades práticas durante a AEP 2, como a análise de rótulos e manuseio de reagentes com alto grau de pureza analítica, pesagem de sólidos em balança de precisão, medição volumétrica de líquidos com pipeta graduada e proveta, transferência de líquidos com pipeta de Pasteur, solubilização de sólidos sob aquecimento, medição de temperatura, regulação de agitação com agitador magnético, descarte de resíduos, entre outras. Também se ressalta a importância do trabalho colaborativo em equipe. Todos os grupos foram capazes de se organizar pela leitura do roteiro, proporcionando a excelente execução dos experimentos.

Após o término das sínteses, os estudantes separaram os produtos por filtração simples em papel, que foi posto para secagem (naturalmente durante a semana). No caso do método 2 (síntese 3), a professora realizou a separação pela mesma estratégia após 24h de síntese, enviando fotos do resultado final para os estudantes no grupo de *WhatsApp* da turma. Todas as conclusões e observações da prática foram registradas pelos grupos no roteiro da aula, sistematizando o conhecimento (AEP2-M5). Para posterior caracterização, as amostras foram identificadas como A1, A2 e A, correspondentes aos produtos das sínteses 1, 2 e 3, respectivamente.

Na aula seguinte (AEP 3), a professora iniciou a aula problematizando as limitações do uso das MOFs no formato de pó para aplicações como adsorção de contaminantes. “É possível produzir MOF em outro formato além de pó?”, questionou. Alguns estudantes disseram não ter ideia se seria possível produzir a MOF em outro formato, então a professora apresentou uma estratégia para a síntese de MOFs em substratos de algodão (celulose), dando origem a celloMOFs, compósitos que podem

ser aplicados como filtros, roupas de proteção, adesivos e curativos, entre outros (Silva Pinto *et al.*, 2012; Dwyer *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2019; Mao *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2015). O método *layer-by-layer* de síntese *in situ* de MOFs sobre fibras celulósicas foi apresentado para demonstrar a confecção de compósitos celloMOFs. O roteiro utilizado está disponível no material suplementar (Quadro S3).

O tecido 100% algodão utilizado na produção do compósito foi previamente tratado com ácido cítrico para promover a inserção de grupos carboxila, que mimetizam a porção reativa do ligante (grupo carboxila) na superfície da fibra. Essa reação (esterificação) foi apresentada aos estudantes durante a discussão do procedimento por meio da ilustração mostrada na Figura 3.

Quatro grupos foram montados para realizar o mesmo procedimento (AEP3-M2). Durante a síntese, a fibra carboxilada foi adicionada à solução do metal para que houvesse a coordenação do Cu^{2+} aos grupos carboxilato (gerados pela desprotonação na presença do íon acetato). Após 3 minutos, a fibra foi transferida para a solução de limpeza, a fim de remover o excesso de metal que não reagiu. Na sequência, a fibra foi inserida na solução do ligante orgânico durante 3 minutos. Após lavagem do excesso de ligante, retornou-se à solução do metal completando o ciclo, que foi realizado por 5 vezes. Esse método proporciona o crescimento dos cristais MOF sobre a fibra, camada por camada (*layer-by-layer*) (Figura 4a). Após o término dos ciclos, a fibra foi lavada em água destilada, posta para secagem à temperatura ambiente e finalmente armazenada para caracterização (Figura 4b).

Os estudantes apresentaram as observações do grupo no final da aula, discutindo coletivamente o resultado. Todos os grupos observaram a fibra enrijecendo ao longo dos ciclos. Questionados sobre o fenômeno,

O tecido 100% algodão utilizado na produção do compósito foi previamente tratado com ácido cítrico para promover a inserção de grupos carboxila, que mimetizam a porção reativa do ligante (grupo carboxila) na superfície da fibra. Essa reação (esterificação) foi apresentada aos estudantes durante a discussão do procedimento

