



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE
MATERIAIS**

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**PREPARAÇÃO DE MOFS VIA ELETROQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO COMO
FASE ESTACIONÁRIA PARA ISOLAMENTO DE VOLÁTEIS PELA TÉCNICA DE
*HEADSPACE***

Recife

2019

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**PREPARAÇÃO DE MOFS VIA ELETROQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO COMO
FASE ESTACIONÁRIA PARA ISOLAMENTO DE VOLÁTEIS PELA TÉCNICA DE
*HEADSPACE***

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos básicos para a obtenção do título de mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais Híbridos

Orientador: Prof^o. Dr. Marcelo Navarro

Orientadora externa: Prof^a. Dr^a. Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro

Coorientadora externa: Dr^a. Geanne Karla Novais Santos

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S586p Silva, José Ewerton da
Preparação de MOFs via eletroquímica e sua aplicação como fase estacionária para isolamento de voláteis pela técnica de headspace / José Ewerton da Silva. – 2019.
83 f.: fig., tab.

Orientadores: Marcelo Navarro, Daniela Maria do Amaral Ferraz Navarro
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndices.

1. Materiais híbridos. 2. Eletrossíntese. 3. *Alpinia purpurata*. I. Navarro, Marcelo (orientador). II. Navarro, Daniela Maria do Amaral Ferraz. III. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-32

JOSÉ EWERTON DA SILVA

**PREPARAÇÃO DE MOFS VIA ELETROQUÍMICA E SUA APLICAÇÃO COMO
FASE ESTACIONÁRIA PARA ISOLAMENTO DE VOLÁTEIS PELA TÉCNICA DE
HEADSPACE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 22/02/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof.^o. Dr. Marcelo Navarro (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^a. Dr.^a. Daniella Carla Naoleão (Examinadora externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof.^o. Dr. Alexandre Ricardo Pereira Schuler (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico este trabalho ao meu pai José Hildebrando da Silva por sempre incentivar e apoiar as minhas escolhas, a minha mãe Maria José e Silva pelas suas exigências com meus estudos e a toda minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelos momentos de alegria vivenciados e pela força dada nos momentos difíceis neste percurso.

A minha família por todo apoio e incentivo durante a minha formação e por acreditarem no meu potencial.

Aos meus amigos de graduação que contribuíram de forma indireta, em especial a Amilton e Renato que sempre estiveram juntos mesmo distantes e a Sarah que esteve diretamente presente nesse percurso.

Também, aos amigos que fiz ao longo deste curso, Denilson Vasconcelos, Felipe, Sérgio, Richardson, Lhaira Barreto, Ângela, Sanderson e em especial a Brennand Souza que me deu todo apoio na parte inicial da minha pesquisa no Laboratório de Eletrossíntese, à Geanne que me deu todo suporte no Laboratório de Ecologia Química e ao técnico Júlio César pela paciência em atender as minhas demandas. Vocês foram a peça chave deste trabalho.

Meus professores da graduação que contribuíram e aos que ainda contribuem para minha formação, em especial a minha ex-orientadora de TCC Ana Paula Souza por suas exigências e suas contribuições para minha carreira docente e ao professor Roberto Sá, que foi meu orientador de iniciação científica, me dando grandes incentivos e oportunidades, que muito contribuíram para minha formação.

Agradeço especialmente a professora Daniela Navarro por se preocupar em me acolher como seu orientando em um momento em que eu não sabia para onde ir no Departamento de Química Fundamental e ao professor Marcelo Navarro por ter aceitado o convite de ser meu orientador e me oportunizar uma bolsa de mestrado a qual foi essencial para finalização deste curso.

A FACEPE pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho foi realizada a preparação de redes metalorgânicas (metal organic frameworks, MOFs), utilizando o método eletroquímico (eletrólise à temperatura ambiente, 25 °C). Foram utilizados eletrodos de sacrifício de cobre ou zinco como fonte de metais e os ácidos benzeno-1,3,5-tricarboxílico (BTC) ou benzeno-1,4-dicarboxílico (BDC), como ligantes, para a síntese das MOFs: [Cu(BDC)(H₂O)₂], [Cu₃(BTC)₂], [Zn(BDC)(H₂O)₂] e [Zn₃(BTC)₂]. As eletrólises foram realizadas em solvente orgânico/água (4:1), utilizando KNO₃ como eletrólito de suporte. Foram testados os solventes orgânicos EtOH, MeOH, THF e CH₃CN, sendo que as sínteses em MeOH/água apresentaram os melhores resultados. Os rendimentos obtidos variaram de 24% a 88%. As MOFs obtidas foram caracterizadas pelas técnicas de IV-TF, ATG, análise elementar, MEV e DRX. Após isolamento, secagem e caracterização, as MOFs foram utilizadas como material de adsorção de compostos orgânicos voláteis, e o seu potencial de adsorção foi testado através da técnica de *headspace* dinâmico a vácuo para a captura de compostos voláteis da flor da planta *Alpinia purpurata* e foi confirmado que o mesmo pode ser utilizado como “*trap*” nesta técnica. Os resultados de adsorção foram comparados com o material adsorvente normalmente utilizado para esta técnica (Tenax/Carbotrap, 1:1). Foram realizados testes para determinação das melhores condições experimentais (tempo de extração, massa de adsorvente, fluxo de ar e volume de solvente) de extração de COVs através de um planejamento fatorial 2⁴, o qual não foi possível de ser realizado devido à falta de reprodutibilidade dos testes realizados em duplicata. Os melhores resultados de adsorção dos compostos voláteis foram obtidos com a MOF [Cu₃(BTC)₂], no entanto, o potencial de adsorção desta MOF foi inferior ao Tenax/Carbotrap. Este é o primeiro relato de uso de MOFs para extração de COVs através do método de *headspace* dinâmico.

Palavras-chave: Eletrossíntese. Redes metalorgânicas. MOF. *Headspace* dinâmico. *Alpinia purpurata*.

ABSTRACT

In this work, the preparation of metal organic frameworks (MOFs) was carried out using the electrochemical method (electrolysis at room temperature, 25°C). Copper or zinc sacrificial electrodes were used as the source of metals, and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (BTC) or benzene-1,4-dicarboxylic acid (BDC) as ligands for the synthesis of the MOFs: Cu(BDC)(H₂O)₂, [Cu₃(BTC)₂], [Zn(BDC)(H₂O)₂] and [Zn₃(BTC)₂]. Electrolyses were performed in organic solvent/water (4:1), using KNO₃ as supporting electrolyte. Organic solvents EtOH, MeOH, THF and CH₃CN were tested, with the MeOH/water syntheses having the best results. The yields ranged from 24% to 88%. The obtained MOFs were characterized by FTIR, TGA, elemental analysis, SEM and XRD techniques. After isolation, drying and characterization, the MOFs were used as adsorption material of volatile organic compounds, and their adsorption potential was tested by the vacuum dynamic *headspace* technique for the capture of volatile compounds from the flower of the *Alpinia purpurata* plant and was confirmed that it can be used as a trap of this technique. The adsorption results were compared with the adsorbent material normally used for this technique (Tenax/Carbotrap). Tests were performed to determine the best experimental conditions (extraction time, adsorbent mass, airflow and solvent volume) for the volatiles extraction through a 2⁴ factorial design, which could not be performed due to lack of reproducibility of the tests carried out in duplicate. The best adsorption results of the volatile compounds were obtained with [Cu₃(BTC)₂], however, the adsorption potential of this MOF was lower than Tenax/Carbotrap. This is the first report of the use of MOFs to extract organic volatiles through the dynamic headspace method.

Keywords: Electrolysis. Metal organic framework. MOF. Dynamic *headspace*. *Alpinia purpurata*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Dimensionalidade das redes metalorgânicas (M, íons metálicos; D, grupos doadores do ligante; S, espaçador dentro do ligante).	19
Figura 2 –	Exemplos de SBUs de MOFs de carboxilato.	21
Figura 3 –	Estruturas de várias MOFs e seus correspondentes ligantes. HKUST = Cu_3BTC_2 , ZIF-8 (M = <u>Fe</u> , <u>Co</u> , <u>Cu</u> , <u>Zn</u>), Mil-100 (M = Fe), MOF-5 = ZnO_4BDC_3 .	22
Figura 4 –	Alguns dos principais ligantes e metais que podem ser usados na síntese das MOFs.	22
Figura 5 –	Esquema ilustrativo sistemático da síntese eletroquímica MOFs.	24
Figura 6 –	<i>Alpinia purpurata</i> a) Inluorescência b) plantas e inluorescências	26
Figura 7 –	Fases do sistema de <i>headspace</i> estático.	28
Figura 8 –	Exemplificação de uma extração por <i>headspace</i> dinâmico.	29
Figura 9 –	Parte da estrutura cristalina da rede metalorgânica $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ mostrando sítios ativos expostos no seu sistema tridimensional de poros. Átomos de H e moléculas de MeOH foram omitidos para melhorar a visualização.	30
Figura 10 –	<i>Headspace</i> dinâmico.	39
Figura 11 –	Ilustração da extração realizada para o planejamento fatorial	42
Figura 12 –	Ilustração da extração com o padrão β -cariofileno realizada com a MOF de Cu_3BTC_2 .	43
Figura 13 –	Termograma da MOF $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$	49
Figura 14 –	Termograma da MOF $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$	49
Figura 15 –	Termograma da MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$	49
Figura 16 –	Termograma da MOF $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$	49
Figura 17 –	Espectograma no infravermelho $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$	51
Figura 18 –	Espectograma no infravermelho $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$	51
Figura 19 –	Espectograma no infravermelho $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$	51
Figura 20 –	Espectograma no infravermelho $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$	51
Figura 21 –	Cromatograma dos Compostos adsorvidos pela $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ em MeOH.	54

Figura 22 – Cromatograma dos Compostos adsorvidos pela mistura de Tenax/Carbotrap.	55
Figura 23 – Comparação dos cromatogramas referente aos sesquiterpenos.	56
Figura 24 – MEV da MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ em MeOH a) dimensão $10\mu\text{m}$ b) dimensão $5\mu\text{m}$	58
Figura 25 – a) Padrão de DRX da MOF de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ em MeOH b) Padrão de DRX da literatura.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Matriz para um planejamento fatorial completo 2^4	31
Tabela 2 –	Condições experimentais de síntese das MOFs	36
Tabela 3 –	Variáveis e níveis do planejamento experimental fatorial completo.	40
Tabela 4 –	Condições do planejamento experimental fatorial completo	41
Tabela 5 –	Condições dos experimentos usados como referência e branco	41
Tabela 6 –	Massas do reagente de partida, rendimento teórico e obtido das sínteses.	44
Tabela 7 –	Análise elementar das MOFs sintetizados.	46
Tabela 8 –	Resultados da Análise Cromatográfica por CG-EM do $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ em MeOH.	57
Tabela 9 –	Resultados da Análise Cromatográfica por CG-EM do Ternax/Carbotrap.	57
Tabela 10 –	Área dos picos correspondente aos sesquiterpenos identificados por CG-EM.	62
Tabela 11 –	Área dos picos referente ao β -cariofileno detectado por CG-FID.	64
Tabela 12 –	Resultado do teste de <i>headspace</i> dinâmico com o padrão de β -cariofileno.	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATG	Análise Termogravimétrica.
BETX	Benzeno, Etilbenzeno, Tolueno e Xileno.
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massas.
CH ₃ CN	Acetonitrila.
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão.
COV	Composto Orgânico Volátil.
DRX	Difração de Raio-X.
EtOH	Etanol.
IR	Índice de Retenção.
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada (<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>).
IV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de fourier.
M01	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] em THF.
M02	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] em CH ₃ CN.
M03	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] em EtOH.
M04	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂] em MeOH.
M05	[Zn ₃ (BTC) ₂] em THF.
M06	[Zn ₃ (BTC) ₂] em CH ₃ CN.
M07	[Zn ₃ (BTC) ₂] em EtOH.
M08	[Zn ₃ (BTC) ₂] em MeOH.
M09	[Cu ₃ (BTC) ₂] em THF.
M10	[Cu ₃ (BTC) ₂] em CH ₃ CN.
M11	[Cu ₃ (BTC) ₂] em EtOH.
M12	[Cu ₃ (BTC) ₂] em MeOH.
M13	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂] em THF.
M14	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂] em CH ₃ CN.
M15	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂] em EtOH.
M16	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂] em MeOH.
MeOH	Metanol.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.

MOF	Rede Metalorgânica (<i>Metal Organic Framework</i>).
PC	Polímero de Coordenação.
RC	Rede de Coordenação.
SBU	Unidade de Construção Secundária (<i>Secondary Building Unity</i>).
THF	Tetraidrofurano.
PFC	Planejamento Fatorial Completo
BTC	Benzeno-1, 3, 5-tricarboxilato.
H ₃ BTC	Ácido benzeno-1, 3, 5-tricarboxílico.
BDC	Benzeno-1, 4-dicarboxilato.
H ₂ BDC	Ácido benzeno-1, 4-dicarboxílico.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	Objetivo Geral	17
2.2	Objetivos Específicos	17
3	REVISÃO DE LITERATURA	18
3.1	Metal Orgânico Framework: perspectiva, histórico e definição.	18
3.2	Síntese de MOF via eletroquímica	23
3.3	Considerações sobre a família <i>Zingiberaceae</i> e a espécie <i>Alpinia purpurata</i>	25
3.3.1	<i>Material botânico</i>	25
3.4	Compostos orgânicos voláteis: extração e identificação de plantas	26
3.5	Planejamento fatorial completo	30
4	METODOLOGIA	34
4.1	Reagentes e solventes utilizados na síntese e aplicação das MOFs	34
4.2	Materiais	34
4.3	Método de síntese eletroquímica para avaliação da MOF como material adsorvente	34
4.3.1	<i>Procedimento de síntese das MOFs</i>	35
4.4	Métodos de caracterização das MOFs	36
4.4.1	<i>Análise elementar</i>	37
4.4.2	<i>Análise termogravimétrica</i>	37
4.4.3	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho</i>	37
4.4.4	<i>Microscopia eletrônica de varredura</i>	37
4.4.5	<i>Difração de Raios-X</i>	38
4.5	Avaliação das MOFs como <i>trap</i> na técnica de <i>headspace</i> dinâmico	38
4.5.1	<i>Material Vegetal</i>	38
4.5.2	<i>Teste de <i>headspace</i> dinâmico</i>	38
4.6	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa	39
4.7	Planejamento fatorial completo	40
4.8	Experimentos realizados para o planejamento fatorial	41
4.9	Método de quantificação quimiométrica de adsorção na MOF Cu₃BTC₂ realizados com o padrão de β-cariofileno	42

4.9.1	<i>Cromatografia gasosa</i>	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Síntese das MOFs via eletroquímica	44
5.2	Caracterização das MOFs sintetizadas via eletroquímica	45
5.2.1	<i>Análise Elementar</i>	45
5.2.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	47
5.2.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	50
5.3	Avaliação das MOFs como material adsorvente	52
5.4	Caracterização da MOF de [Cu₃(BTC)₂] sintetizada em MeOH/H₂O, avaliada como melhor material adsorvente	58
5.4.1	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	58
5.4.2	<i>Difração de Raio X</i>	59
5.5	Planejamento fatorial completo realizado com o material vegetal	60
5.6	Testes realizados com o padrão β-cariofileno	65
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	67
7	PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	69
	APÊNDICE A- Imagem dos tubos com os materiais adsorventes	75
	APÊNDICE B - Cromatogramas obtidos a partir das extrações	76

1 INTRODUÇÃO

Desde as duas últimas décadas, o estudo de redes metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks – MOFs*) apresentam um grande desenvolvimento quanto à sua preparação, caracterização e aplicação (FURUKAWA *et al.*, 2013). O termo *metal organic framework* surgiu em periódicos em 1995 nos trabalhos do grupo de (Yaghi & Li, 1995), sendo que o trabalho de Li *et al.*, (1999) é considerado um marco no estudo das MOFs. Foi o primeiro caso de sucesso de síntese de um polímero de coordenação de alta estabilidade e porosidade. Portanto, a partir do trabalho destes autores diversos MOFs foram sintetizadas (RAMOS *et al.*, 2014).

As MOFs são sólidos híbridos porosos, cristalinos resultantes da reação entre espécies orgânicas e inorgânicas que originam redes em uma, duas ou três dimensões (ZHU, 2014). Constituída por espécies orgânicas e inorgânicas conectadas por fortes ligações coordenadas, as propriedades dessas redes dependem parcialmente das propriedades dos ligantes orgânicos e da forma como ele está coordenado ao metal (ROWSELL & YAGHI, 2004).

A composição das MOFs é dada por células unitárias que são representações geométricas do centro metálico do complexo, onde se repetem a partir da união de duas unidades de construção secundária (SBUs). O termo SBU (*secondary building unit*) refere-se à geometria de uma unidade definida pelo ponto de extensão da cadeia polimérica, o tamanho da SBU está diretamente relacionado com a porosidade desejada e rigidez da MOF (VODAK *et al.*, 2001). As características químicas e geométricas das SBUs levam à predição da topologia da rede. Alguns fatores são determinantes na formação, dimensionalidade e propriedades das estruturas das MOFs. Entre esses se destacam a temperatura, o pH e o solvente usado (AL-KUTUBI, 2015).

O tamanho dos canais microporosos das MOFs pode ser ajustado através da seleção adequada de ligantes e são tipicamente menores que 2 nm de diâmetro. Através do ajuste apropriado do tamanho e afinidade destes poros, crivos moleculares seletivos são formados permitindo que certas moléculas passem, mas não outras, combinados em alguns casos com uma alta estabilidade (LI *et al.*, 1999). Com tantas particularidades, as MOFs são vistas como materiais promissores em diversas áreas tais como: catálise, separação, armazenamento, entre outros.

A síntese eletroquímica de MOFs proporciona muitas vantagens, tais como condições de síntese mais suaves, tempos de síntese mais curtos e a capacidade de controlar a taxa de síntese tal como ocorre. A eletroquímica proporciona uma ferramenta forte para a síntese de

películas finas em particular, e permite o ajuste fino da morfologia cristalina. Embora a maioria dos estudos publicados tenha abordado a preparação de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, também conhecida como HKUST-1, uma MOF que é relativamente fácil de sintetizar, a investigação sobre a formação de outras MOFs parece estar crescendo. Mais notavelmente, métodos de eletrossíntese têm sido utilizados para a preparação de MOFs com aplicações na área de detecção (KANDIAH *et al.*, 2010).