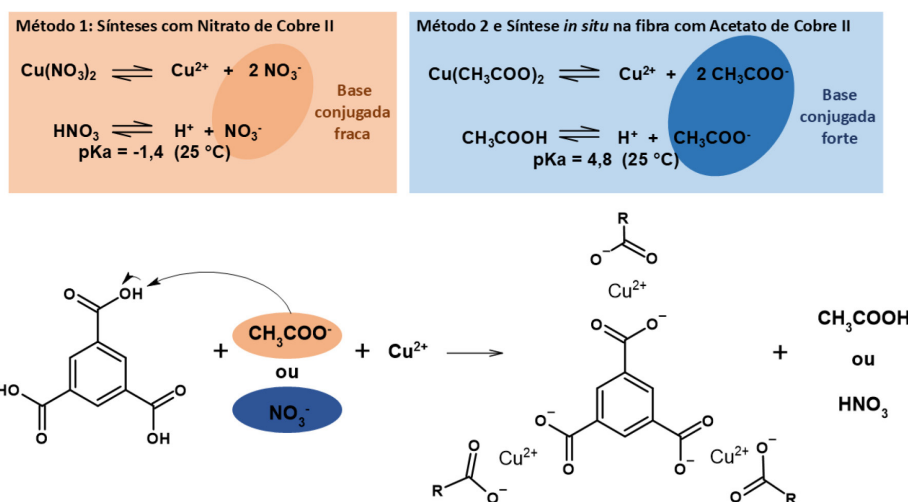
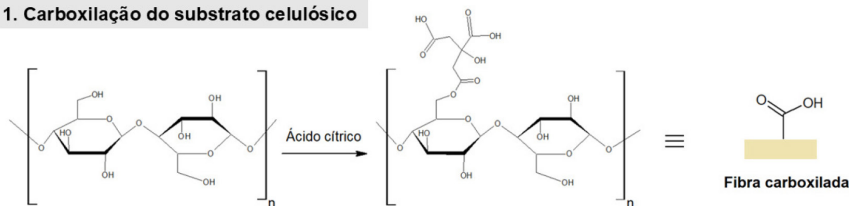
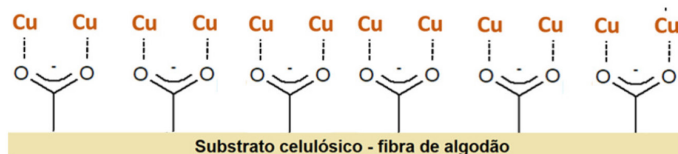


Figura 2: Representação da síntese de HKUST-1. O ligante ácido trimésico é desprotonado por ação dos contra-íons (CH_3COO^- ou NO_3^-) gerando íons carboxilato, que se coordenam ao cátion metálico (Cu^{2+}) presente no meio. Fonte: os autores.

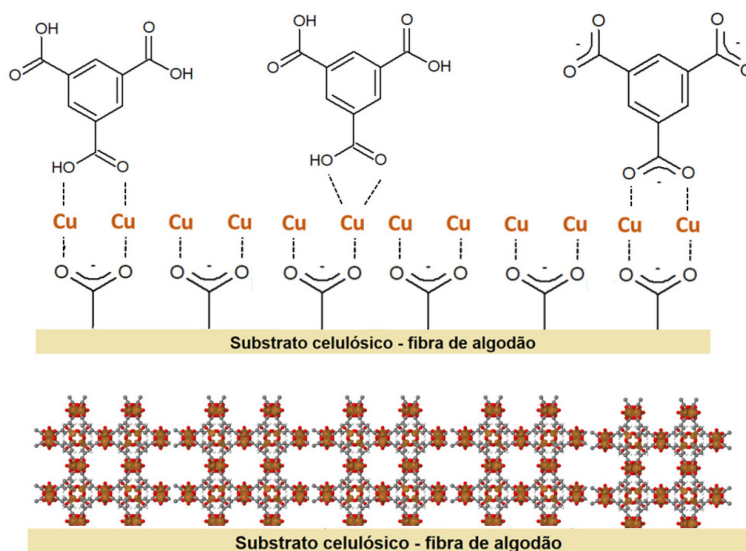
1. Carboxilação do substrato celulósico



2. Ancoragem do metal ao substrato



3. Formação e crescimento de cristais da MOF após a adição do ligante



161

Figura 3: Representação do mecanismo de cristalização de redes metalorgânicas em substrato celulósico, via metodologia de síntese *layer-by-layer*. Fonte: os autores.

um aluno comentou: A23 “*Deve ter o pó da aula passada no meio da fibra, porque tem no fundo do béquer...*”. Essa observação se refere à formação de HKUST-1 no encontro do metal e ligante nos béqueres, formando o material não só sobre o substrato, mas também nas soluções utilizadas, em menor quantidade. Após as discussões coletivas, os estudantes registraram suas conclusões no roteiro da aula.

Esta AEP possibilita a abordagem de diversos conteúdos

do currículo de Química no Ensino Médio, como reações de esterificação (celulose e ácido cítrico), reconhecimento de funções orgânicas (álcool, éster, ácido carboxílico), acidez e basicidade de Brønsted-Lowry, ligações químicas (a interação do metal com o grupo carboxila pode ser iônica ou por diversos modos de coordenação), geometria molecular (observar a esfera de coordenação do cobre na SBU), concentração de soluções, cinética química (variando a

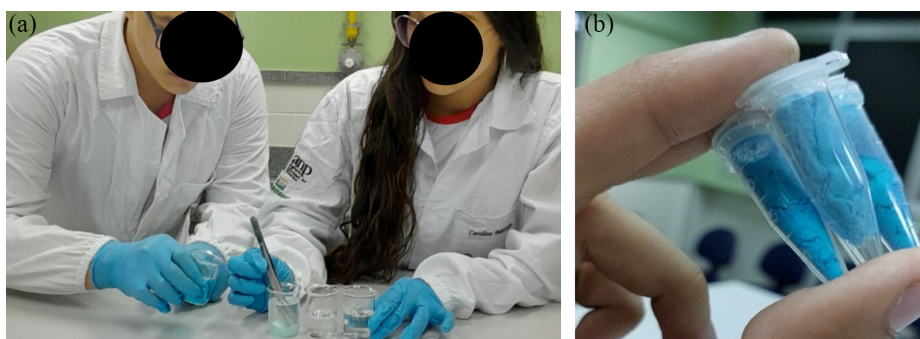


Figura 4: Execução da síntese *layer-by-layer* da MOF HKUST-1 em substrato celulósico (a) e armazenamento das amostras de HKUST-1 em pó e celloMOF para posterior caracterização (b). Fonte: os autores.

concentração e temperatura da síntese), entre outros tópicos, a depender do grau de aprofundamento desejado.

Aula 4 - Caracterização de HKUST-1 e celloMOFs

Questionados acerca de “*como ter certeza de que os materiais produzidos (pó e compósito) eram realmente a MOF HKUST-1?*”, os estudantes foram incumbidos de responder a essa questão ao final de uma visita técnica a laboratórios de caracterização de sólidos da UFES. A primeira visita foi ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins – LUCCAR/UFES, onde os estudantes foram recebidos pelo técnico que explicou princípios da microscopia eletrônica, diferenciando-a da óptica, e também o funcionamento do equipamento. Em grupos, os estudantes puderam adentrar a sala onde as amostras são metalizadas e, em seguida, onde a análise é realizada, conhecendo os equipamentos e até mesmo operando a ampliação das imagens de suas próprias amostras (Figura 5).

Houve grande surpresa dos estudantes em relação à magnificação das imagens (número de vezes que o equipamento é capaz de ampliar) e à morfologia das partículas da MOF, com aspecto cristalino, mesmo que a olho nu fosse imperceptível. Imagens de MEV foram obtidas para as amostras sintetizadas.

A visita continuou no campus Goiabeiras, onde os estudantes foram recebidos no Laboratório de Materiais Carbonosos – LMC/UFES para realização da análise de difração de raios X pelo método do pó. Novamente, receberam treinamento pelo técnico responsável acerca dos fundamentos da técnica e funcionamento do equipamento (Figura 6a), podendo adentrar à sala e preparar as amostras para análise do pó (A1 e A3) e da celloMOF (Figura 6b). Durante a realização das medidas, devido aos riscos de exposição à radiação, os estudantes observaram a

formação do difratograma pelo vidro da porta, do lado de fora da sala de análise. Os dados de todas as análises foram enviados para a professora, que os utilizou na aula seguinte para tratamento e interpretação dos resultados.

Após conversarem com os técnicos sobre a questão problema, ao término da visita os estudantes responderam à questão problema da aula, afirmando que os resultados obtidos nas análises deveriam estar em concordância com aqueles relatados nos artigos para a MOF em questão.

Mesmo a escola sendo localizada a 30 minutos de distância dos campi Maruípe e Goiabeiras, nenhum estudante havia visitado a universidade até então. Alguns estudantes questionaram “*quanto custa?*” para estudar na UF, indicando total desconhecimento do que é ofertado pela instituição (pública). Dessa forma, embora o objetivo da visita técnica fosse conhecer as técnicas e realizar a caracterização das amostras, os estudantes também tiveram a oportunidade de conhecer o espaço público de formação superior no estado, assim como os espaços de pesquisa (laboratórios) e biblioteca, além da área do campus.

Aula 5 – Interpretação de resultados de MEV e DRX

A AEP-5 foi utilizada para discutir os resultados da

visita técnica. Iniciando pelos difratogramas das amostras, os estudantes analisaram os dados já plotados pela professora (Figura 7a), uma vez que é necessário obter uma licença paga para a instalação do programa adequado. Para conferência dos ângulos de difração das amostras sintetizadas, foi disponibilizado papel transparente para que os estudantes

traçassem com caneta o padrão de difração da MOF HKUST-1 indexado no *Cambridge Crystallographic Data Centre* (CCDC) e sobrepusessem sobre os padrões obtidos para as amostras A1 e A3. A coincidência dos picos foi

[...] embora o objetivo da visita técnica fosse conhecer as técnicas e realizar a caracterização das amostras, os estudantes também tiveram a oportunidade de conhecer o espaço público de formação superior no estado, assim como os espaços de pesquisa (laboratórios) e biblioteca, além da área do campus.



Figura 5: Visita técnica ao Laboratório de Ultraestrutura Celular Carlos Alberto Redins – LUCCAR/UFES. Realização de microscopia eletrônica de varredura da celloMOF sintetizada na AEP. Fonte: os autores.