A técnica de *headspace* dinâmico é muito utilizada para a captura de voláteis de aromas de plantas na área de Ecologia Química, para estudos envolvendo a interação entre planta e inseto, como atraentes de polinizadores (MAIA *et al.*, 2013). A técnica usa Carbotrap[®] misturado com Tenax[®] para absorver estes voláteis. Observou-se em laboratório que a MOF pode ser usada para a captura destes voláteis. Como ela possui um custo muito baixo de produção, acreditou-se ser importante a investigação desta propriedade para o seu uso como absorvente de voláteis.

Por possuírem canais abertos em sua estrutura, as MOFs tornam-se materiais promissores para utilização como “traps” em *headspace*, pois, as espécies químicas hospedeiras podem ser removidas e reintroduzidas de modo reversível, sem que ocorra um colapso estrutural. Devido a essas características, esses compostos são de grande interesse para o armazenamento e separação de gases (PAN *et al.*, 2003).

Este trabalho, teve como pretensão realizar a preparação e caracterização de MOFs, por via eletroquímica, que apresentem um elevado potencial de aplicação na técnica de *headspace* dinâmico para adsorção de compostos orgânicos voláteis da inflorescência da *Alpinia purpurata*. Serão utilizadas técnicas de cromatografia gasosa e quimiometria para quantificação deste estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Preparar e caracterizar MOFs, por via eletroquímica, que apresentem potencial de aplicação na técnica de *headspace* dinâmico a vácuo para adsorção de compostos orgânicos voláteis da inflorescência da *Alpinia purpurata*.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar por método eletrossintético potenciométrico as MOFs: [Cu(BDC)(H₂O)₂], [Cu₃(BTC)₂], [Zn(BDC)(H₂O)₂], [Zn₃(BTC)₂];
- ✓ Caracterizar as MOFs por análise elementar, espectroscopia de infravermelho (IV-TF), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (ATG) e microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- ✓ Avaliar a aplicação das MOFs sintetizadas como material do *trap* para a técnica de *headspace* dinâmico a vácuo;
- ✓ Identificar e quantificar os compostos voláteis adsorvidos por cromatografia gasosa (CG-FID) e cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas (CG-EM).

3 REVISÃO DE LITERATURA

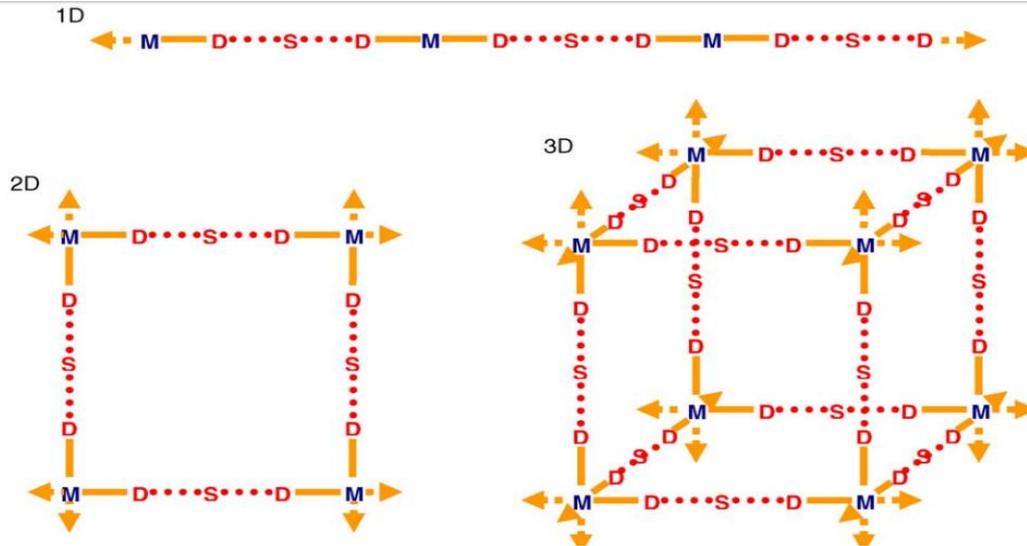
3.1 Metal Orgânico Framework: perspectiva, histórico e definição.

Na última década foi perceptível a expansão entre a química de coordenação e a ciência de materiais a partir da preparação, caracterização e estudos de redes metalorgânicas (*Metal Organic Frameworks* – MOFs) (ZHOU *et al.*, 2012; FURUKAWA *et al.*, 2013). Um levantamento realizado na base de dados do *SciFinder* mostrou que até junho de 2018 a plataforma continha 11.995 trabalhos com a palavra “*metal-organic framework*” em seu título. Destes, 8.297 trabalhos (69%) foram publicados de 2014 até junho de 2018, comprovando a importância da pesquisa em torno deste material nos últimos anos.

O termo *metal organic framework* surgiu nos trabalhos do grupo de Yaghi e Li (1995), em que os pesquisadores descreveram a síntese hidrotermal de uma estrutura estendida coordenada entre o íon Cu(II) e moléculas de 4,4'-bipiridina, mostrando que a mesma é cristalina, porosa, estável e insolúvel em água e solventes orgânicos. Também, Li *et al.* (1999) relataram a síntese de uma MOF 3-D com Zn₄O e ácido tereftálico como ligante, [Zn₄O(BDC)₃] chamado de MOF-5, que apresentou forma cristalina, estrutura cúbica e um sistema de poros tridimensionais, área superficial específica de 3.800 m².g⁻¹, estável quando completamente dessolvatado e aquecida até 300°C. Sendo assim, este o primeiro registro de sucesso de síntese de um polímero de coordenação de alta estabilidade térmica, cristalina e porosidade (RAMOS *et al.*, 2014).

Corroborando, Li *et al.*, (2009) afirmam que as redes metalorgânicas, conhecidas também como redes de coordenação ou polímeros de coordenação, são sólidos híbridos, porosos e cristalinos, pertencentes a uma extensa classe de polímeros, resultantes da reação entre espécies orgânicas e inorgânicas formando uma estrutura em uma, duas ou três dimensões (Figura 1). Sendo formados por unidades contendo um íon metálico coordenado com ligantes orgânicos, usando ligações fortes para criar quadros cristalinos abertos com porosidade permanente.

Figura 1: Dimensionalidade das redes metalorgânicas (M, íons metálicos; D, grupos doadores do ligante; S, espaçador dentro do ligante).



Fonte: Janiak (2003), adaptado por Robin e Fromm (2006).

As pesquisas em torno das MOFs (LIU *et al.*, 2014; MASOOMI, BEHESHTI & MORSALI, 2015; RUNGTAWEEVORANIT *et al.*, 2016; YIN *et al.*, 2017), estão relacionadas às propriedades e características destes materiais, tais como: estruturas cristalinas ordenadas, grandes áreas superficiais, tamanhos de poros ajustáveis, alta estabilidade térmica e química. Deste modo, todos esses pontos tornam esse material um forte candidato a uma grande variedade de aplicações (LONG & YAGHI, 2009).

Por outro lado, com o grande crescimento de trabalhos publicados relacionados aos polímeros de coordenação, começaram a surgir diferentes definições de MOFs, então, em 2013, a IUPAC publicou um artigo intitulado “*Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers*” com um conjunto de recomendações para a classificação dos polímeros de coordenação, redes de coordenação e metalorgânicas (BATTEN *et al.*, 2013). A seguir tem-se algumas definições sugeridas pela IUPAC:

Polímero de coordenação (PC): são compostos de coordenação com entidades repetitivas de coordenação que se estendem em 1, 2 ou 3 dimensões.

Rede de coordenação (RC): são compostos de coordenação que se estendem através de unidades repetitivas de coordenação em uma dimensão, mas com ligações cruzadas (*cross links*) entre duas ou mais cadeias individuais, laços (*loops*), ligações em espiral (*spiro links*) ou um composto de coordenação que se estende através de entidades de coordenação repetidas em 2 ou 3 dimensões.

Rede metalorgânica (MOF): são redes de coordenação com ligantes orgânicos contendo espaços vazios.

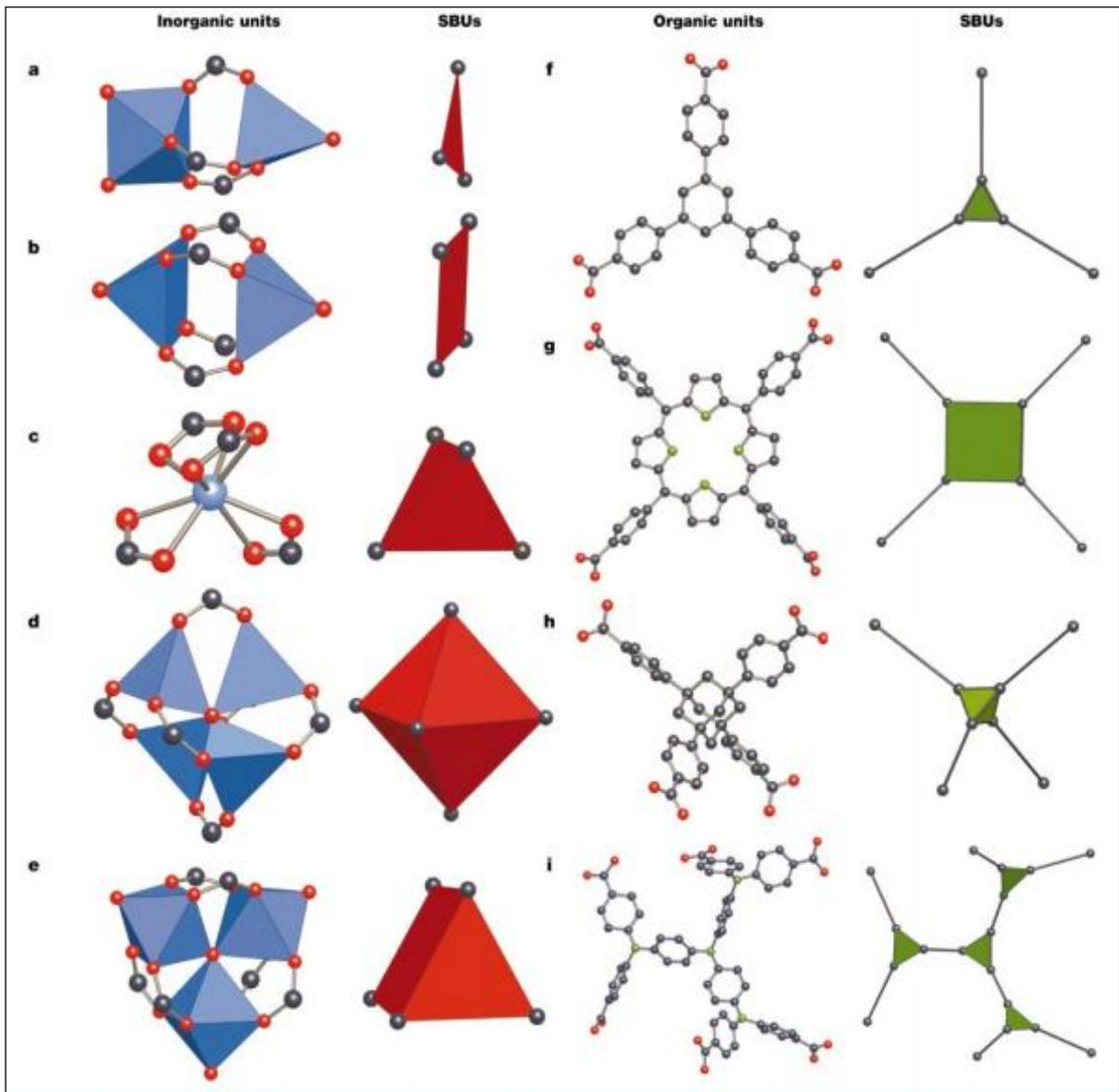
Assim, o guia de orientação mostra uma classificação e organização através de conceitos e definições, trazendo o termo polímero de coordenação como mais extensivo e abrangendo as redes de coordenação e metalorgânicas (BATTEN *et al.*, 2012).

As propriedades dessas redes dependem parcialmente das propriedades dos ligantes orgânicos, que devem ser polidentados e da forma como ele está coordenado ao íon metálico, tornando esse material de grande interesse em diversas aplicações. Dentre as mais variadas áreas estão: catálise, separação molecular, armazenamento de gases, química fina e aplicações biomédicas (ROWSELL & YAGHI, 2004).

A composição das MOFs é constituída por íons metálicos ou *clusters*, com formas pré-selecionadas por células unitárias que se repetem a partir da união de duas unidades de construções secundárias (SBUs). O termo SBU (*secondary building unit*), refere-se à geometria de uma unidade definida pelo ponto de extensão da cadeia polimérica (RAMOS, 2014). Na Figura 2 dentro das unidades inorgânicas, os poliedros metal-oxigênio são azuis, e o polígono ou poliedro definidos por átomos de carbono carboxilato (SBUs) são vermelhos. Em SBUs orgânicas, os polígonos ou poliedros aos quais os ligantes (todas as unidades – C_6H_4 – nestes exemplos) estão ligados são mostrados em verde. A geometria para (i) é um exemplo de uma unidade de construção terciária que consiste de quatro SBUs (triângulos verdes). Os grupos carboxilatos desta unidade estão nos vértices um prisma trigonal.

As características químicas e geométricas das SBUs levam à predição da topologia da rede, podendo ser utilizadas como unidades de construção para obter uma estrutura uni, bi ou tridimensional a partir destas unidades. Alguns fatores são determinantes na formação, dimensionalidade e propriedades das estruturas das MOFs, entre esses fatores se destacam a temperatura, o pH, solvente usado, tipo de íon metálico e ligante orgânico. Por menor que seja a variação desses fatores, podem ocorrer alterações na geometria e dimensão do material (AL-KUTUBI *et al.*, 2015).

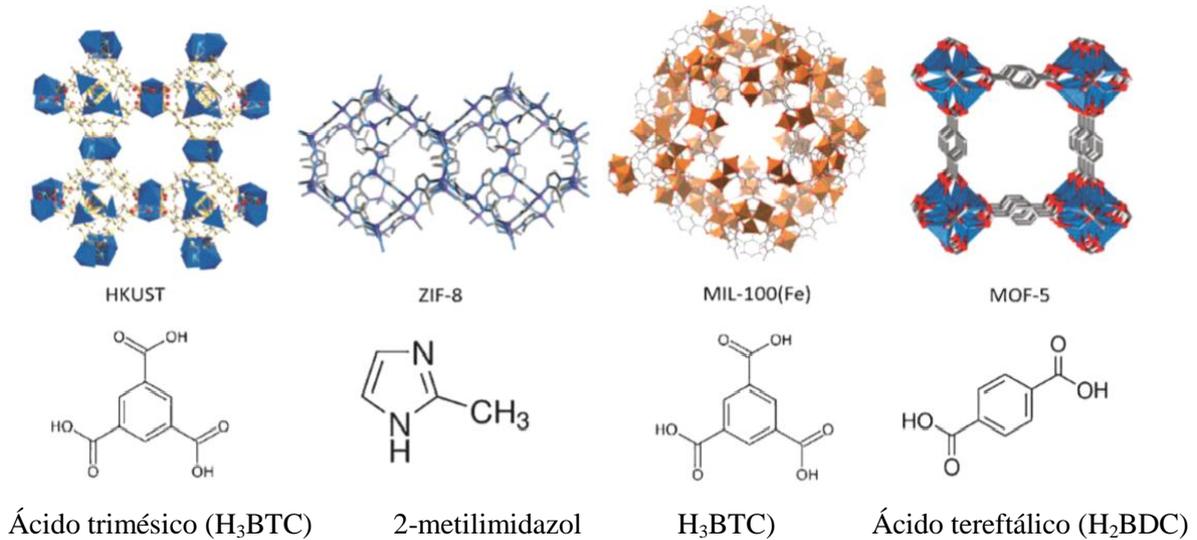
Figura 2: Exemplos de SBUs de MOFs de carboxilato. O-Vermelho; N-verde; C-preto.



Fonte: Yaghi *et al.*, (2003).

As redes metalorgânicas podem apresentar estruturas (Figura 3), e funcionalidades químicas ajustáveis, com elevadas áreas superficiais ($500 - 6.500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), com tamanhos de poros grandes ($3 - 35 \text{ \AA}$) e materiais hospedeiros nanoporosos adaptáveis como sólidos robustos com alta estabilidade térmica e mecânica (YANG, 2010). Esses materiais possuem poros rígidos, que não são recolhidos após a adição ou remoção de solvente ou outras moléculas hospedeiras que ocupam os poros (KUMAR, KUMAR & KULANDAINATHAN, 2013).

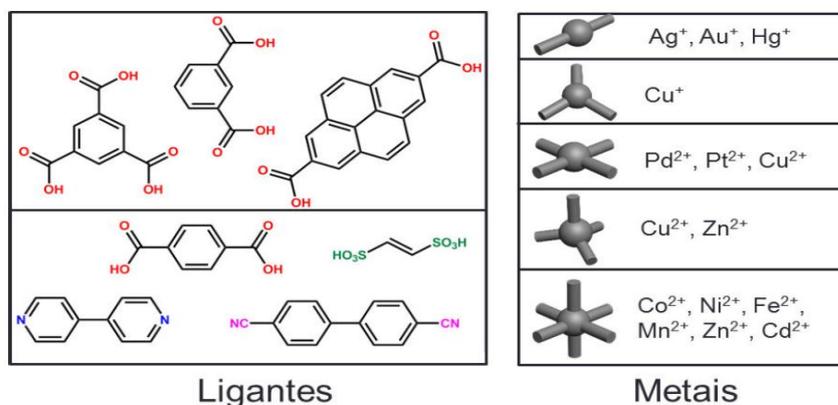
Figura 3: Estruturas de várias MOFs e seus correspondentes ligantes. HKUST = Cu_3BTC_2 , ZIF-8 (M = Fe, Co, Cu, Zn), Mil-100 (M = Fe), MOF-5 = ZnO_4BDC_3 .



Fonte: Adaptado de AL-Kutubi, (2015).

Devido a grande diversidade de tipos de MOF obtidas, considerando a extensa variedade de ligantes e metais utilizados nas suas sínteses (Figura 4), esses materiais podem ser sintetizados a partir das várias combinações entre o metal e o ligante orgânico. Sendo possível variar a flexibilidade, o tamanho dos poros, as formas das estruturas, permitindo assim uma grande variedade de funcionalizações para diferentes possíveis aplicações (DHAKSHINAMOORTHY & GARCIA, 2014).

Figura 4: Alguns dos principais ligantes e metais que podem ser usados na síntese das MOFs.



Fonte: Li *et al.*, (1999), adaptado por Martins e Ronconi, (2017).

Desta forma, o desenvolvimento de método sintético tem desempenhado um papel importante no avanço desta área, e apesar da grande variedade destes métodos, ainda é muito complexo sintetizar uma MOF específica com propriedades e estruturas esperadas. Isto porque existem diversos fatores que podem influenciar na sua síntese afetando sua estrutura (ZHOU *et al.*, 2012).

3.2 Síntese de MOF via eletroquímica

A síntese de MOFs por via eletroquímica foi relatada pela primeira vez em 2005, por Mueller e colaboradores, onde foram estabelecidos procedimentos para a obtenção de MOFs por meio de eletrólise, utilizando metais como Cu e Zn (MUELLER *et al.*, 2005). Nos últimos anos, diversos pesquisadores têm trabalhado na busca de métodos cada vez mais eficientes para a obtenção desses compostos de coordenação. Mais recentemente, foram publicados trabalhos relacionados a sínteses de MOFs via eletroquímica e aplicado como catalisador na redução do p-nitrofenol em p-aminofenol, na presença de excesso de NaBH₄ (KUMAR, KUMAR & KULANDAINATHAN, 2013); e na adsorção de CO₂ e CH₄ (PIRZADEH *et al.*, 2018). Também foi descrito uma revisão sobre eletrossíntese de MOFs destacando as várias maneiras pelas quais a eletroquímica tem contribuído neste campo, destacando seus pontos positivos e negativos (AL-KUTUBI *et al.*, 2015). Apesar deste método de síntese ser fácil, verde e versátil, ainda é considerado pouco estudado se comparado aos métodos convencionais de síntese de materiais nanoestruturados (KHAZALPOUR, 2015).

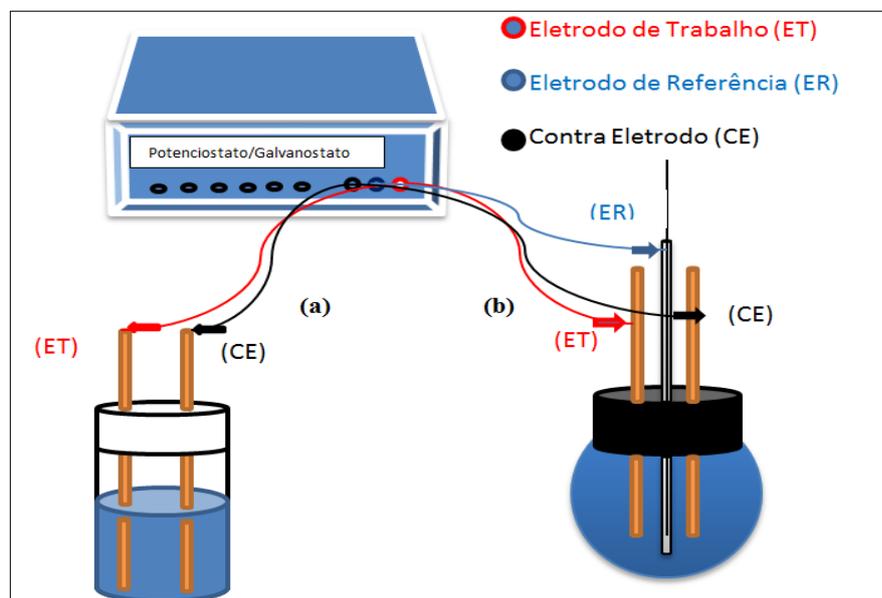
Pesquisas mostram que existem diversos métodos de síntese de redes de coordenação, como a síntese assistida por microondas, hidrotermal, difusão lenta, mecanoquímica, sonoquímica, entre outros. Vale salientar que, alguns métodos, podem fornecer baixo rendimento com tempo de formação de cristais variando entre horas, dias e meses. Por outro lado, utilizando-se diferentes métodos de síntese com os mesmos materiais de partida, pode-se obter um produto com diferentes propriedades (RAO *et al.*, 2008).

A síntese via eletroquímica vem proporcionando muitas vantagens quando comparada aos outros métodos convencionais de síntese tais como condições de síntese mais suaves, tempos de síntese menores, alto rendimento, produção em larga escala e a ausência do sal do metal que tem diminuído a quantidade de resíduos gerados (KULESZA *et al.*, 2013). Deve-se destacar que outros métodos também podem apresentar vantagens em relação à

eletrossíntese, como por exemplo, em relação ao tamanho dos cristais formados (AL-KUTUBI, *et al.*, 2015).

O método de síntese de MOF via eletroquímica surgiu com a necessidade de desenvolver um ambiente físico-químico favorável para coordenação entre o ligante e o metal, a partir de eletrodos metálicos e dissolução anódica. Em um sistema experimental eletroquímico, para eletrólises à corrente constante, tem-se uma célula eletroquímica de um compartimento com os eletrodos de trabalho (anodo (+)) e auxiliar (catodo (-)); ou para eletrólises a potencial constante. Neste caso, são utilizados três eletrodos: trabalho (anodo (+)), auxiliar (catodo (-)) e de referência (Ag/AgCl, sol. KCl), como mostra a Figura 5. Em ambos os casos o eletrodo de trabalho também pode ser chamado de anodo de sacrifício, onde o eletrodo é consumido pela oxidação em solução aquosa ($M^0 \rightarrow M^{2+} + 2e^-$), gerando os íons metálicos de interesse para a reação, quando aplicado um potencial ou corrente constante através de uma fonte (SILVA, 2015). No eletrodo auxiliar ocorre uma reação de redução do eletrólito de suporte (KNO_3) para a produção de íons OH^- ($NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$) que atuam na desprotonação dos ligantes ácidos.

Figura 5: Esquema ilustrativo sistemático da síntese eletroquímica MOFs.



Fonte: (SILVA, 2015).

Portanto, o princípio deste tipo de síntese tem o intuito de atingir os parâmetros necessários para fornecer íons do metal por dissolução anódica em uma mistura que contenha ligantes orgânicos, os quais são desprotonados durante o processo de eletrólise, permitindo

que o metal e o ligante reajam lentamente para a formação da MOF desejada. Assim, dependendo dessas condições, a reação pode gerar um grande aumento no rendimento da síntese. (SERNA *et al.*, 2012; QI-LONG & QIANG, 2014).

Entre as diversas aplicações das MOFs já relatadas, não foram encontrados encontramos relatos de aplicações de MOFs sintetizadas via eletroquímica como material adsorvente de compostos orgânicos voláteis, a partir da extração da técnica de *headspace* dinâmico. Portanto, o baixo custo de produção das MOFs pode tornar a extração de compostos orgânicos voláteis mais acessível, quando comparadas a outros polímeros usados na literatura tal como Tenax, Carbotrap e Porapak com um custo estimado de R\$ 1.500,00, R\$2.261,00 e R\$1.476,00 para 10g de cada adsorvente, respectivamente (de acordo com consulta realizada em dezembro de 2018 na Sigma-Aldrich).

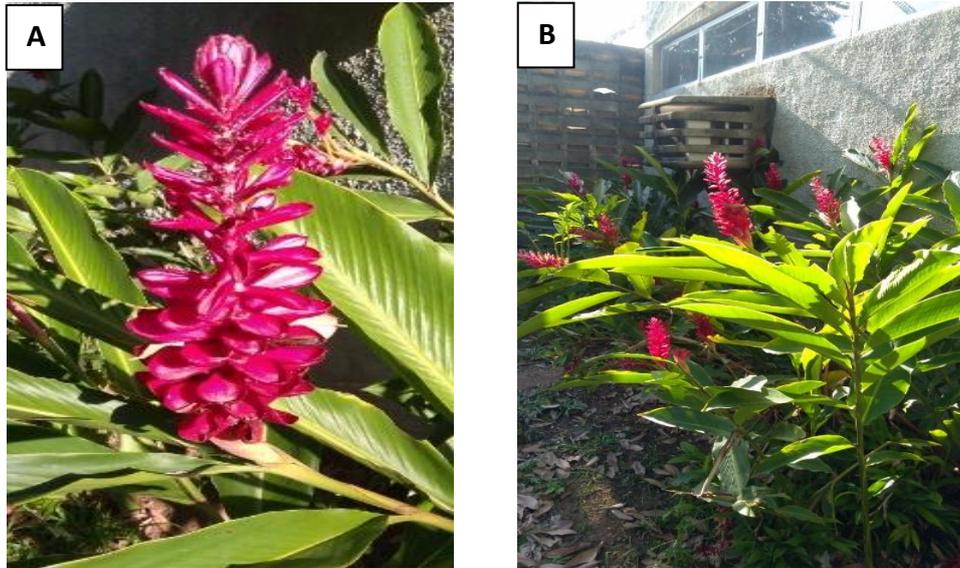
3.3 Considerações sobre a família *Zingiberaceae* e a espécie *Alpinia purpurata*

3.3.1 Material botânico

A *Alpinia purpurata* conhecida popularmente como gengibre-vermelho é uma espécie da família botânica *Zingiberaceae* que é representada por cerca de 1.200 espécies, sendo a *Alpinia* o maior gênero da família com cerca de 200 espécies (ALBUQUERQUE & NEVES, 2004). *Alpinia purpurata* (Vieill.) K. Schum é uma planta ornamental que é nativa das florestas e campos da Malásia-Nova Caledônia, Ilhas Salomão, Ilhas Virgens e Arquipélago Bismarck e Bougainville, no Oceano Pacífico ao norte da Austrália (Figura 6). Em virtude da sua capacidade de florescer por todo ano, essa espécie é cultivada em todas as regiões tropicais, inclusive em Pernambuco, onde ela teve uma melhor adaptação na região litorânea e na zona da mata (TEXEIRA & LOGES, 2008).

Em um estudo realizado por Santos *et al.*, (2012) em que caracterizaram o óleo essencial por análise CG-EM, foram indentificados 33 mono e sesquiterpenos da *A. purpurata*. Por possuir uma grande variedade de compostos voláteis, ter uma inflorescência de cheiro forte e ser de fácil acesso, essa planta foi escolhida como a matriz para o estudo de *headspace* dinâmico.

Figura 6: *Alpinia purpurata* a) Inflorescência b) plantas e inflorescências.



Fonte: Próprio autor.

3.4 Compostos orgânicos voláteis: extração e identificação de plantas

Os compostos orgânicos voláteis (COVs) possuem diversas definições, esse termo inclui praticamente todos os compostos químicos contendo átomos de carbono e hidrogênio. Estes compostos encontram-se em estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (SCHIRMER, 2004). Os COVs são compostos orgânicos que possuem pontos de ebulição na faixa de 50-250 °C, como uma das propriedades físicas utilizadas na sua classificação, mas, além do ponto de ebulição, tem-se também a pressão de vapor, que é outra propriedade física utilizada para classificar os COVs (APA, 2010).

Na natureza, os COVs encontrados nas plantas possuem inúmeras funções ecológicas que permitem a comunicação entre a planta e o meio que as cercam. Por outro lado, sabe-se que com o ataque de herbívoros às plantas ocorre um aumento na emissão de voláteis e consequentemente entra em ação o efeito de repelência contra as pragas (KESSLER & BALDWIN, 2001) ou de atração, a partir de terpenóides que atraem predadores naturais (ARIMURA *et al.*, 2004).

Estes compostos voláteis das plantas podem ser identificados por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG-EM). Esta técnica de análise permite fornecer parâmetros que podem ser utilizados na identificação dos COVs, como por exemplo, misturas complexas de voláteis. Este método analítico é adequado para análises de misturas complexas,

pois, a partir dele obtém-se o tempo de retenção que permite obter o índice de retenção do composto e o espectro de massa para identificação da sua estrutura.

O princípio de um cromatógrafo a gás (CG) é separar os compostos através de uma corrente de gás que passa continuamente pela coluna cromatográfica. Quando a amostra vaporizada é introduzida na coluna, rapidamente ela é arrastada através dela, chegando até o detector, que gera um sinal para um sistema de registro e tratamento de dados do CG, o qual é usado para análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300 °C e sejam termicamente estáveis (COLLINS *et al.*, 2016, p 205).

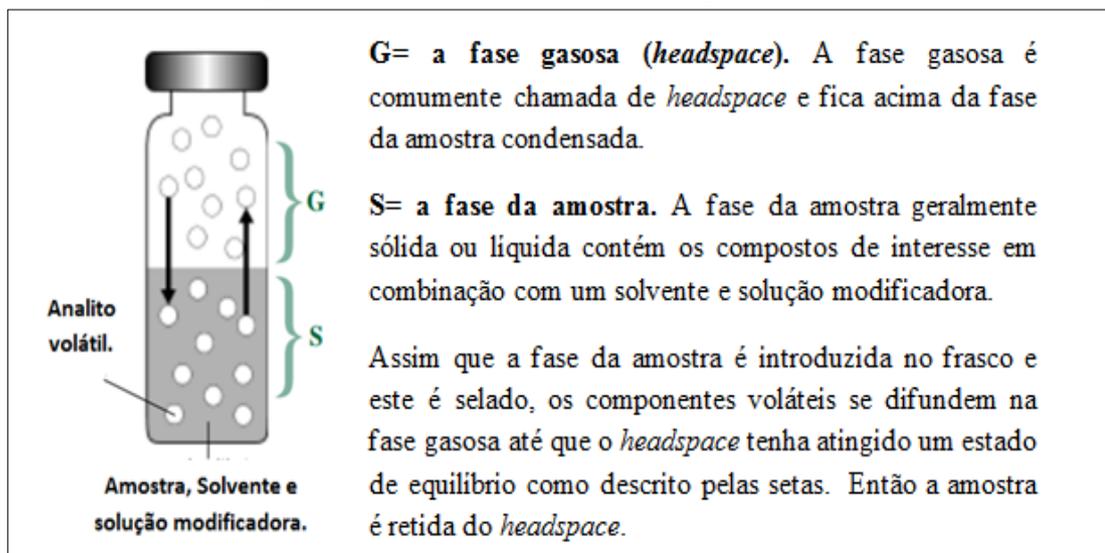
Já a espectrometria de massas (EM) é uma técnica em que as moléculas são convertidas em íons gasosos que são separados em um espectrômetro de massa de acordo com a sua proporção massa/carga (m/z), onde os fragmentos dos íons são característicos da estrutura de cada composto que gera um espectro de massa próprio. O espectro de massa é um gráfico da abundância (relativa) dos íons em cada razão (m/z). Vale ressaltar que o equipamento faz uma medida da razão massa sobre a carga (m/z) e não da massa em si. Sendo assim, a espectrometria de massas é um eficiente método de identificação de compostos, mas não de separação (WILSON & WALKER, 2010, p 352).

Apesar do método de análise por cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas ser uma técnica eficiente para identificação de voláteis, algumas amostras necessitam passar por um processo de extração, pois em alguns casos não é possível injetá-las diretamente no equipamento, como por exemplo: determinação de etanol e voláteis presentes em sangue e fluido oral (FELTRACO *et al.*, 2009), áreas contaminadas por combustíveis derivados de petróleo (GUEDES *et al.*, 2010), ou qualquer outro tipo de análise na qual não seja possível a injeção direta da amostra no vaporizador, devido à presença de água ou materiais sólidos na sua composição.

Para resolver essa situação, pode-se utilizar a técnica de *headspace*, em que se consegue detectar os COVs a partir de sua separação da matriz. O termo “*headspace*” é uma expressão usada para a fase gasosa acima da fase sólida ou líquida, como se fosse o “espaço vazio” do sistema (MARIA & MOREIRA, 2003). Esse método de extração foi desenvolvido pelo perfumista suíço Roman Kaiser nos anos de 1970, quando o mesmo pretendia reproduzir os aromas de plantas para aplicar em seus perfumes. Esta técnica é usada por especialistas de todo o mundo para extração de voláteis responsáveis pela produção de odores, seja de uma flor, folhas, cascas ou mesmo de cenários olfativos, como os cheiros de uma floresta ou de uma doçaria e assim, posteriormente, serem reproduzidos a partir de compostos similares para serem estudados ou aplicados (BARATA, 2007).

Basicamente existem dois tipos de técnica de *headspace*: o *headspace* dinâmico (*purge and trap*, purgar e aprisionar) e o *headspace* estático, ambos têm sido desenvolvidos para extração de (COVs) de amostras que não podem ser injetadas diretamente no CG-EM. No *headspace* estático (Figura 7) a amostra é preparada em um frasco fechado que contém o solvente de diluição e a solução modificadora, onde o recipiente pode ser ou não submetida ao aquecimento para vaporização dos voláteis, facilitando assim o deslocamento dos compostos da matriz para o espaço gasoso disponível, que em seguida, com o auxílio de uma seringa, os vapores dos voláteis são coletados e injetados diretamente na coluna cromatográfica. Este método é mais simples e necessita de um tempo menor de extração se comparado com o *headspace* dinâmico (MELQUIADES, 2006).

Figura 7: Fases do sistema de *headspace* estático.



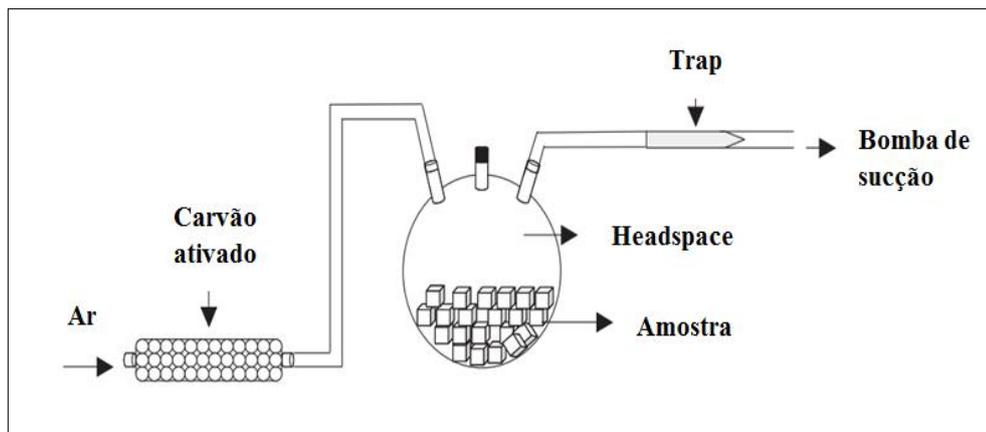
Fonte: Adaptado de Restek (2004).

Uma grande desvantagem desta técnica é quando se tem mais de um volátil, e ao atingir o equilíbrio a pressão de vapor do composto mais volátil inibe a vaporização do menos volátil, ou seja, não permite a determinação de compostos com elevados pontos de ebulição, apresentando, portanto, baixa sensibilidade (SCHULER, 2010). A coleta contínua dos compostos voláteis, realizada a vácuo, é uma das vantagens do *headspace* dinâmico, que visa à eliminação do problema anterior. Neste sistema, os voláteis são transferidos para outro recipiente através da passagem de ar gerado por uma bomba de sucção, onde os COVs são retidos em um recipiente por resfriamento e condensação, ou simplesmente pelo aprisionamento dos voláteis purgados em um material adsorvente (armadilha), (Figura 8). Trata-se, na realidade, de uma associação do *headspace* com outra técnica de amostragem

denominada *purge and trap* (purgar e aprisionar). Numa segunda etapa o analito é dessorvido em um solvente apropriado e finalmente injetado com o auxílio de uma seringa no cromatógrafo (SCHULER, 2010).