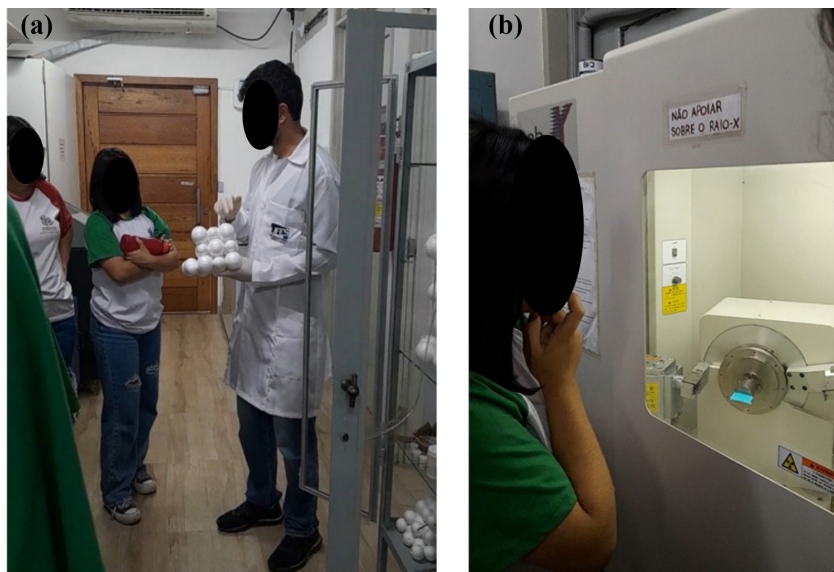


Figura 6: Visita técnica ao Laboratório de Materiais Carbonosos – LMC/UFES. (a) Recepção dos estudantes pelo técnico que realizou a apresentação da fundamentação teórica do funcionamento do equipamento de difração de raios X. (b) Suporte da celloMOF para posterior análise no aparelho de DRX. Fonte: os autores.

observada, permitindo a confirmação de que os materiais produzidos correspondiam, de fato, à MOF em questão. Amostras que possuem os mesmos picos de difração possuem o mesmo padrão de empacotamento cristalino, portanto, possuem a mesma estrutura e composição. O estudante A3 comentou que *“a amostra 3 tem uma linha mais grossa e umas ondinhas”* o que correspondente a uma estrutura menos cristalina (mais amorfa) que a MOF produzida pelo método 1. Possivelmente, a velocidade de síntese superior ocasionada pela reatividade do íon acetato no método 2 leva a diversos pontos de nucleação que, ao se unirem, tornam a partícula final menos organizada que as partículas que cresceram de forma mais lenta na reação do método 1 (Benedetto *et al.*, 2023).

Também foi discutido pela professora que cada pico corresponde a um ângulo de difração do feixe de raios X em um plano de difração do cristal. Os planos correspondentes aos três picos mais intensos foram comparados pelos estudantes com o padrão da fase cristalina correspondente ao HKUST-1, usando o *software* gratuito Vesta®, previamente instalado em cinco computadores no laboratório (passo a passo disponível no material suplementar). Os estudantes observaram a localização dos planos de difração na célula unitária da MOF HKUST-1, destacando os planos (222) em lilás, (220) em verde e (200) em amarelo (Figura 7b).

Em seguida, foram discutidos os difratogramas da celloMOF e as micrografias correspondentes. Cada grupo identificou os ângulos e planos de difração da MOF no composto (Figura 7c) e comentaram entre si a correspondência

Houve comentários como: A24 - *“Todos os fios estão cheios de cristais! Não achava que com algumas camadas iria ficar assim”*; A2 - *“Pensei que os cristais fossem grandes, parecidos com os de shopping”*. Ambos os comentários denotam a reelaboração de modelos cognitivos do conhecimento prévio dos estudantes a partir da análise dos resultados experimentais.

dos ângulos do padrão no composto. Foi evidenciado pela professora que o padrão de difração da celulose não possui picos e sim halos devido a sua característica amorfa (não cristalina). Em seguida, os estudantes abriram as imagens de MEV no computador, realizando aproximações e observações acerca da morfologia dos cristais de HKUST-1 sobre a celloMOFs, numa magnificação de 500x (Figura 8). Visivelmente, a amostra apresenta alto recobrimento de cristais cujas faces e vértices são bem definidos. Houve comentários como: A24 - *“Todos os fios estão cheios de cristais! Não achava que com algumas camadas iria ficar assim”*; A2 - *“Pensei que os cristais fossem grandes, parecidos com os de shopping”*. Ambos os comentários denotam a reelaboração de modelos cognitivos do conhecimento prévio dos estudantes a partir da análise dos resultados experimentais.