Dentre os materiais adsorventes frequentemente usados como “*trap*” em *headspace* dinâmico tem-se: Tenax[®] TA, cuja composição é o óxido de poli-2,6-difenil-p-felino, um polímero orgânico poroso usado para capturar voláteis, sua estrutura fornece características de adsorção/dessorção de compostos adsorvidos de matrizes sólidas ou líquidas; o Carbotrap[®] que é um adsorvente à base de carbono, podendo ser poroso ou não poroso, o processo de grafitação deixa-o com uma superfície altamente pura e com grande capacidade de interação adsorção/dessorção na sua superfície; o Porapak[®] que é esférico com tamanho de partícula consistente, porosidade e área de superfície elevadas que ajudam a garantir precisão analítica (de acordo com consulta realizada em dezembro de 2018 na Sigma-Aldrich).

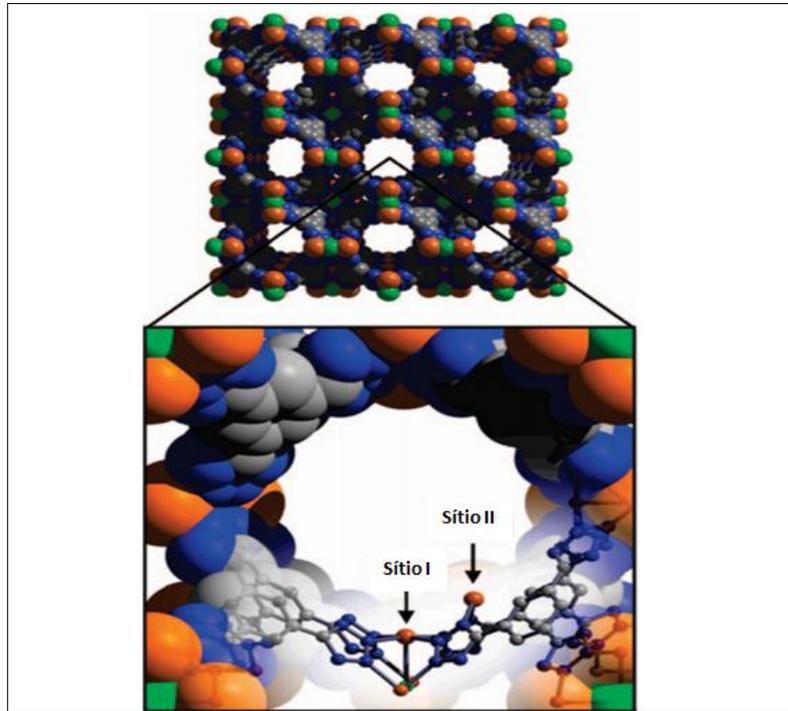
Figura 8: Exemplificação de uma extração por *headspace* dinâmico.



Fonte: Adaptado de Navarro *et al.*, (2005).

Os primeiros relatos do uso de MOFs como material adsorvente, surgiram no início da década passada (EDDAOUDI *et al.*, 2000; LI & KANEKO, 2000). Por possuírem canais abertos em sua estrutura (Figura 9), as MOFs tornam-se materiais muito promissores para aplicação como *traps* de *headspace*, pois as espécies químicas hospedeiras podem ser removidas e reintroduzidas de modo reversível, sem que ocorra um colapso estrutural. Devido a essas características estes compostos são de grande interesse para o armazenamento e separação de gases (PAN *et al.*, 2003).

Figura 9: Parte da estrutura cristalina da MOF de $\text{Mn}_3[(\text{Mn}_4\text{Cl})_3(\text{BTT})_8(\text{CH}_3\text{OH})_{10}]_2$ mostrando sítios ativos expostos no seu sistema tridimensional de poros. Átomos de H e moléculas de MeOH foram omitidos.



Fonte: Adaptado de Horike *et al.*, (2008).

Bento e colaboradores, (2015) avaliaram a capacidade de adsorção das redes metalorgânica como material adsorvente em *headspace* dinâmico a vácuo para voláteis da cachaça e mostraram que as MOFs $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ e $[\text{Cu}_2(2\text{-pyc})_4\text{H}_2\text{O}]_n$ podem ser utilizadas como fases estacionárias complementares.

3.5 Planejamento fatorial completo

O planejamento fatorial completo (PFC) é uma ferramenta de análise que indica quais são os fatores mais relevantes em um procedimento experimental, sendo importante para estudar seus efeitos sobre resposta das variáveis escolhidas. Permitindo, assim, em procedimentos posteriores, a realização de um número menor de experimentos, como também a extração e interpretação dos resultados de forma simples, pois considera todos os parâmetros envolvidos no experimento, a partir das principais relações entre as variáveis selecionadas (LIMA *et.al.*, 2007).

Para a realização de um PFC no qual as variáveis são investigadas em dois níveis, as variáveis são costumeiramente codificadas com os sinais (+), para níveis mais altos e (-) para níveis mais baixos, permitindo esquematizar o planejamento na forma de matrizes. E determinar, por meio de cálculos, a influência das mesmas e das suas interações no sistema (BRASIL *et al.*, 2007).

Este tipo de planejamento normalmente é representado por b^k , sendo que k representa o número de fatores, que devem ser selecionados de forma que influenciam significativamente no resultado do experimento, e “ b ” o número de níveis escolhidos. No planejamento fatorial completo todas as combinações possíveis dos níveis dos fatores precisam ser testadas, para assim determinar se o experimento analisado é afetado pela variável em estudo (NEVES & SCHVARTZMAN, 2002). A matriz de um PFC 2^4 é apresentada na Tabela 1, onde os níveis dos fatores estão representados por (-) para nível baixo e (+) para nível alto.

Nos dias atuais, esta técnica tem sido aplicada em diferentes sistemas e otimização de experimentos (ROSA *et al.*, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2017). Neste sentido, este método pode ser utilizado na avaliação de um novo adsovente (MOF) para a técnica de extração de voláteis e avaliar os parâmetros que apresentam mudanças.

Tabela 1: Matriz para um planejamento fatorial completo 2^4

Nº de Exp.	Variáveis			
	Variável 1	Variável 2	Variável 3	Variável 4
1	-	-	-	-
2	+	-	-	-
3	-	+	-	-
4	-	-	+	-
5	-	-	-	+
6	+	+	+	+
7	+	+	+	-
8	+	+	-	+
9	+	-	+	+
10	-	+	+	+
11	-	-	+	+
12	+	+	-	-
13	+	-	-	+
14	-	+	+	-
15	+	-	+	-
16	-	+	-	+

Fonte: Próprio autor

Os efeitos para cada coluna da matriz são dados pela Equação 1, que descreve o efeito para a média de todas as observações e Equação 2, que descreve o cálculo do efeito para as variáveis e interações usando a diferença entre as médias das observações no nível mais ($y_{i(+)}$) e as médias das observações no nível menos ($y_{i(-)}$) (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

$$ef_{\text{médio}} = \frac{\sum_{i=1}^n y_i}{n} \quad (1)$$

$$ef = \frac{\sum_{i=1}^{n/2} y_{i(+)} - \sum_{i=1}^{n/2} y_{i(-)}}{n/2} \quad (2)$$

Geralmente os resultados obtidos de um experimento de (PFC), consistem de uma pequena amostra representativa de uma população. Destes dados podemos obter a média amostral, a variância amostral e o desvio padrão amostral de acordo com as Equações 3, 4 e 5, respectivamente (TEÓFILO & FERREIRA, 2006).

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^r y_i}{r} \quad (3)$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)} \quad (4)$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^r (y_i - \bar{y})^2}{(r - 1)}} \quad (5)$$

Onde, r = número de réplicas (número de ensaios realizados em um mesmo ponto experimental (nível)), y_i = são os valores de cada observação individual, \bar{y} = valor médio, s^2 = variância, s = desvio padrão.

Caso o experimento seja realizado em duplicata e de maneira aleatória, pode-se obter uma estimativa do erro puro além de evitar distorções estatísticas nos resultados. Com essa

estimativa, tem-se um critério quantitativo para julgar se o modelo é uma boa representação das observações, ou se precisa ser modificado.

Após a realização dos experimentos de triagem, os fatores significativos são selecionados e uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores (LIMA *et al.*, 2007).

Para avaliação dos efeitos e coeficientes significativos, entre os mais usados, destaca-se a análise de variância (ANOVA) e o gráfico de probabilidade normal acumulada. Em quase todos os estudos realizados geralmente é limitado usar-se apenas a ANOVA dos resultados, entretanto, não se pode deixar de lado o tratamento e desenvolvimento de um modelo mostrando como os resultados da pesquisa ou as propriedades do sistema variam em função das mudanças nos níveis dos fatores experimentais (BARROS *et al.*, 2006; TEÓFILO & FERREIRA, 2006; FERREIRA *et al.*, 1999; BARROS *et al.*, 2001; GALDÁNEZ, 2002; LIMA *et al.*, 2007).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes e solventes utilizados na síntese e aplicação das MOFs

Nas sínteses das MOFs $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$, e $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$ foram utilizados os seguintes reagentes: ácido benzeno-1,4-dicarboxílico (ácido tereftálico da Sigma-Aldrich, 98%), ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico (ácido trimésico da Sigma-Aldrich, 95%) e nitrato de potássio (Salitre da Nuclear, PA). Após a síntese das MOFs e precipitação, foram utilizados os seguintes solventes na sua lavagem: álcool etílico (Dinâmica, PA) e água destilada. Os solventes utilizados para composição do meio reacional foram: álcool etílico (Dinâmica, PA), álcool metílico (Cinética, PA), tetraidrofurano (Vetec, PA) e acetonitrila (Vetec, PA). Para a extração dos voláteis utilizou-se: hexano bidestilado (Dinâmica, P. A) e padrão de (-)-*trans*-cariofileno adquirido da Sigma-Aldrich com pureza de 98,5%.

4.2 Materiais

Para a preparação das MOFs, foram utilizados 2 bastões metálicos de cobre (ou zinco) como anodo e catodo, fonte de alimentação DC Instruments modelo FA-3005, um agitador magnético, além de vidrarias em geral (célula eletroquímica de vidro de compartimento único, balões de fundo redondo, béqueres, funil de vidro, pisseta, etc.).

4.3 Método de síntese eletroquímica para avaliação da MOF como material adsorvente

As eletrólises foram realizadas à corrente constante (0,1 A) em uma célula eletroquímica convencional de compartimento único com duas entradas para os eletrodos, utilizando como contra-eletródo (catodo) e eletródo de trabalho (anodo de sacrifício) dois bastões cobre para a síntese das MOFs de cobre e dois de zinco para a síntese das MOFs de zinco.

4.3.1 Procedimento de síntese das MOFs

Preparou-se uma solução de 40 mL do solvente orgânico e 10 mL de água destilada contendo 0,6055 g (0,0056 mol) de KNO_3 , utilizado como eletrólito de suporte e também como reagente para a geração de íons hidroxila durante a eletrólise. Em seguida, foram adicionados 1,0448 g (0,0063 mol) de H_2BDC (ácido tereftálico) para as sínteses realizadas com o ligante BDC ou 1,3238 g (0,0063 mol) de H_3BTC (ácido trimésico) para as sínteses com o ligante BTC. Os eletrodos (bastões de Zn ou Cu) foram colocados em contato com a solução dando início à eletrólise a uma corrente constante de 100 mA, à temperatura ambiente e sob agitação. O tempo de reação foi determinado a partir das Equações 6 e 7. Os rendimentos foram calculados a partir da Equação 8, sendo a estequiometria de reação adotada para cada MOF de: $\text{H}_2\text{BDC}/\text{Zn}$ 1:1; $\text{H}_3\text{BTC}/\text{Zn}$ 2:3; $\text{H}_2\text{BDC}/\text{Cu}$ 1:1; $\text{H}_3\text{BTC}/\text{Cu}$ 2:3. Portanto, o número de mols de Zn ou Cu necessários para a reação com o ácido H_2BDC é de 0,0063 mols. E o número de mols de Zn ou Cu necessários para a reação com o ácido H_3BTC é de 0,0094 mols. Sendo assim, a carga (Q) necessária para as eletrólises na presença do H_2BDC é de 1,216 C (0,1 A, t = 3,38 h); e a carga (Q) necessária para as eletrólises na presença do H_3BTC é de 1.823 C (0,1 A, t = 5,06 h).

$$Q = n \cdot z \cdot f \quad (6)$$

$$Q = i \cdot t \quad (7)$$

Onde,

n = número de mols do material de partida (0,0063 mol (H_2BDC) ou 0,0094 mol (H_3BTC)).

z = número de elétrons transferidos na reação eletroquímica (2 e⁻ para Cu ou Zn).

F = Constante de Faraday (95.485 s.A.mol⁻¹)

Q = Carga elétrica (C ou s.A).

i = intensidade da corrente elétrica (0,1 A).

t = tempo (s).

$$\% \text{ rendimento} = \frac{\text{Rendimento real}}{\text{Rendimento teórico}} \times 100\% \quad (8)$$

Para cada uma das quatro MOFs foram utilizadas as mesmas condições eletroquímicas e variados apenas os solventes orgânicos utilizados (EtOH, MeOH, THF e CH_3CN) totalizando dezesseis sínteses descritas na Tabela 2. Através da corrente aplicada ao sistema e

do potencial de cela medido, o zinco ou cobre metálico é oxidado, liberando cátions na solução da célula eletroquímica. Os ânions nitrato são reduzidos, ao mesmo tempo em que os íons hidróxido gerados reagem com os prótons do H₂BDC ou H₃BTC em solução, o que permite que os íons metálicos em solução coordene-se aos íons BDC ou BTC gerados pela desprotonação dos grupos carboxílicos, formando a MOF desejada.

Tabela 2: condições experimentais de síntese das MOFs.

Síntese	MOF	Solvente/H ₂ O (4:1)
M01	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	THF
M02	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	CH ₃ CN
M03	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	EtOH
M04	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	MeOH
M05	[Zn ₃ (BTC) ₂]	THF
M06	[Zn ₃ (BTC) ₂]	CH ₃ CN
M07	[Zn ₃ (BTC) ₂]	EtOH
M08	[Zn ₃ (BTC) ₂]	MeOH
M09	[Cu ₃ (BTC) ₂]	THF
M10	[Cu ₃ (BTC) ₂]	CH ₃ CN
M11	[Cu ₃ (BTC) ₂]	EtOH
M12	[Cu ₃ (BTC) ₂]	MeOH
M13	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	THF
M14	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	CH ₃ CN
M15	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	EtOH
M16	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	MeOH

Fonte: Próprio autor.

4.4 Métodos de caracterização das MOFs

A morfologia, o grau de cristalinidade, a estabilidade térmica, as funcionalidades químicas e a composição das MOFs sintetizadas foram determinadas através de análise elementar, análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TR) e difração de Raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.4.1 *Análise elementar*

As medidas dos percentuais de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre, das amostras obtidas foram realizadas no aparelho CHNS 2400 Séries II – PerkinElmer, pertencente à central analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Foi empregada uma temperatura aproximada de combustão de 975 °C, temperatura de redução de 500 °C e temperatura do forno de 84,5 °C.

4.4.2 *Análise termogravimétrica*

As análises ATG foram obtidas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental da UFPE usando um equipamento da marca Perkin Elmer modelo STA 6000. Para a realização das análises foram utilizados 15 mg de cada amostra em uma faixa de temperatura variando entre 30 °C a 900 °C, com uma rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de 50 mL.min⁻¹.

4.4.3 *Espectroscopia vibracional na região do infravermelho*

Todas as análises de IV-TF das MOFs sintetizadas foram realizadas em pastilhas de KBr previamente seco, usado como suporte do material a ser analisado. As análises de IV-TF foram realizadas no laboratório de Química do Centro Acadêmico do Agreste da UFPE em um espectrômetro Shimadzu, modelo IR prestige-21, na região espectral de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ para a identificação das bandas de absorção características da vibração molecular dos ligantes BDC e BTC presentes nas MOFs sintetizadas.

4.4.4 *Microscopia eletrônica de varredura*

Inicialmente, as amostras foram fixadas em um pedaço de fita dupla face de carbono sobre a superfície de uma placa de metal e em seguida, revestida com uma película de ouro em um metalizador da marca Quick Coater modelo SC-701 por um minuto. Foi utilizado um equipamento MEV da marca Tescan modelo Mira 3 no Departamento de Física da UFPE.

4.4.5 Difração de Raios-X

Para a determinação da cristalinidade das redes de coordenação, realizaram-se as análises em um difratômetro de Raios-X da marca Bruker modelo D8 Advance com uma radiação $K\alpha$ do Cobre ($= 1,5418 \text{ \AA}$), no Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste (CETENE). O preparo da amostra sólida consistiu no espalhamento da MOF pulverizada sobre uma superfície de uma placa de vidro. A varredura dos ângulos foi lentamente variada pela rotação da geometria da amostra.

4.5 Avaliação das MOFs como *trap* na técnica de *headspace* dinâmico

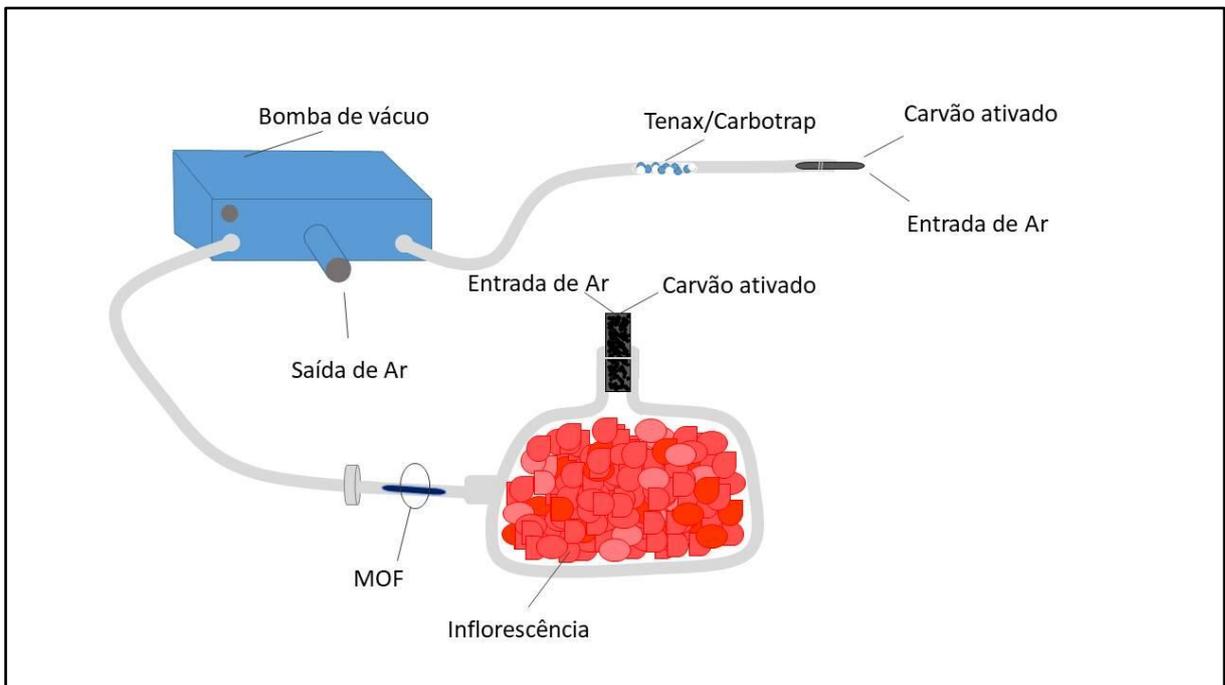
4.5.1 Material Vegetal

A inflorescência da *Alpinia purpurata* (Gengibre vermelho) foi coletada no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco no município de Recife-PE. A identificação foi feita por Marlene Barbosa (Herbário UFG Geraldo Mariz, Universidade Federal de Pernambuco) e uma espécie foi depositada no herbário com o número de identificação 53376.

4.5.2 Teste de *headspace* dinâmico

Foram preparados dezesseis tubos com as MOFs a serem utilizadas como *traps* (Apêndice A), contendo cada um 100 mg do material sintetizado para a avaliação da capacidade de adsorção. Em seguida utilizou-se 30 g da inflorescência do mesmo vegetal para a realização da extração em um saco de poliéster com tempo de extração de 20 minutos, na Figura 10, tem-se a entrada de ar do ambiente externo passando por um filtro de carvão ativado; a inflorescência de *Alpinia purpurata* cortada em pedaços pequenos; o material adsorvente (no caso a MOF sintetizada); uma bomba de ar que faz com que o fluxo de ar entre no saco plástico contendo a planta e depois passe pelo material adsorvente; o filtro de carvão ativado para o branco; a mistura Tenax/Carbotrap na proporção 1:1 (materiais porosos comumente utilizados como adsorventes nessa técnica, os quais foram utilizados como referências para avaliação do potencial de adsorção dos COVs nos experimentos com as MOFs).

Figura 10: Esquema do método de *headspace* dinâmico utilizado para extração dos COVs da *Alpinia purpurata*, utilizando as MOFs sintetizadas como *trap*.



Fonte: Próprio autor

Para o processo de dessorção dos COVs adsorvidos na MOF foi utilizado hexano bidestilado (0,4 mL, 0,5 mL ou 0,6 mL) que foi passado através do *trap*. Os extratos hexânicos obtidos na dessorção dos voláteis foram identificados através do CG-EM.

4.6 Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa

Para as análises dos componentes voláteis foi utilizado um cromatógrafo à gás acoplado ao espectrômetro de massa da marca Agilent Technologies (modelo 7890A do CG e 5975C do EM), utilizando uma coluna capilar HP-5MS com dimensões de 30 m x 250 μm x 0,25 μm ; como gás de arraste utilizou-se o hélio. O volume do extrato hexânico injetado foi 1 μL , com *splitter* 1:20. A temperatura do forno foi programada para 40 $^{\circ}\text{C}$ por 2 minutos, seguida de uma rampa de aumento de temperatura de 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 230 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo a 230 $^{\circ}\text{C}$ por 5 minutos e pós-corrida de 300 $^{\circ}\text{C}$ por 4 minutos. Apresentando assim um tempo total de corrida de 54,5 minutos.

Os componentes das extrações foram identificados através da comparação dos espectros de massas com espectros existentes na literatura (ADAMS, 2007) e com o banco de dados armazenado no sistema do equipamento, tais como NIST08 e WILEY. Os índices de retenção (IR) foram determinados utilizando uma série homóloga de *n*-alcanos (C8 a C18)

injetados nas mesmas condições cromatográficas das amostras e posterior aplicação da equação de Van den Dool e Kratz (1963), que é calculado a partir da Equação 9 a seguir:

$$IR = \frac{tr A - tr N}{(tr N+1) - tr N} + 100 \cdot n \quad (9)$$

Onde,

IR = índice de retenção

tr A = tempo de retenção do componente A

tr N = tempo de retenção do alcano N com tr anterior ao componente A

tr N+1 = tempo de retenção do alcano N com tr posterior ao componente A

n = número de átomos de carbono do alcano N

4.7 Planejamento fatorial completo

Para otimização do método de extração utilizou-se um planejamento experimental fatorial completo, com as variáveis e níveis descritos na Tabela 3, esses valores foram determinados a partir de experimentos já realizados. Os experimentos estão detalhados na Tabela 4. As condições experimentais que foram tomadas como referência e branco estão descritas na Tabela 5.

Tabela 3: Variáveis e níveis do planejamento experimental fatorial completo

Variáveis	Níveis	
	(-)	(+)
Tempo	15 min	30 min
Massa da MOF	50 mg	100 mg
Vazão	0,4 L.min ⁻¹	0,8 L.min ⁻¹
Solvente de dessorção	0,4 mL	0,6 mL

Tabela 4: Condições do planejamento experimental fatorial completo

Experimento	Tempo (minutos)	Massa da MOF (mg)	Vazão (L.min ⁻¹)	Solvente (mL)
T1	15	50	0,4	0,4
T2	30	50	0,4	0,4
T3	15	100	0,4	0,4
T4	15	50	0,8	0,4
T5	15	50	0,4	0,6
T6	30	100	0,8	0,6
T7	30	100	0,8	0,4
T8	30	100	0,4	0,6
T9	30	50	0,8	0,6
T10	15	100	0,8	0,6
T11	15	50	0,8	0,6
T12	30	100	0,4	0,4
T13	30	50	0,4	0,6
T14	15	100	0,8	0,4
T15	30	50	0,8	0,4
T16	15	100	0,4	0,6

Tabela 5: Condições dos experimentos usados como referência e branco.

Experimento	Tempo (minutos)	Massa da MOF (mg)	Vazão (L.min ⁻¹)	Solvente (mL)
Tenax/Carbo 1	30	100	0,8	0,4
Tenax/Carbo 2	30	100	0,8	0,6
Branco	30	100	0,8	0,4

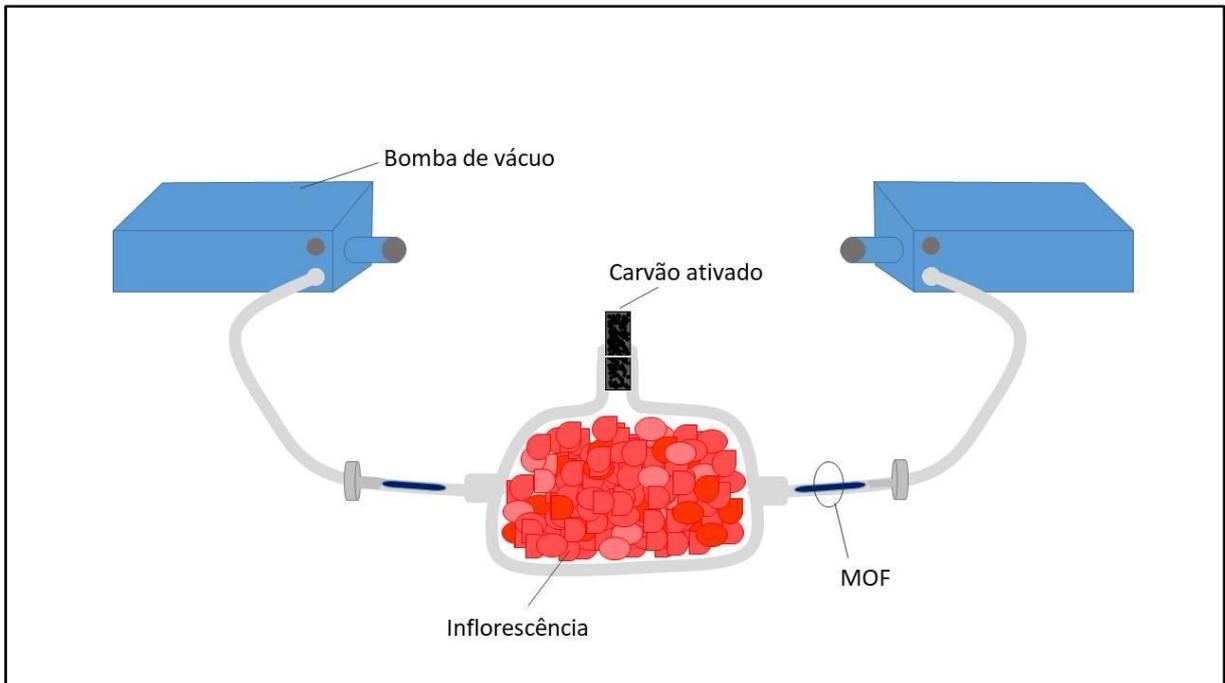
4.8 Experimentos realizados para o planejamento fatorial

Para a extração dos voláteis foram coletadas inflorescências de *Alpinia purpurata* no CTG-UFPE e cortados em pedaços pequenos. Em seguida, misturou-se uma grande quantidade do material vegetal no intuito de homogeneizar as amostras vegetais que ficaram armazenadas em uma bandeja com tampa.

Os experimentos foram separados por condições semelhantes, por exemplo, se observa na Tabela 3, tem-se que o experimento 1 e 5 são as mesmas condições de extração variando apenas o solvente de dessorção após a extração, de acordo com cada experimento. Portanto, foram realizados de forma simultânea, ou seja, foram instalados dois *traps* a cada extração no mesmo material vegetal (Figura 11) com as mesmas condições de tempo, massa e fluxo, inclusive para a mistura 1:1 de Tenax/Carbotrap que será usado como referência para comparação. O material vegetal foi trocado a cada 1,5

horas de extração e para as réplicas os tubos foram recondicionados passando MeOH e hexano, deixando secar por duas horas a 220 °C. Após este procedimento, os experimentos foram repetidos e os extratos hexânicos foram novamente injetados nos equipamentos CG-EM e CG.

Figura 11: Ilustração da extração realizada para o planejamento fatorial.



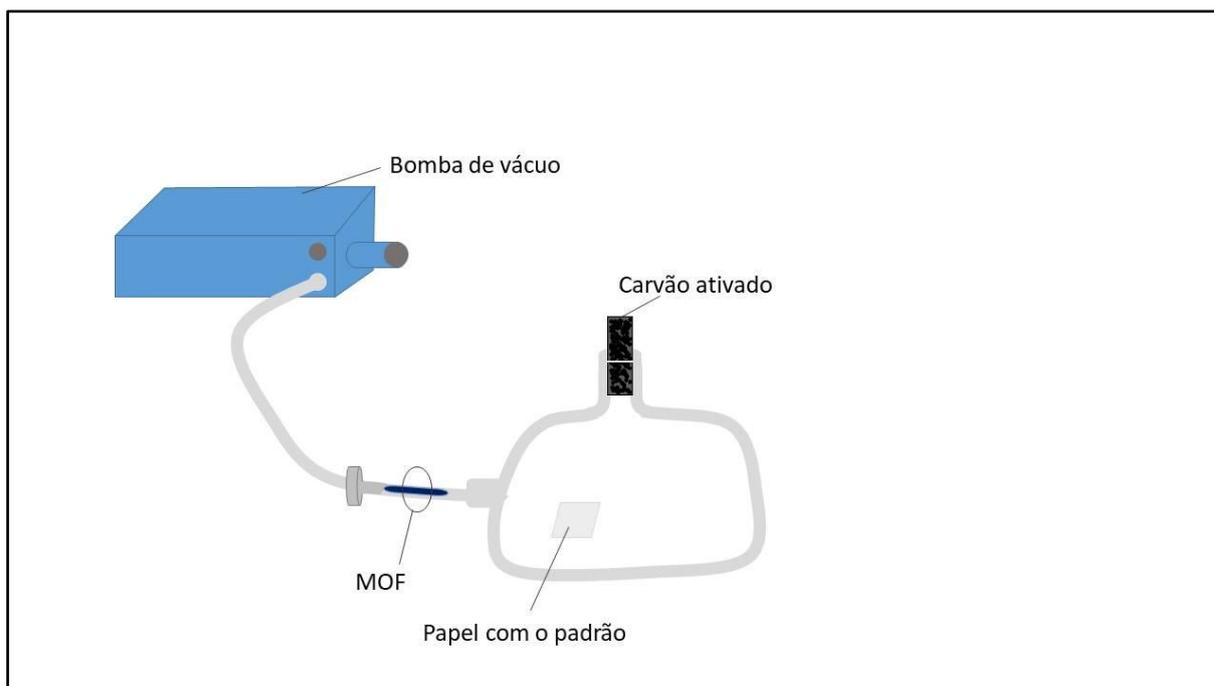
Fonte: Próprio autor

4.9 Método de quantificação quimiométrica de adsorção na MOF Cu_3BTC_2 realizados com o padrão de β -cariofileno

Para os experimentos realizados com o padrão de sesquiterpeno, β -cariofileno (Figura 12), adquirido da Sigma-Aldrich com pureza de 98,5%, 2,0 μL do padrão foram adicionados à superfície de um pedaço de papel filtro (4,0 x 4,0 cm) e colocado em um saco de poliéster. O invólucro foi conectado a um filtro de carvão ativado para filtragem do ar e a sucção foi realizada utilizando uma bomba a vácuo (modelo G 12/01EB, ASF Thomas, Inc. Alemanha), a um fluxo constante de 0,4 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo de extração foi de 20 minutos e a dessorção foi realizada com 0,5 mL de hexano bidestilado grau CG. Esse experimento foi realizado individualmente e repetido três vezes nas mesmas condições de cada adsorvente. Para o

recondicionamento, os tubos foram lavados com hexano e metanol e realizado um tratamento térmico a 220 °C durante 2 horas.

Figura 12: Ilustração da extração com o padrão β -cariofileno realizada com a MOF de Cu_3BTC_2 .



Fonte: Próprio autor.

4.9.1 Cromatografia gasosa

As análises por cromatografia gasosa para a quantificação do experimento realizado com o padrão β -cariofileno foram realizadas em um cromatógrafo VARIAN (CP-3380), com uma coluna capilar de 30 m chompack CP-SPL5CB (VARIAN) e nitrogênio como gás de arraste. As condições cromatográficas foram as seguintes: a temperatura inicial da coluna foi de 40 °C e mantida por 2 minutos, posteriormente foi aquecida a uma taxa de 4 °C.min⁻¹ até 230 °C, a injeção foi do tipo splitless e o volume de amostra (solução hexânica) introduzido no injetor foi de 4 μL . A temperatura do injetor foi de 240 °C e a temperatura do detector de 290 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese das MOFs via eletroquímica

A partir das sínteses com diferentes solventes, usando os mesmos parâmetros reacionais para todas as MOFs, tais como corrente constante de 0,1 A, temperatura ambiente 25 ± 3 °C sob agitação, foi realizado o tratamento pós síntese, onde o material foi filtrado para a retirada do excesso de ácido que não reagiu bem como de íons do eletrólito de suporte. Em seguida, o material foi colocado para secar termicamente por 12 horas na estufa a 120°C e 2 horas no forninho a 220 °C, posteriormente, realizou-se a pesagem da massa para obtenção dos rendimentos. A massa do material foi calculada pela diferença entre o peso do recipiente e o peso do recipiente com a MOF. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados da: massa do ligante de partida, a massa de MOF obtida teoricamente e do rendimento obtido experimentalmente.

Tabela 6: Massas do reagente de partida, rendimento teórico e obtido das sínteses.

Entrada	Síntese	Solvente/H ₂ O (4:1)	Ligante (g)	Rendimento teórico (g)	Rendimento obtido (%)
1	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	THF	1,0448 g	1,6823 g	49%
2	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	CH ₃ CN	1,0448 g	1,6823 g	70%
3	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	EtOH	1,0448 g	1,6823 g	54%
4	[Zn(BDC)(H₂O)₂]	MeOH	1,0448 g	1,6823 g	88%
5	[Zn₃(BTC)₂]	THF	1,3238 g	1,9894 g	50%
6	[Zn ₃ (BTC) ₂]	CH ₃ CN	1,3238 g	1,9894 g	41%
7	[Zn ₃ (BTC) ₂]	EtOH	1,3238 g	1,9894 g	40%
8	[Zn ₃ (BTC) ₂]	MeOH	1,3238 g	1,9894 g	36%
9	[Cu₃(BTC)₂]	THF	1,3238 g	1,9247 g	86%
10	[Cu ₃ (BTC) ₂]	CH ₃ CN	1,3238 g	1,9247 g	24%
11	[Cu ₃ (BTC) ₂]	EtOH	1,3238 g	1,9247 g	25%
12	[Cu ₃ (BTC) ₂]	MeOH	1,3238 g	1,9247 g	35%
13	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	THF	1,0448 g	1,6701 g	61%
14	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	CH ₃ CN	1,0448 g	1,6701 g	68%
15	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	EtOH	1,0448 g	1,6701 g	56%
16	[Cu(BDC)(H₂O)₂]	MeOH	1,0448 g	1,6701 g	70%

Fonte: Dados da pesquisa.

As MOFs foram sintetizadas com um tempo de reação de 2,5 horas, apesar do tempo de reação teórico obtido a partir do cálculo do item 4.3.1 ser de 3,37 horas para as MOFs de $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$; e 5,07 horas para as MOFs de $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$ e $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$. Este menor tempo de reação foi utilizado para evitar a formação de óxidos (CuO e ZnO) na superfície dos eletrodos, evitando assim a introdução desses óxidos como impurezas na composição das MOFs sintetizadas. Os cálculos de rendimento descritos na Tabela 6 levam em conta o menor tempo de reação utilizado. Pode-se observar que alguns rendimentos alcançaram valores de 88% (Tabela 6, entrada 4), como no caso da $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ utilizando MeOH/água como solvente. O $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ também foi obtido um bom rendimento de 70% (Tabela 6, entrada 16), também utilizando MeOH/água como solvente.