No momento final (AEP-M5), os estudantes sistematizaram o que aprenderam, resumindo no quadro as funções das duas técnicas. Associaram corretamente a técnica de DRX para confirmação da rede cristalina dos compostos obtidos experimentalmente com o padrão indexado para a fase cristalina correspondente à MOF HKUST-1, e o uso da microscopia eletrônica para a visualização da morfologia dos cristais e também sua distribuição sobre o tecido.

Conclusão

As AEPs sobre *Metal-organic frameworks* mostraram-se eficientes para o ensino de diversos tópicos em Química. Esse tema não era conhecido por nenhum estudante e possibilitou

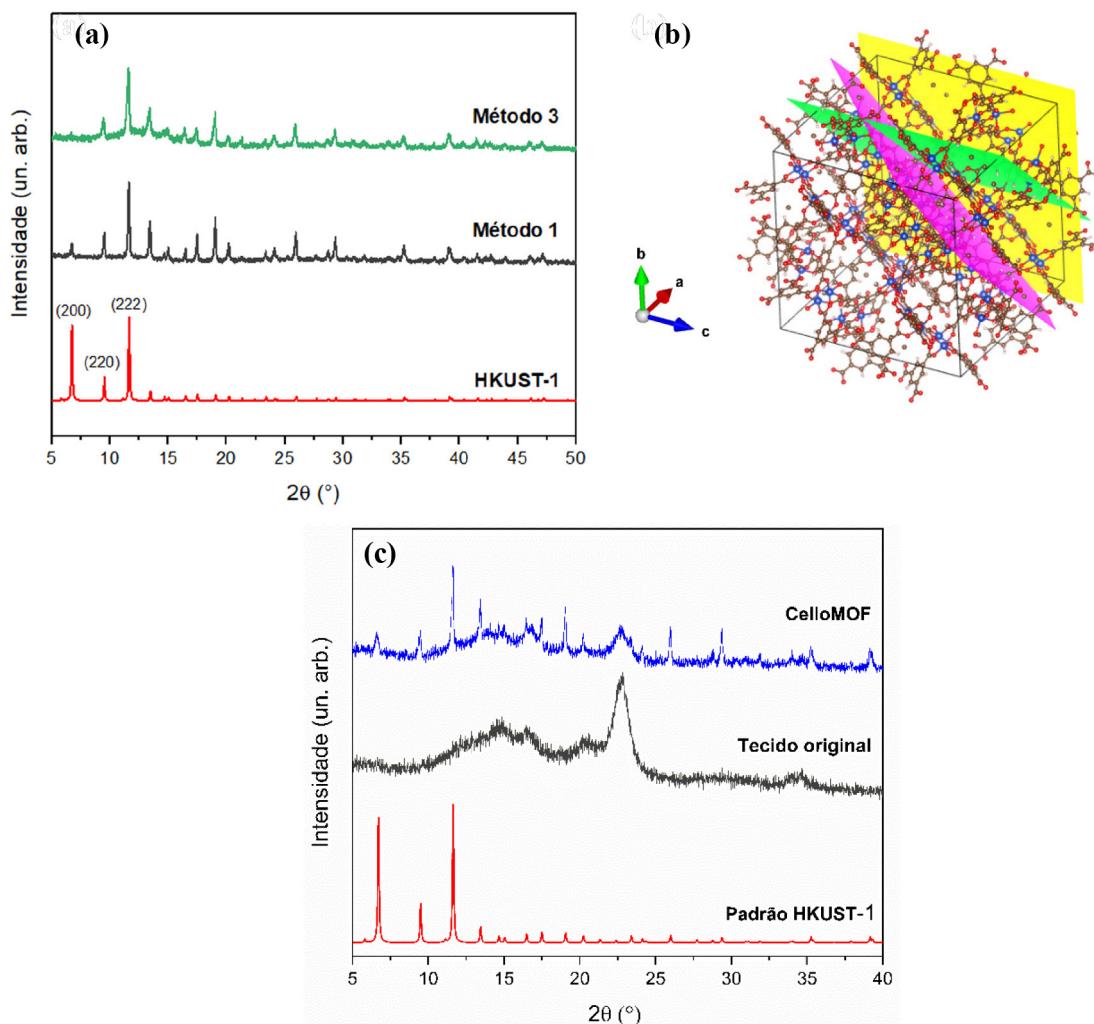


Figura 7: (a) Padrão de difração das MOFs sintetizadas pelos métodos 1 e 3 comparadas ao padrão de HKUST-1 indexado na base de dados CCDC (943008). (b) Planos de difração mais intensos da MOF HKUST-1 observados pelo programa Vesta®. Cores dos planos: lilás (222), verde (220) e amarelo (200). (c) Padrão de difração da celloMOF sintetizada comparado ao padrão do tecido original e ao padrão de HKUST-1 indexado na base de dados CCDC (943008). Fonte: os autores.