As MOFs sintetizadas na presença do ligante H_3BTC apresentaram em média menores rendimentos. Sendo que as reações na presença de THF como solvente apresentaram os melhores rendimentos, como no caso da $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$ (Tabela 6, entrada 5) pode-se constatar um rendimento de 50%, e no caso da $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (Tabela 6, entrada 9) o rendimento obtido foi de 86%. Entretanto, mesmo não tendo obtido um bom rendimento quando comparado com a síntese já relatada por Kumar & colaboradores (2013), em que os mesmos realizaram otimização dos parâmetros experimentais eletroquímicos e demonstraram rendimento de 97% para a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$. Por fim, os materiais obtidos foram submetidos à caracterização e aos testes de aplicação como material de adsorção de COVs.

5.2 Caracterização das MOFs sintetizadas via eletroquímica

5.2.1 Análise Elementar

Os dados da análise elementar determinam a proporção da composição dos átomos de C, H, N e S presentes em uma molécula ou material (Tabela 7). A partir desta análise é possível determinar a fórmula dos compostos, no entanto, o intuito do uso desta técnica foi indentificar a proporção dos átomos de enxofre e nitrogênio presentes na amostra, que são elementos indesejados no material e podem estar presentes nas MOFs devido ao eletrólito de suporte (KNO_3), utilizado durante o procedimento de síntese.

Tabela 7: Análise elementar das MOFs sintetizadas.

Entrada	MOF	Composto	Carbono	Hidrogênio	Nitrogênio	Enxofre
1	teórico	[Zn(BDC)(H₂O)₂]	36,17%	3,04%	0,00%	0,00%
2	M1	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	41,59%	2,00%	0,16%	0,13%
3	M2	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	44,01%	2,17%	0,06%	0,15%
4	M3	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	47,90%	2,34%	0,07%	0,17%
5	M4	[Zn(BDC)(H ₂ O) ₂]	34,81%	1,55%	0,06%	0,11%
6	teórico	[Zn₃(BTC)₂]	35,40%	0,98%	0,00%	0,00%
7	M5	[Zn ₃ (BTC) ₂]	31,88%	1,64%	0,09%	0,12%
8	M6	[Zn ₃ (BTC) ₂]	32,12%	1,45%	0,06%	0,10%
9	M7	[Zn ₃ (BTC) ₂]	25,07%	1,58%	0,63%	0,11%
10	M8	[Zn ₃ (BTC) ₂]	28,97%	1,63%	0,06%	0,08%
11	teórico	[Cu₃(BTC)₂]	35,72%	0,99%	0,00%	0,00%
12	M9	[Cu ₃ (BTC) ₂]	27,27%	2,36%	0,03%	0,16%
13	M10	[Cu ₃ (BTC) ₂]	32,25%	2,91%	0,57%	0,20%
14	M11	[Cu ₃ (BTC) ₂]	27,07%	3,09%	0,05%	0,24%
15	M12	[Cu ₃ (BTC) ₂]	32,25%	3,90%	0,05%	0,29%
16	teórico	[Cu(BDC)(H₂O)₂]	36,42%	3,03%	0,00%	0,00%
17	M13	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	37,68%	1,68%	0,04%	0,11%
18	M14	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	51,49%	2,62%	0,15%	0,15%
19	M15	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	42,39%	1,68%	0,04%	0,10%
20	M16	[Cu(BDC)(H ₂ O) ₂]	38,99%	1,81%	0,39%	0,10%

Fonte: Dados da pesquisa.

A análise elementar das MOFs apresentaram percentuais de S e N consideravelmente baixos, com um mínimo de 0,10% e máximo de 0,29% para o enxofre e 0,03% e 0,63% para o nitrogênio. Acredita-se que o valor de nitrogênio elevado para os analítos M7 e M10 possa ser diminuído com uma lavagem mais eficiente da amostra que minimizaria a quantidade de KNO₃ presente na amostra.

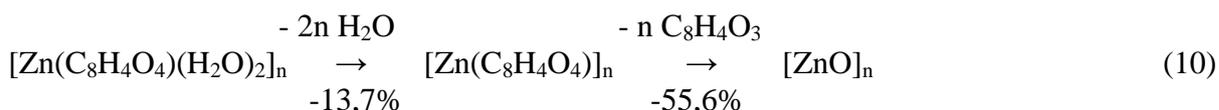
Pode-se observar também uma variação na composição de átomos de C e H em cada um dos grupos de MOFs sintetizadas, comparados aos valores teóricos descritos nas entradas 1, 6, 11 e 16 da Tabela 7. É possível verificar que as MOFs [Zn(BDC)(H₂O)₂] e [Cu(BDC)(H₂O)₂] apresentam, na maioria dos casos um percentual de C acima do valor teórico e um percentual de H abaixo do valor teórico. E o contrário é observado para as MOFs

[Zn₃(BTC)₂] e [Cu₃(BTC)₂] onde os valores dos percentuais de C são observados abaixo do valor teórico e o percentual de H está acima do valor teórico. Este fato deve ocorrer devido à variação na quantidade de água presente nas MOFs, que são materiais bastante higroscópicos, sendo assim necessário o tratamento térmico e o controle da umidade antes, durante e após a preparação da amostra para execução da análise elementar.

5.2.2 *Análise Termogravimétrica*

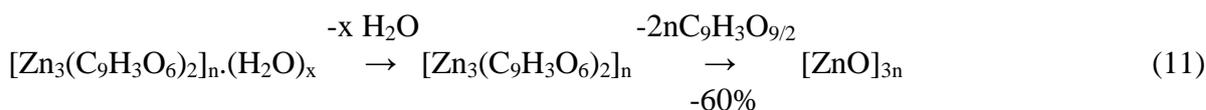
As estabilidades das MOFs sintetizadas foram estudadas em relação à temperatura e comparadas com a literatura. De acordo com Wanderley e Júnior (2011), moléculas de água coordenadas ao íon metálico, geralmente são liberadas na faixa entre 100 e 200 °C. A decomposição da parte orgânica da MOF, referente aos ligantes, ocorre no intervalo entre 400 e 800 °C. Portanto, pode-se afirmar que as MOFs aqui sintetizadas estão de acordo com o que se espera de um dado termogravimétrico para [Zn(BDC)(H₂O)₂], [Zn₃(BTC)₂], [Cu₃(BTC)₂] e [Cu(BDC)(H₂O)₂], sendo observadas algumas variações nos dados termogravimétricos devido à variação do tipo de solvente utilizado na síntese de cada MOF e também devido à presença de umidade na amostra.

Na análise de ATG das MOFs [Zn(BDC)(H₂O)₂] sintetizadas (Figura 13), pode-se observar três perdas de massa distintas em que as duas primeiras estão associadas a perda de água e/ou moléculas visitantes que podem estar presentes na superfície da amostra ou entre os poros. A amostra M04 apresenta um comportamento termogravimétrico mais próximo do descrito na literatura, com uma perda de massa de cerca de 13% entre 50 e 250 °C, referente às duas moléculas de água coordenadas ao Zn. A segunda (300 – 550 °C) e a terceira (700 – 850 °C) perdas de massa (total de 67%) estão associadas à decomposição do ligante orgânico formando ZnO ao final do processo (WANDERLEY & JÚNIOR, 2011). Os valores teóricos de perda de massa da MOF [Zn(BDC)(H₂O)₂] podem ser descritos pela Equação 10:

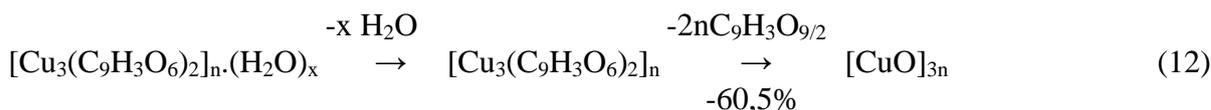


Na análise ATG das MOFs de [Zn₃(BTC)₂] sintetizadas (Figura 14), pode-se observar uma grande semelhança entre os termogramas das amostras. Inicialmente, no intervalo entre 50 e 250 °C verifica-se uma perda de massa de 13% para as MOFs M05, M07 e M08, devido às moléculas de água adsorvidas na superfície da MOF. Somente a amostra M06 apresentou

uma menor porcentagem de água, cerca de 5%. Em temperaturas mais elevadas (400 – 600 °C) tem-se uma maior perda de massa. No caso das MOFs M06 e M08 a decomposição da porção orgânica ocorreu em duas etapas (400 – 600 °C e 700 – 900 °C), correspondendo a uma perda de massa de 70% e 65%, respectivamente. Em seguida, pode-se constatar a perda de massa para M05 e M07 de 55% e 35%, respectivamente, em uma única etapa e referente à decomposição da porção orgânica referente ao ligante BTC (WANG *et al.*, 2017). Os valores teóricos de perda de massa da MOF $[Zn_3(BTC)_2]$ podem ser descritos pela Equação 11:



Para a MOF $[Cu_3(BTC)_2]$ (Figura 15), assim como observado na ATG da MOF anterior, observa-se uma grande semelhança entre os termogramas das amostras, porém com perdas de massa variadas na faixa de temperatura entre 50 e 200 °C, referente à evaporação da água adsorvida na superfície da MOF, também relatada por Ploegmakers *et al.*, (2013). Dando continuidade ao aumento da temperatura, tem-se a degradação do ligante orgânico BTC no intervalo de temperatura entre 270 e 450 °C e a formação do óxido do metal. Os valores de perda de massa relativa ao ligante são semelhantes (~45%) para as MOFs M09 e M10. E no caso das MOFs M11 e M12 podemos observar perda de massa inferiores, cerca de 35%. Os valores teóricos de perda de massa da MOF $[Cu_3(BTC)_2]$ podem ser descritos pela Equação 12:



Por último, para a MOF $[Cu(BDC)(H_2O)_2]$ (Figura 16), observa-se que não há perda de massa inicial, o que está de acordo com o relato de Monteiro (2016), no entanto tem-se dois eventos consecutivos de perda de massa que se refere a perda da molécula de água entre 250 e 350 °C e decomposição do ligante orgânico (BDC) entre 350 e 500 °C seguido da degradação da MOF e formação do óxido do metal. As MOFs M15 e M16 apresentaram valores similares de perda de massa referente à decomposição do ligante BDC (45%) e a MOF M13 apresentou uma perda de 56% referente ao ligante. No caso da MOF M14, a perda de massa foi de apenas 35%. Os valores teóricos de perda de massa da MOF $[Cu(BDC)(H_2O)_2]$ podem ser descritos pela Equação 13:

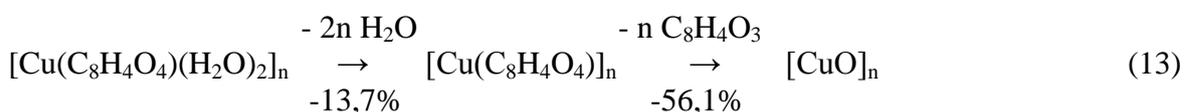
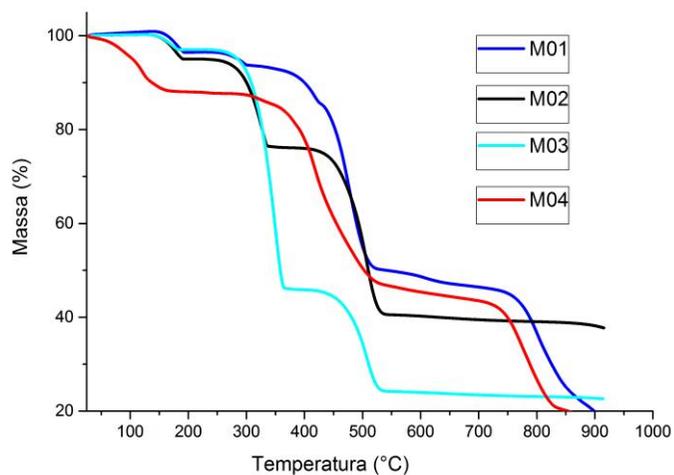
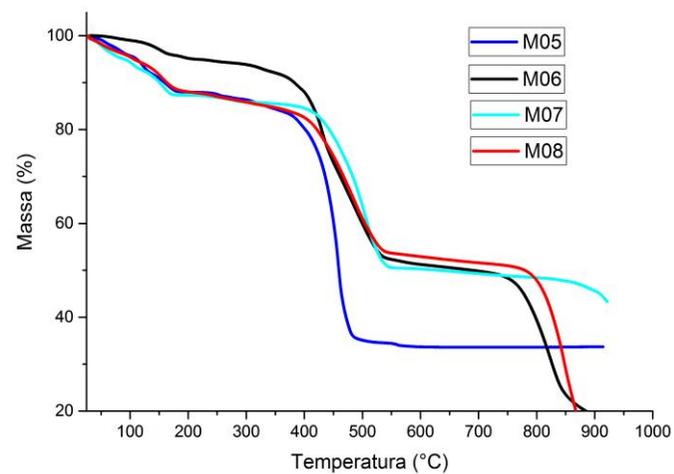
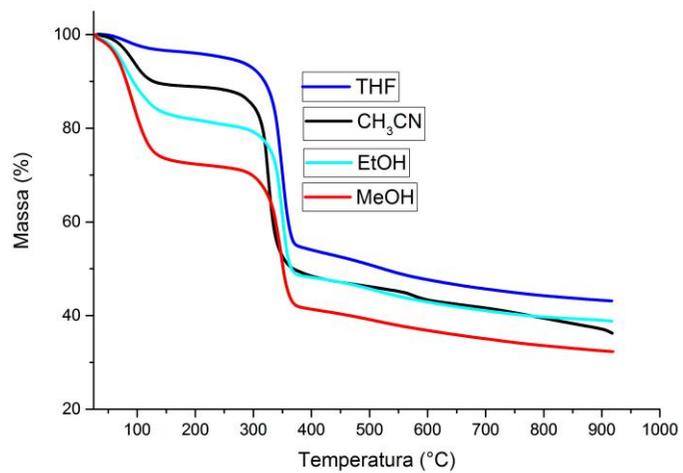
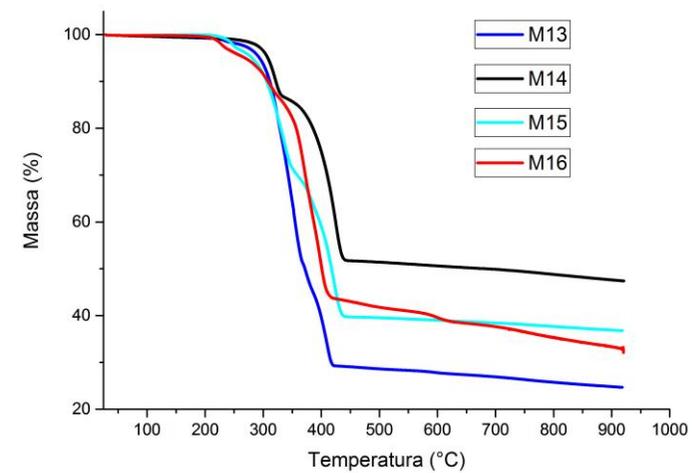


Figura 13: Termograma da MOF [Zn(BDC)(H₂O)₂]**Figura 14:** Termograma da MOF [Zn₃(BTC)₂]**Figura 15:** Termograma da MOF [Cu₃(BTC)₂]**Figura 16:** Termograma da MOF [Cu(BDC)(H₂O)₂]

5.2.3 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros na região do infravermelho da MOF [Zn(BDC)(H₂O)₂] (Figura 17) estão de acordo com relatos da literatura (WANDERLEY & ALVES, 2011). As diferenças estruturais entre as quatro MOFs de Zn não são suficientes para produzirem mudanças significativas nas análises, pois os modos de coordenação do ligante não mudam entre as MOFs. Em 3172 cm⁻¹ tem-se a presença do estiramento do grupo O-H das moléculas de água coordenadas ao Zn, também é possível observar em 1579 cm⁻¹ a deformação axial da ligação C=O, em 1377 cm⁻¹ verifica-se a banda de absorção referente a ν (C-O) e em 754 cm⁻¹ pode ser atribuída à vibração das ligações C-H do anel aromático.

Os espectros na região do infravermelho da MOF [Zn₃(BTC)₂] (Figura 18) são semelhantes entre si, com exceção apenas de M06 que apresenta picos de 1686 cm⁻¹ (C=O) e 1270 cm⁻¹ (C-O-H), referente ao excesso de ácido presente na amostra. O espectro para esta MOF está de acordo com o trabalho de Wang *et al.*, (2017), onde a vibração característica a 754 cm⁻¹ também pode ser atribuída à vibração das ligações C-H do anel aromático. O pico largo em 3432 cm⁻¹ no complexo indica a presença de moléculas de água fracamente adsorvidas ao [Zn₃(BTC)₂]. Os picos mais significativos são as frequências vibracionais de alongamento ν (C=O), ν (C-O) em 1624 e 1371 cm⁻¹, respectivamente, referentes aos grupos carboxilato. Já as vibrações de alongamento do anel (C=C) foram observadas em 1574, 1444 cm⁻¹, respectivamente, e fazem referência ao grupos aromático (WANG *et al.*, 2017).

Os espectros na região do infravermelho da MOF [Cu₃(BTC)₂] (Figura 19) são semelhantes entre si e suas estruturas não são significativamente diferentes para as análises, indo de acordo com relatos da literatura (FEIJANI *et al.*, 2015). A banda de absorção em 1646 cm⁻¹ corresponde à vibração de estiramento ν (C=O) do BTC e 1371 cm⁻¹ referente a ν (C-O). A vibração em 724 cm⁻¹ também pode ser atribuída à vibração das ligações C-H do anel aromático (KUMAR *et al.*, 2013). A banda larga em 3434 cm⁻¹ no complexo pode ser atribuída ao alongamento O-H e indica a presença de moléculas de água fracamente ligadas à MOF.

Para a MOF [Cu(BDC)(H₂O)₂] (Figura 20) tem-se as bandas de 1686 cm⁻¹ (C=O) e 1270 cm⁻¹ (C-O) referente ao excesso de ácido protonado. O pico de absorção relacionada ao estiramento assimétrico do grupo (C=O) foi observado em 1579 cm⁻¹ e o pico de absorção referente ao grupo (C-O) em 1388 cm⁻¹, ambos relacionados à MOF (TAVASOLI *et al.*, 2015). Estando de acordo com o espectro relatado por (CARSON *et al.*, 2009). Pode-se observar que a MOF M15 apresentou menor quantidade do ácido livre na amostra.