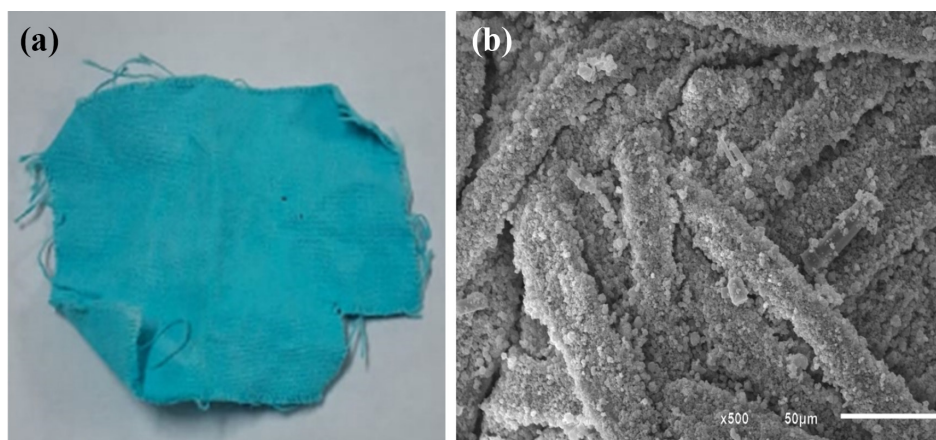


Figura 8: (a) CelloMOF após secagem. (b) MEV da celloMOF ampliada em 500x. Fonte: os autores.

a abordagem de conceitos importantes como porosidade, cristalinidade, acidez e basicidade, adsorção, funções e reações orgânicas, entre outros. A interdisciplinaridade se fez presente na correlação entre a porosidade das redes metalorgânicas e sua aplicação em adsorção de contaminantes, como pesticidas, fármacos, metais pesados, dentre

outros contaminantes da água. Por meio da metodologia de AEP, foi possível estimular o trabalho coletivo e ao mesmo tempo o protagonismo dos estudantes na condução do processo de construção do conhecimento, tanto na execução dos experimentos quanto na ação de pesquisar e interpretar dados científicos.

Além das potencialidades do tema para o ensino de Química, destacamos também o aspecto sociocultural da abordagem, uma vez que observamos a importância da visita técnica à universidade para promover a aproximação dos jovens ao Ensino Superior, em especial, à pesquisa científica. A visita também se mostrou excelente metodologia para a reconstrução de conceitos prévios e construção de novos olhares sobre a composição química e forma dos materiais no nível microscópico. Destacamos que, embora a sequência didática tenha sido elaborada e aplicada no Ensino Médio, sua estrutura pode ser utilizada em cursos superiores de Química, bastando ao professor proporcionar maior aprofundamento nos conhecimentos envolvidos na temática.

Material suplementar

O material suplementar deste trabalho está disponível em (<http://qnesc.sbq.org.br/>), na forma de arquivo PDF, com acesso livre.

Caroline Batistin da Cruz Almeida (batistincaro@gmail.com) é licenciada, mestre e doutora em Química pela Universidade Federal do Espírito Santo. Atualmente é professora da Rede Estadual de Ensino do Espírito Santo. **Paulo Rogério Garcez de Moura** (paulomoura.ufes@gmail.com) é licenciado em Química, mestre em Filosofia e doutor em Educação em Ciências pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Atualmente é professor do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo. **Priscilla Paiva Luz** (priscilla.luz@ufes.br) é bacharel e doutora em Química pela Universidade de São Paulo. Atualmente é professora do Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo.

Referências

ABDELHAMEED, R. M.; KAMEL, O. M.; AMR, A.; ROCHA, J. e SILVA, A. M. Antimosquito activity of a titanium-organic framework supported on fabrics. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 9, n. 27, p. 22112-22120, 2017.

ABDELHAMEED, R. M.; ABDEL-GAWAD, H.; ELSHAHAT, M. e EMAM, H. E. Cu-BTC@cotton composite: design and removal of ethion insecticide from water. *RSC Advances*, v. 6, n. 48, p. 42324-42333, 2016.

ALMEIDA, C. B.; RONCONI, C. M.; MIRANDA, D. R.; BESSA, I. A.; JESUS, H. C. e LUZ, P. P. Adsorption of commercial glyphosate by MOF-808: a new ZrMOF for water purification. *Adsorption*, v. 30, p. 813-825, 2024.

BENEDETTO, G.; CLEARY, B. M.; MORRELL, C. T.; DURBIN, C. G.; BRINKS, A. L.; TIETJEN, J. e MIRICA, K. A. CD-MOF-1 for CO₂ uptake: remote and hybrid green chemistry synthesis of a framework material with environmentally conscious applications. *Journal of Chemical Education*, v. 100, n. 3, p. 1289-1295, 2023.

CRUSOÉ, N. M. C. e MOREIRA, N. R. Aproximação entre o campo acadêmico e o campo escolar: um diálogo possível. *Revista Tempos e Espaços em Educação*, v. 10, n. 23, p. 223-234, 2017.