Figura 17: Espectros no infravermelho das amostras [Zn(BDC)(H₂O)₂]

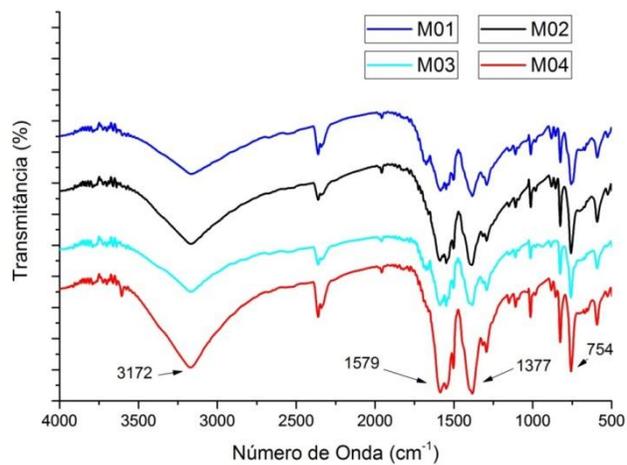


Figura 18: Espectros no infravermelho das amostras [Zn₃(BTC)₂]

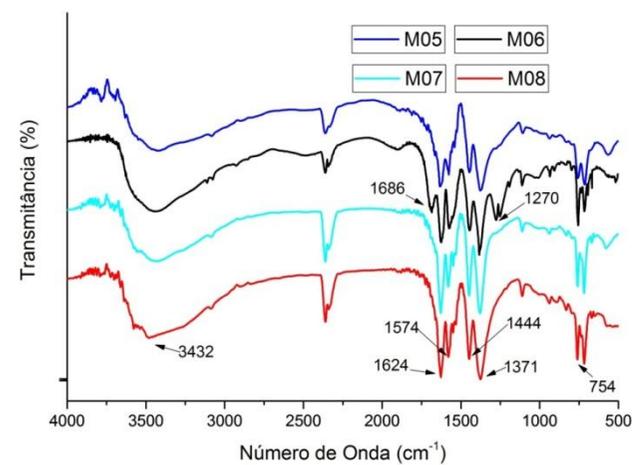


Figura 19: Espectros no infravermelho das amostras [Cu₃(BTC)₂]

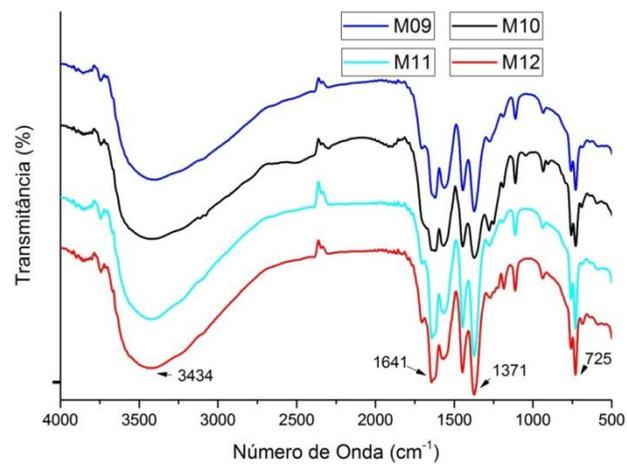
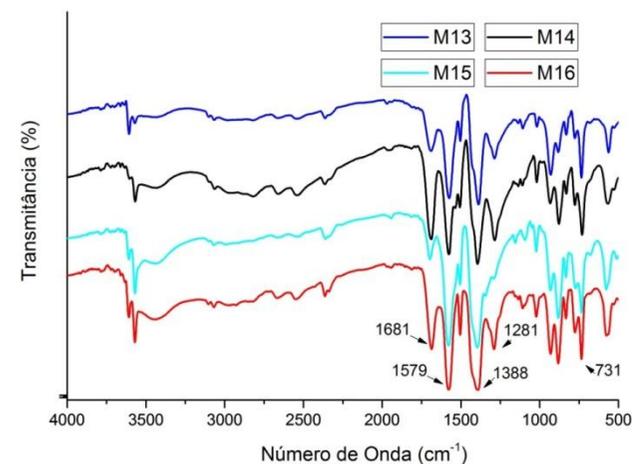


Figura 20: Espectros no infravermelho das amostras [Cu(BDC)(H₂O)₂]



5.3 Avaliação das MOFs como material adsorvente

Após a caracterização realizada por análise elementar, ATG e IV-TF, foi dado início à avaliação da capacidade de adsorção dos COVs nas MOFs sintetizadas por *headspace* dinâmico. Algumas MOFs passaram por tratamento de lavagem com solventes (etanol e água) para a retirada do excesso de ácido tereftálico ou trimésico presentes nessas amostras.

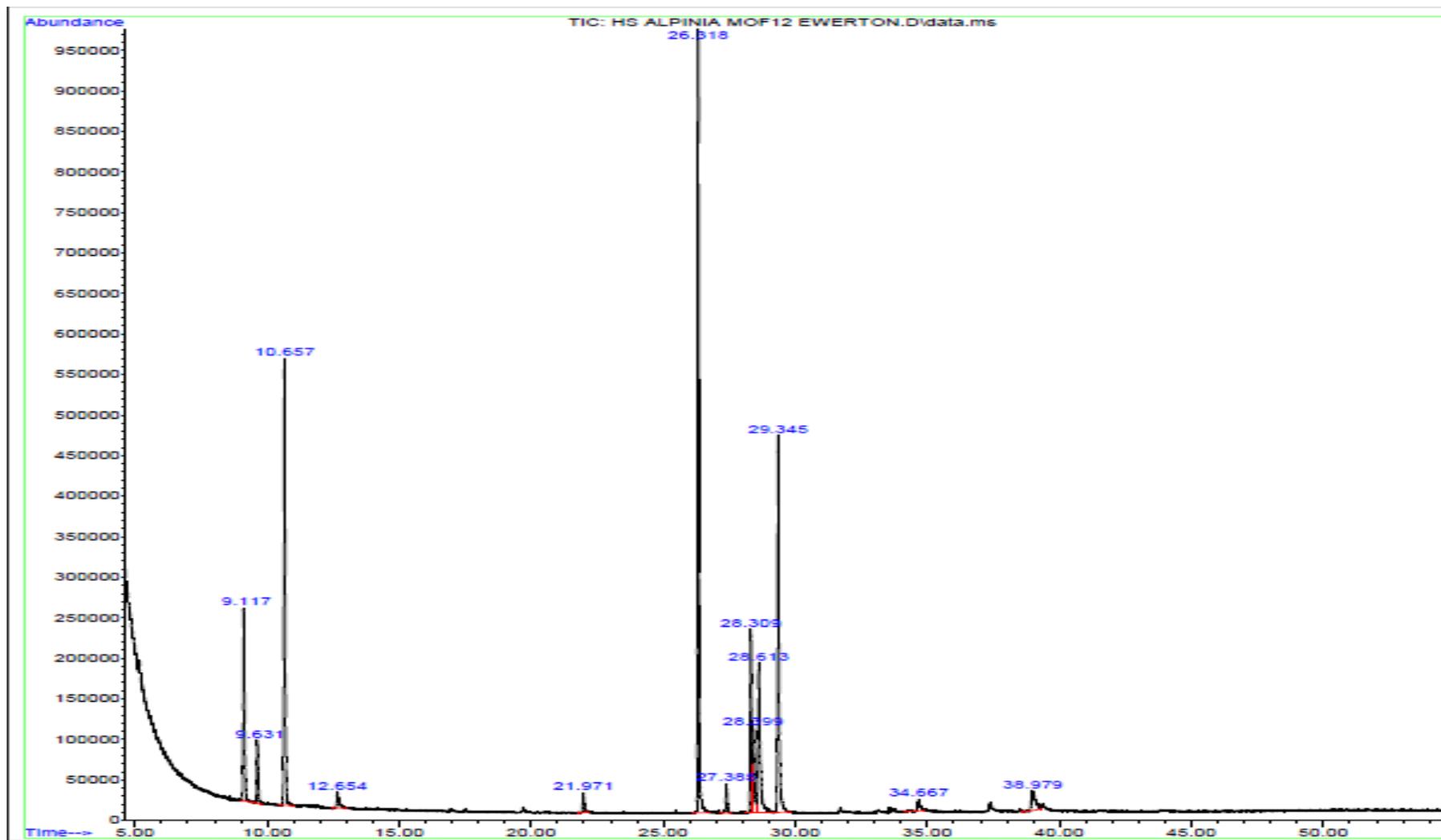
Com a avaliação inicial da capacidade de adsorção das dezesseis MOFs sintetizadas, foram identificados variadas quantidades de compostos voláteis da inflorescência da *Alpinia purpurata* (Zingiberaceae). Nas análises foi possível identificar, através dos cromatogramas (Apêndice B), que todas as MOFs apresentaram capacidade de adsorção dos voláteis. A maioria dos compostos identificados foram monoterpenos, sesquiterpenos não oxigenados, sesquiterpenos monocíclicos e dicíclicos. Os compostos identificados são bastante semelhantes aos identificados por Santos *et al.*, (2012), em que a identificação do óleo essencial extraído por hidrodestilação da inflorescência da *Alpinia purpurata* apresentaram os seguintes compostos majoritários: β -pineno, canfeno, α -pineno, β -cariofileno, valenceno, limoneno e 7-epi-selineno, os quais estão de acordo com compostos identificados por *headspace* dinâmico, utilizando tanto a mistura de Tenax/Carbotrap quanto as MOFs sintetizadas.

Portanto, os resultados mostram que as MOFs estudadas neste trabalho apresentam potencial para adsorção de voláteis em *headspace* dinâmico e essa capacidade está associada à grande área superficial e volume dos poros característicos deste polímero. Corroborando Yang *et al.*, (2011), ao avaliar o potencial da MOF MIL-101 para a adsorção em fase de vapor na remoção de poluentes do ar tais como BETX (benzeno, etilbenzeno, tolueno e xileno) e acetona, associaram a adsorção por mecanismo de preenchimento desses poros presentes nas MOFs, bem como o tamanho e forma das moléculas visitantes.

Sendo assim, foi identificado que as MOFs de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, em especial a sintetizada com solvente MeOH/H₂O, apresentaram uma maior seletividade para adsorção de sesquiterpenos o que pode ser comprovado a partir da comparação dos cromatogramas obtido a partir da mistura de Tenax/Carbotrap como adsorvente e a MOF. A seguir são apresentados os resultados das análises cromatográficas realizadas via CG/EM referente à MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ (Figura 21) da mistura de Tenax/Carbotrap (Figura 22) seguido da comparação referente aos sesquiterpenos na mesma escala para ambos os adsorventes (Figura 23). As identificações dos compostos majoritários foram realizadas em comparação com o índice de

retenção de Kratz (IR) e comparadas com os dados da biblioteca (Adams), os resultados estão descritos na Tabela 8 (MOF) e na Tabela 9 (Tenax/Carbotrap).

Figura 21: Cromatograma dos Compostos adsorvidos pela MOF [Cu₃(BTC)₂] M12.



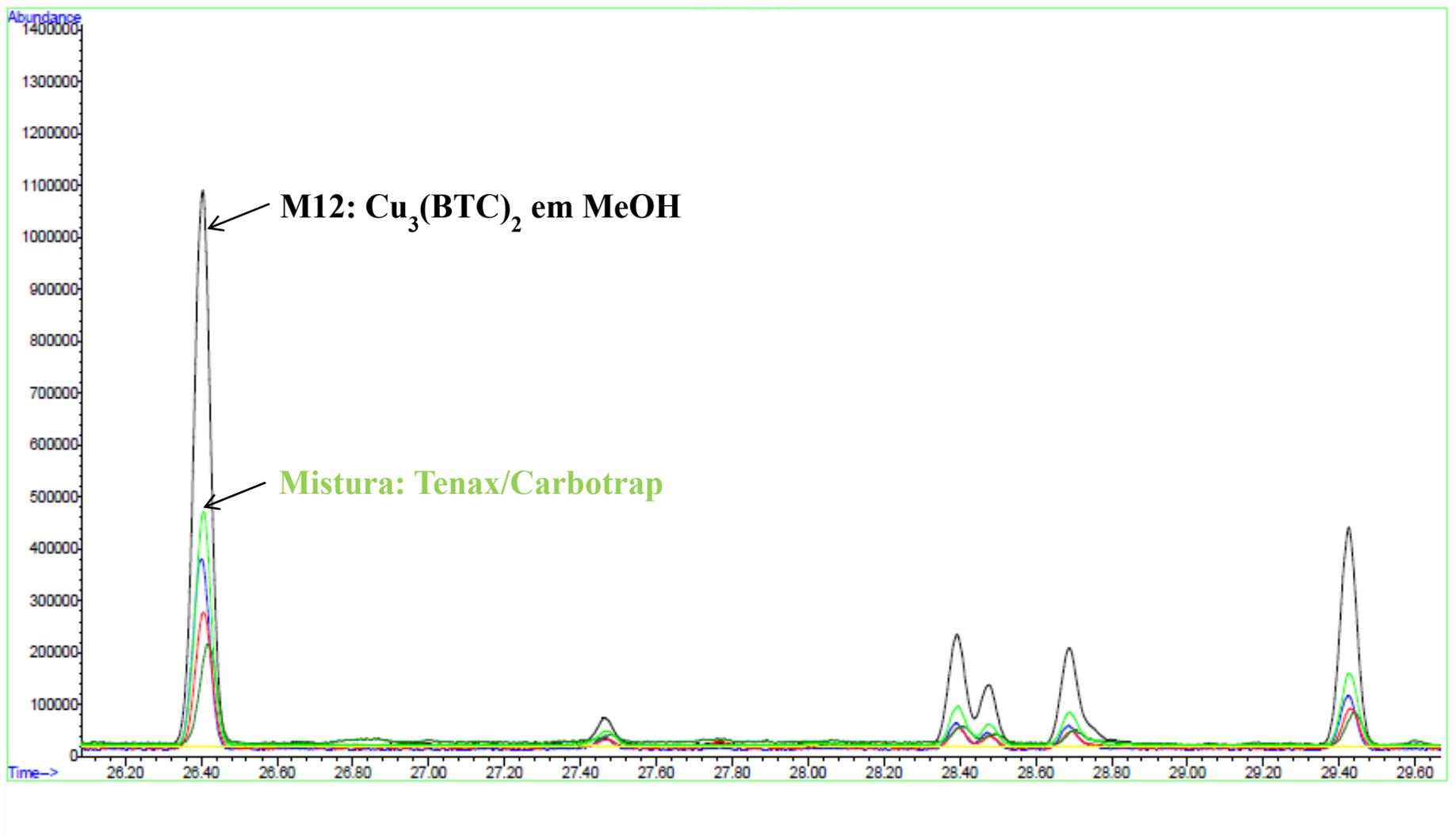
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 22: Cromatograma dos Compostos adsorvidos pela mistura de Tenax/Carbotrap.



Fonte: Dados da pesquisa

Figura 23: Comparação dos cromatogramas referente aos sesquiterpenos.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 8: Resultados da análise cromatográfica por CG-EM de COVs adsorvidos na MOF [Cu₃(BTC)₂] (M12) e extraídos com hexano.

Pico	Composto (Database)	Composto (Adams)	IR (Kratz)	%massas
1	α-pineno	932	930	7,51
2	canfeno	946	945	2,61
3	β-pineno	974	973	1,94
4	limoneno	1024	1027	1,32
5	Acetato de bornila	1284	1286	1,00
5	β-cariofileno	1417	1419	28,5
7	α-humuleno	1452	1454	1,39
8	α-selineno	1498	1484	6,88
9	β-selineno	1498	1487	4,53
10	valenceno	1496	1494	9,23
11	7-epi-α-selineno	1520	1519	16,82
12	n-heptadecano	1700	1706	0,91
Total				97,64

Fonte: Dados da pesquisa

Tabela 9: Resultados da análise cromatográfica por CG-EM de COVs adsorvidos em Ternax/Carbotrap, extraídos com hexano.

Pico	Composto (Database)	Composto (Adams)	IR (Kratz)	%massas
1	α-pineno	932	930	26,60
2	canfeno	946	945	7,40
3	β-pineno	974	973	48,44
4	β-mirceno	988	991	0,36
5	limoneno	1024	1027	1,93
6	linalol	1095	1100	0,96
7	câmfora	1141	1143	0,17
8	β-cariofileno	1417	1420	2,59
9	α-selineno	1498	1484	0,59
10	β-selineno	1498	1487	0,30
11	valenceno	1496	1494	0,53
12	7-epi-α-selineno	1520	1519	1,01
Total				90,29

Fonte: Dados da pesquisa

De acordo com os perfis das Tabelas 8 e 9, obtido a partir das amostras dos testes, pode-se constatar que os compostos majoritários identificados são semelhantes, variando apenas o percentual em massa. Esse fato pode ocorrer por se estar trabalhando com uma amostra real, pois o material vegetal pode apresentar variações nas concentrações dos COVs, apesar de ser o mesmo vegetal, além de estar-se comparando adsorventes diferentes. Para a continuidade do estudo foi selecionada a MOF de [Cu₃(BTC)₂] e realizado um planejamento

fatorial completo dos parâmetros de extração a partir da inflorescência da *A. purpurata* devido à seletividade apresentada pela MOF.

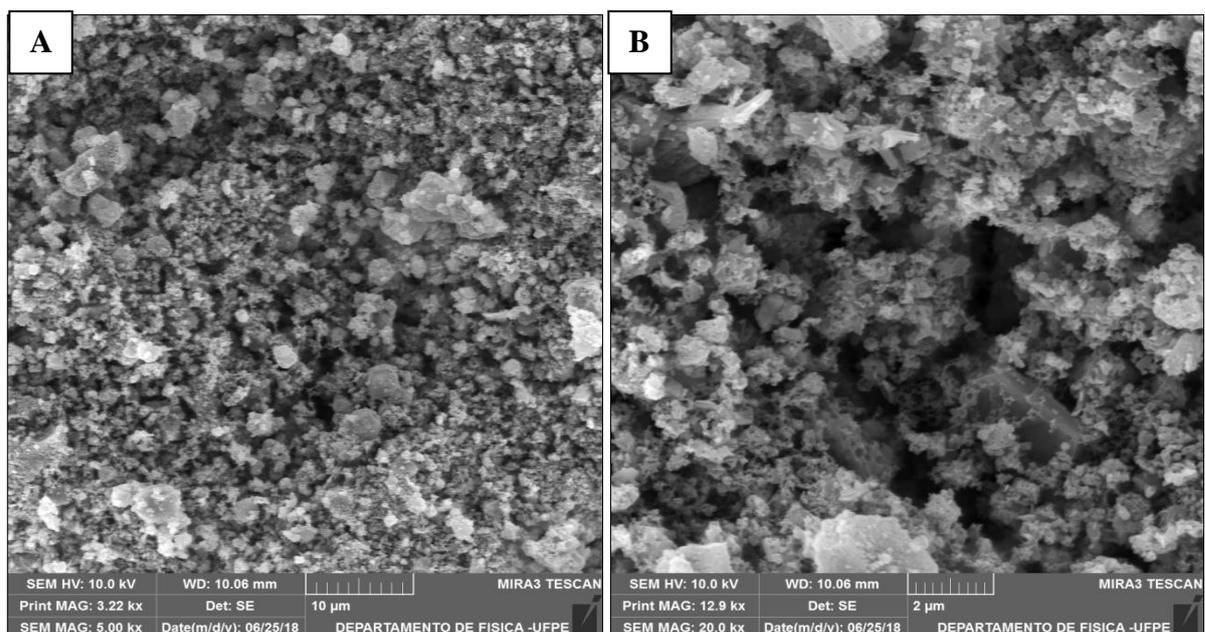
5.4 Caracterização da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ sintetizada em MeOH/H₂O, avaliada como melhor material adsorvente

Como a MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ sintetizada em MeOH/H₂O apresentou excelentes propriedades de adsorção dos COVs como material do *trap* para aplicação em *headspace* dinâmico, este material foi analisado por MEV para observação de sua morfologia, bem como DRX para sua cristalinidade.