DAGLAR, H. e KESKIN, S. Recent advances, opportunities, and challenges in high-throughput computational screening of MOFs for gas separations. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 422, p. 213470, 2020.

DIERCKS, C. S.; KALMUTZKI, M. J.; DIERCKS, N. J. e YAGHI, O. M. Conceptual advances from Werner complexes to metal-organic frameworks. *ACS Central Science*, v. 4, n. 11, p. 1457-1464, 2018.

DWYER, D. B.; DUGAN, N.; HOFFMAN, N.; COOKE, D. J.; HALL, M. G.; TOVAR, T. M.; BERNIER, W. E.; DECOSTE, J.; POMERANTZ, N. L. e JONES JR, W. E. Chemical protective textiles of UiO-66-integrated PVDF composite fibers with rapid heterogeneous decontamination of toxic organophosphates. *ACS Applied Materials and Interfaces*, v. 10, n. 40, p. 34585-34591, 2018.

EJSMONT, A.; ANDREO, J.; LANZA, A.; GALARDA, A.; MACREADIE, L.; WUTTKE, S.; CANOSSA, S.; PLOETZ, E. e GOSCIANSKA, J. Applications of reticular diversity in metal-organic frameworks: an ever-evolving state of the art. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 430, p. 213655, 2021.

EMAM, H. E.; ABDELHAMID, H. N. e ABDELHAMEED, R. M. Self-cleaned photoluminescent viscose fabric incorporated lanthanide-organic framework (Ln-MOF). *Dyes and Pigments*, v. 159, p. 491-498, 2018.

FANG, F.; LV, Q.; LI, P.; TAO, Y.; ZHANG, Y.; ZHOU, Y.; LI, X. e LI, J. Screening of hierarchical porous UiO-67 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 3, p. 107824, 2022.

FERREIRA, M.; SILVA, A. L. S.; SILVA FILHO, O. L. e PORTUGAL, K. O. Atividade Experimental Problematizada (AEP): asserções praxiológicas e pedagógicas ao ensino experimental das ciências. *Investigações em Ensino de Ciências*, v. 27, n. 1, p. 308-322, 2022.

FREM, R. C.; ARROYOS, G.; FLOR, J. B.; ALVES, R. C.; LUCENA, G. N.; SILVA, C. M. D. e COURA, M. F. MOFs (metal-organic frameworks): a fascinating class of porous inorganic materials. *Química Nova*, v. 41, n. 10, p. 1178-1191, 2018.

HASAN, Z. e JHUNG, S. H. Removal of hazardous organics from water using metal-organic frameworks (MOFs): plausible mechanisms for selective adsorptions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 283, p. 329-339, 2015.

IGHALO, J. O.; ADENIYI, A. G. e ADELODUN, A. A. Recent advances on the adsorption of herbicides and pesticides from polluted waters: performance evaluation via physical attributes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 93, p. 117-137, 2021.

JONES, C. W. Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks: emerging advances and applications. *JACS Au*, v. 2, n. 7, p. 1504-1505, 2022.

KIRLIKOVALI, K. O.; HANNA, S. L.; SON, F. A. e FARHA, O. K. Back to the basics: developing advanced metal-organic frameworks using fundamental chemistry concepts. *ACS Nanoscience Au*, v. 3, n. 1, p. 37-45, 2022.

KONING, M. C.; MA, K.; VAN GROEL, M.; IORDANOV, I.; KRUIJNE, M. J.; IDREES, K. B.; XIE, H.; ISLAMOGLU, T.; BROSS, R. P. T. e FARHA, O. K. Development of a metal-organic framework/textile composite for the rapid degradation and sensitive detection of the nerve agent VX. *Chemistry of Materials*, v. 34, n. 3, p. 1269-1277, 2022.

MA, K.; ISLAMOGLU, T.; CHEN, Z.; LI, P.; WASSON, M. C.; CHEN, Y.; WANG, Y.; PETERSON, G. W.; XIN, J. H. e FARHA, O. K. Scalable and template-free aqueous synthesis

of zirconium-based metal-organic framework coating on textile fiber. *Journal of the American Chemical Society*, v. 141, n. 39, p. 15626-15633, 2019.

MANDAL, S.; NATARAJAN, S.; MANI, P. e PANKAJAKSHAN, A. Post-synthetic modification of metal-organic frameworks toward applications. *Advanced Functional Materials*, v. 31, n. 4, 2006291, 2021.

MAO, Y.; LI, G.; GUO, Y.; LI, Z.; LIANG, C.; PENG, X. e LIN, Z. Foldable interpenetrated metal-organic frameworks/carbon nanotubes thin film for lithium-sulfur batteries. *Nature Communications*, v. 8, n. 1, 14628, 2017.

MARTINS, V. e RONCONI, C. M. Coordination networks: design, synthesis, topology and photophysical properties. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 3, p. 1318-1341, 2017.

MOOSAVI, S. M.; NANDY, A.; JABLONKA, K. M.; ONGARI, D.; JANET, J. P.; BOYD, P. G.; LEE, Y.; SMIT, B. e KULIK, H. J. Understanding the diversity of the metal-organic framework ecosystem. *Nature Communications*, v. 11, 4068, 2020.

MORGAN, S. E.; WILLIS, M. L.; PETERSON, G. W.; MAHLE, J. J. e PARSONS, G. N. Green MOF-fabrics: benign, scalable sorption-vapor synthesis of catalytic composites to protect against phosphorus-based toxins. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 10, n. 8, p. 2699-2707, 2022.

MOURA, A. C. e LIMA, J. C. Diálogos entre ensino e pesquisa: incentivo à pesquisa como atividade investigativa na Educação Básica. *Revista Pedagógica*, v. 23, p. 1-21, 2021.

NEUMANN, S. E.; NEUMANN, K.; ZHENG, Z.; HANIKEL, N.; TSAO, J. e YAGHI, O. M. Harvesting water in the classroom. *Journal of Chemical Education*, v. 100, n. 11, p. 4482-4487, 2023.

NIK ZAIMAN, N. F. H.; SHAARI, N. e HARUN, N. A. M. Developing metal-organic framework-based composite for innovative fuel cell application: an overview. *International Journal of Energy Research*, v. 46, n. 2, p. 471-504, 2022.

QIU, J.; ZHANG, X.; FENG, Y.; ZHANG, X.; WANG, H. e YAO, J. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 231, p. 317-342, 2018.

RODRÍGUEZ, H. S.; HINESTROZA, J. P.; OCHOA-PUENTES, C.; SIERRA, C. A. e SOTO, C. Y. Antibacterial activity against *Escherichia coli* of Cu-BTC (MOF-199) metal-organic framework immobilized onto cellulosic fibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 19, 40815, 2014.

SILVA, R. V. Panorama da pesquisa universitária no Brasil: angústias e proposições. *Revista de Educação e Ensino*, v. 20, p. 24-38, 2014.

SILVA PINTO, M.; SIERRA-AVILA, C. A. e HINESTROZA, J. P. In situ synthesis of a Cu-BTC metal-organic framework (MOF 199) onto cellulosic fibrous substrates: Cotton. *Cellulose*, v. 19, n. 5, p. 1771-1779, 2012.

WANG, C.; QIAN, X. e AN, X. In situ green preparation and antibacterial activity of copper-based metal-organic frameworks/cellulose fibers (HKUST-1/CF) composite. *Cellulose*, v. 22, n. 6, p. 3789-3797, 2015.

XIANG, Y.; YAN, H.; PENG, F.; KE, W.; FAHEEM, A.; LI, M. e HU, Y. Microorganisms@amIL-125 (Ti): an amorphous metal-organic framework induced by microorganisms and their applications. *ACS Omega*, v. 8, n. 2, p. 2164-2172, 2023.

YAGHI, O. M. Reticular Chemistry - construction, properties, and precision reactions of frameworks. *Journal of the American Chemical Society*, v. 138, n. 48, p. 15507-15509, 2016.

YAGHI, O. M.; KALMUTZKI, M. J. e DIERCKS, C. S. *Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019.

YANG, Q.; WANG, J.; CHEN, X.; YANG, W.; PEI, H.; HU, N.; LI, Z.; SUO, Y.; LI, T. e WANG, J. The simultaneous detection and removal of organophosphorus pesticides by a novel Zr-MOF-based smart adsorbent. *Journal of Materials Chemistry A*, v. 6, n. 5, p. 2184-2192, 2018.

ZHUANG, J. L.; AR, D.; YU, X. J.; LIU, J. X. e TERFORT, A. Patterned deposition of metal-organic frameworks onto plastic, paper, and textile substrates by inkjet printing of a precursor solution. *Advanced Materials*, v. 25, n. 33, p. 4631-4635, 2013.

Abstract: *Problematized experimental activities on metal-organic frameworks: introducing reticular chemistry in High School.* Metal-organic frameworks (MOFs) are highly porous coordination polymers studied in a field of Chemistry called Reticular Chemistry. This porosity can be used, among other applications, in water decontamination by adsorption. In this paper, we present a didactic sequence developed with experimental activities problematized with the theme "MOFs for water decontamination". Several principles of fundamental Chemistry were addressed through original experiments and solid characterization techniques were performed, in partnership with the local Federal University. In addition to learning in Chemistry, we highlight the leading role of students in the construction of learning and the sociocultural aspect of the approach, since the technical visit to the university promoted the approach of young people to public higher education, especially to scientific research, so distant from the reality of the researched public.

Keywords: metal-organic frameworks, reticular chemistry, problematized experimental activities