5.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 23 apresenta a imagem de MEV da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ sintetizada eletroquimicamente em meio de MeOH/H₂O e está de acordo com os trabalhos de Kumar, Kumar & Kulandainathan (2013); Bhardwaj *et al.*, (2016). De acordo com a Figura 24, pode-se observar que a MOF apresenta uma morfologia porosa e é formada por um aglomerado de cristais de tamanhos distintos.

Figura 24: MEV da MOF $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sintetizada em MeOH/H₂O: a) escala de 10 μm e b) escala de 2 μm .

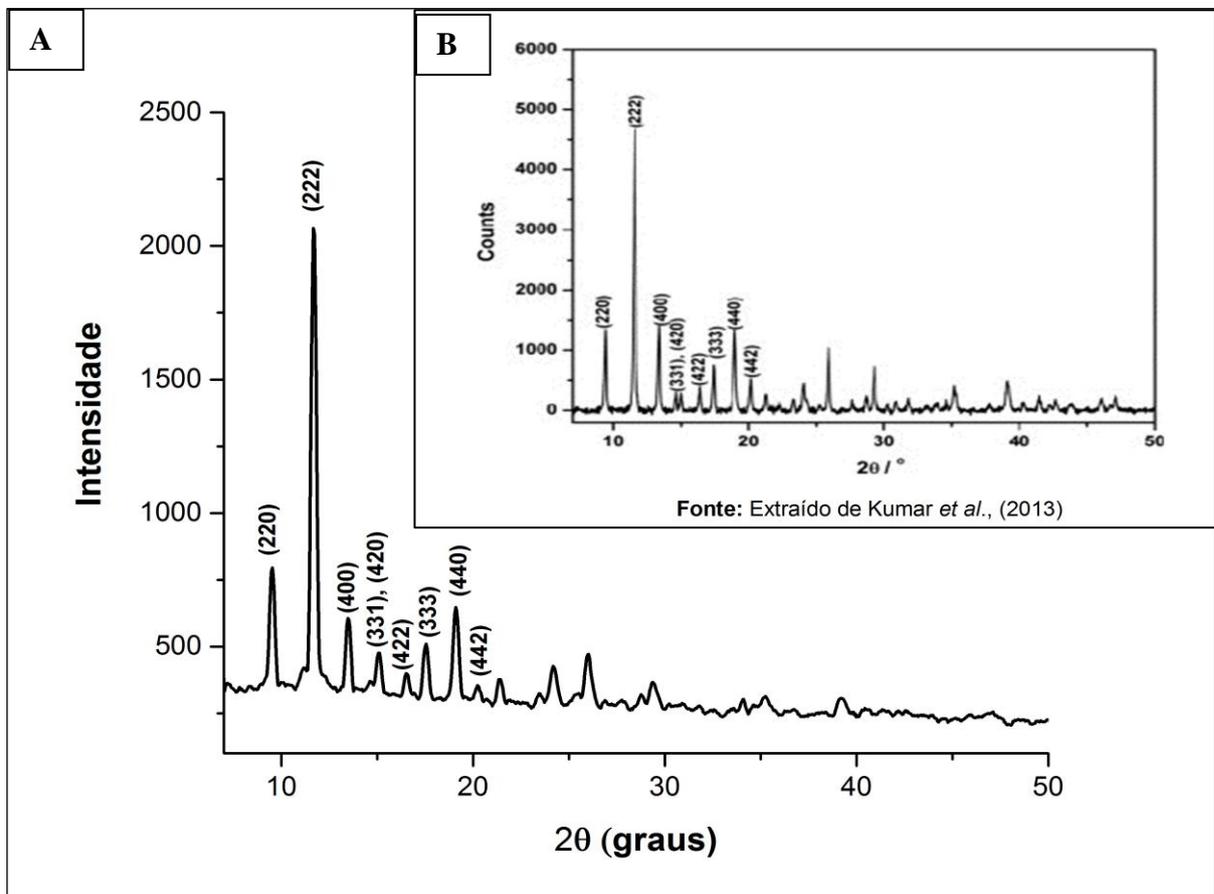


Fonte: Dados da pesquisa.

5.4.2 Difração de Raio X

As estruturas cristalinas da MOF de $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, sintetizada via eletroquímica em meio de MeOH/ H_2O , foi analisada pelo método de difração de raios X, em que os picos de difração estão de acordo com a literatura (Figura 25) (PANELLA., *et al.*, 2006). Os picos de DRX observados são bem nítidos, apresentando natureza altamente cristalina do material sintetizado. O difratograma do $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ também corresponde ao padrão de DRX relatado por (KUMMAR., *et al* 2013).

Figura 25: a) Padrão de DRX da MOF de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ em MeOH b) Padrão de DRX da literatura.



Fonte: Dados da pesquisa

Portanto, a estrutura cristalina da MOF de $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sintetizada via eletroquímica em MeOH foi confirmada. Além disso, é interessante ressaltar que o $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ sintetizado não apresentou picos correspondentes a CuO ($2\theta = 35,5^\circ$ e $38,7^\circ$) ou Cu_2O ($2\theta = 36,43^\circ$) e também, em particular, não foram observados picos significativos referentes à impurezas em $2\theta = 11,0^\circ$ (HARTMANN *et al.*, 2008).

5.5 Planejamento fatorial completo realizado com o material vegetal

Foi realizado o PFC para avaliação das melhores condições experimentais da extração dos COVs da inflorescência da *A. purpurata* utilizando a MOF [Cu₃BTC₂] como material adsorvente usado no “*trap*”, para que fosse obtida uma maior quantidade de compostos orgânicos voláteis adsorvidos. Foram avaliados os seguintes parâmetros que podem exercer influência na extração: tempo de extração, massa de adsorvente, volume do solvente (hexano) para dessorção dos COVs, e vazão de ar (pressão) da bomba de sucção. O PFC também foi realizado utilizando a mistura de Tenax/Carbotrap como referência. Os dados de área dos picos identificados para os sesquiterpenos (β -elemeno, β -cariofileno, α -humuleno, α -selineno, β -selineno, valenceno e 7-epi- α -selineno) estão descritos na Tabela 10, a partir das análises de injeção no CG-EM. Estes compostos foram identificados através dos índices de ADAMS (valores teóricos tabelados) e Kratz (valores determinados experimentalmente a partir do tempo de retenção), com valores muito próximos (Tabela 10, entradas 1 e 2, respectivamente).

Nos testes descritos na Tabela 10, pode-se observar que as condições experimentais aplicadas no experimento T7 (entrada 9, utilizando 30 minutos de tempo de extração dos COVs, 100 mg da MOF no *trap*, fluxo de 0,8 mL.min⁻¹ e 0,4 mL de hexano para dessorção dos COVs extraídos) apresentaram os melhores resultados para extração dos sesquiterpenos selecionados para análise. Este resultado pode ser comparado com resultados obtidos nos experimentos utilizando a mistura Tenax/Carbotrap (1:1), entradas 19 e 20. Os parâmetros utilizados na entrada 19 são exatamente os mesmos do experimento T7, e na entrada 20 foi utilizada uma maior quantidade de solvente de dessorção (0,6 mL), mostrando que a capacidade de adsorção dos COVs na MOF foi equivalente à mistura Tenax/Carbotrap (1:1), utilizado como referência.

Apesar deste resultado, pode-se observar que o experimento T6 (entrada 8), com condições experimentais iguais ao da entrada 19 (Tenax/Carbotrap) não apresentou resultados semelhantes, mostrando uma inconsistência nos resultados que podem ser atribuídos à algum erro experimental ou à matriz biológica.

Também, vale ressaltar que o β -cariofileno foi identificado em todas as extrações, sendo este composto obtido com maior intensidade entre os sesquiterpenos analisados, portanto, o β -cariofileno foi utilizado como composto de referência para quantificação dos experimentos realizados e obtenção de tendências dos parâmetros de extração de acordo com

o planejamento fatorial, avaliado através da análise por CG-FID (detector por ionização de chama).

Tabela 10: Área dos picos correspondente aos sesquiterpenos identificados por CG-EM.

Entrada	COMPOSTO	β -elemeno	β -cariofileno	α -humuleno	α -selineno	β -selineno	Valenceno	7-epi- α -selineno	Total
1	ADAMS	1389	1417	1452	1498	1498	1496	1520	-
2	IR (Kratz)	1394	1423	1457	1487	1490	1497	1522	-
3	T1	91929	3419135	208532	482472	-	663895	919476	5785439
4	T2	1042574	6856627	622753	737333	600367	1106571	2073903	13040128
5	T3	1679918	12232009	925752	1114225	720377	1419340	2360696	20452317
6	T4	1888799	13184166	1026690	1188664	921697	1831185	2519468	22560669
7	T5	1881951	15967702	1388477	1343028	1023420	2080450	2980606	26665634
8	T6	1213076	4982961	843115	877150	555593	1148557	2117315	11737767
9	T7	10153071	59588611	5569855	2960530	3501905	5779721	8339024	95892717
10	T8	1334677	9476506	-	691213	-	1216191	1932817	14651404
11	T9	2642870	21157558	1996001	2337758	1298051	2623314	4760572	36816124
12	T10	2983220	33035898	2815317	3613972	2006078	3449551	6741671	54645707
13	T11	3219918	22062572	2207877	1544924	1148568	2989722	3762215	36935796
14	T12	4591824	46261804	3627093	4142001	2617273	4375655	8154779	73770429
15	T13	2330881	9249459	1481286	-	-	-	-	13061626
16	T14	2558338	22425657	1899774	2792928	1856351	3280612	6052442	40866102
17	T15	6106122	20601322	4355164	-	1848780	1848780	2287529	37047697
18	T16	-	4937762	-	-	-	-	978529	5916291
19	Tenax/Carb 01	4751820	38898041	3853786	5230144	3349618	5909066	11635505	73627980
20	Tenax/Carb 02	5090250	51714498	4183605	6520109	4103470	7006891	13496031	92114854

Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 11 tem-se os resultados dos testes (T1 – T16) e das duplicatas (D1 – D16) referente a capacidade de adsorção do β -cariofileno a partir dos experimentos efetuados para extração por *headspace* dinâmico da inflorescência da *Alpinia purpurata*, utilizando a MOF [Cu₃BTC₂] como material de adsorção e também a mistura Tenax/Carbotrap (1:1). Apesar de todas as extrações apresentarem o pico referente ao β -cariofileno para os *traps* de MOF, bem como quantidades significativas e até superior, no caso de T7, em comparação com o Tenax/Carbotrap, não foi observada reprodutibilidade na maioria dos testes em duplicata utilizando as mesmas condições experimentais (T1/D1, T2/D2, T3/D3...T16/D16).

Devido a esta falta de reprodutibilidade nos experimentos em duplicata não foi possível obter uma tendência. Esta falta de reprodutibilidade pode ter ocorrido devido ao fato de si ter trabalhado com uma amostra real, na qual pode haver uma variação na concentração de voláteis presentes entre algumas flores. Outra possível explicação para os resultados obtidos na Tabela 11 pode estar associada ao fato de utilizar-se um mesmo conjunto de pétalas das flores da *Alpinia purpurata* para até 4 testes realizados, podendo desta forma levar a um grande desvio na quantidade de COVs adsorvidos na MOF.

Portanto, não foi possível realizar a otimização do procedimento de extração dos voláteis da planta com a MOF, pois, o procedimento de extração da amostra real não demonstrou ser reprodutível. Sendo assim, o planejamento fatorial conjecturado para a determinação dos parâmetros ideais de extração com a MOF não pode ser efetuado.

No entanto, através dos experimentos descritos nas Tabelas 10 e 11, foi possível detectar a aplicação da MOF como material de *trap* para adsorção específica de alguns sesquiterpenos presentes nos COVs da inflorescência da *Alpinia purpurata* através de uma análise qualitativa. Desta forma, a análise quantitativa da adsorção de COVs na MOF [Cu₃BTC₂] foi realizada através de *headspace* dinâmico com o padrão β -cariofileno adsorvido em papel de filtro (2 μ L), permitindo desta forma um maior controle dos parâmetros de extração, conforme descrito no próximo tópico.

Tabela 11: Área dos picos referente ao β -cariofileno detectado por CG-FID.

Entrada	Teste	Área pico	Teste duplicata	Área pico
1	T1	2314	D1	1740
2	T2	870	D2	2667
3	T3	595	D3	575
4	T4	659	D4	1150
5	T5	838	D5	547
6	T6	265	D6	770
7	T7	5888	D7	433
8	T8	508	D8	1175
9	T9	838	D9	328
10	T10	1051	D10	1735
11	T11	757	D11	1165
12	T12	2409	D12	863
13	T13	712	D13	903
14	T14	2817	D14	1978
15	T15	1303	D15	750
16	T16	256	D16	71
17	Tenax/Carb 01	1961	-	-
18	Tenax/Carb 02	4658	-	-

Fonte: Dados da pesquisa.

5.6 Testes realizados com o padrão β -cariofileno

No experimento de extração por *headspace* dinâmico, realizado em triplicata com o padrão β -cariofileno (2 μ L) adicionado na superfície de papel de filtro (4,0 x 4,0 cm), utilizando a MOF [Cu₃(BTC)₂] como material adsorvente do *trap* (100 mg da MOF, fluxo de ar de 0,8 mL.min⁻¹, tempo de 20 minutos, 0,5 mL de hexano para dessorção do COV), pode-se observar através da análise por CG-FID (detector por ionização de chama) que as áreas dos picos obtidos nos cromatogramas apresentaram valores próximos nos experimentos em triplicata A1, A2, A3 (Tabela 12, entradas 1, 2 e 3), o mesmo comportamento pode ser observado nos experimentos A4, A5 e A6, (entradas 4, 5 e 6) referente à extração do β -cariofileno em triplicata e utilizando a mistura Tenax/Carbotrap como material adsorvente do *trap*. No entanto, a análise quantitativa da adsorção do β -cariofileno para o experimento realizado em triplicata da extração com a mistura Tenax/Carbotrap mostra que obteve-se um valor médio de área de pico de 14596 ± 1474 , aproximadamente três vezes superior ao valor médio (5384 ± 918) obtido das áreas de pico em triplicata referente à extração com a MOF. Como pode ser observado, o erro experimental determinado para a extração com a MOF (17%) e Tenax/Carbotrap (10%) mostram que o procedimento de ajuste das condições experimentais pode ser melhorado para obtenção de melhores resultados.

Tabela 12: Resultado do teste de *headspace* dinâmico com o padrão de β -cariofileno.

Testes	Adsorventes	Área	Tempo de Retenção (min)
A1	M12	5788	20,574
A2	M12	5729	20,638
A3	M12	4635	20,532
Média	-	5384 ± 918	-
A4	Tenax/Carbotrap	13031	20,719
A5	Tenax/Carbotrap	14798	20,622
A6	Tenax/Carbotrap	15960	20,317
Média		14596 ± 1474	

Fonte: Dados da pesquisa.

Portanto, os resultados da Tabela 12 mostram que a mistura Tenax/Carbotrap usada como *trap* para adsorção do β -cariofileno apresentou maior eficiência que a MOF [Cu₃(BTC)₂]. No entanto, é necessário enfatizar que a MOF foi reutilizada quatro vezes após a sequência de

testes realizados nos experimentos descritos nos tópicos anteriores. Por isso, pretende-se repetir o experimento descrito na Tabela 12 com uma MOF recém sintetizada, para comparação e confirmação dos dados obtidos.

Apesar da área dos picos da extração com as MOFs não terem sido maiores em comparação com os adsorventes Tenax/Carbotrap, foi possível confirmar através desses resultados que a MOF possui capacidade de adsorção do β -cariofileno e demais sesquiterpenos observados entre os COVs da *Alpinia purpurata* e que a mesma pode ser utilizada como “trap” em *headspace* dinâmico. Além desta nova aplicação, observa-se que a MOF pode ser recondicionada para a sua reutilização o que a torna ainda mais interessante para essa finalidade. Esse foi o primeiro relato de aplicação da MOF como material adsorvente na técnica de *headspace* dinâmico.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método eletroquímico reportado na literatura para síntese das redes metalorgânicas [Zn(BDC)(H₂O)₂], [Zn₃(BTC)₂], [Cu(BDC)(H₂O)₂] e [Cu₃(BTC)₂] foi empregado usando diferentes solventes orgânicos em seu meio reacional tais como (THF, CH₃CN, EtOH e MeOH), permitindo a obtenção das MOFs desejadas. Os rendimentos variaram de 24 a 88%.

A caracterização das MOFs obtidas por análise elementar, IV-TF e ATG, mostrou que algumas das amostras estavam contaminadas com o ácido de partida (H₂BDC ou H₃BTC) e/ou água de hidratação, havendo a necessidade de nova lavagem das amostras que utilizaram como solvente água e etanol. No caso da MOF [Cu₃BTC₂] foi observada uma forte efeito higroscópico.

A MOF [Cu₃BTC₂] apresentou o melhor desempenho como material do “trap” para aplicação no método de “headspace” dinâmico para a extração dos compostos orgânicos voláteis presentes na *Alpinia purpurata*, apresentando seletividade para os sesquiterpenos.

Os compostos orgânicos voláteis do aroma da inflorescência da *Alpinia purpurata*, adsorvidos e identificados por CG-EM em ambos os “traps” (MOF e Tenax/Carbotrap), foram similares variando apenas o percentual de cada composto.

Não foi possível realizar a otimização (planejamento fatorial) do procedimento de extração dos voláteis da *Alpinia purpurata* utilizando a MOF como trap, uma vez que a utilização do procedimento de extração da amostra real não apresentou reprodutibilidade. A reutilização da amostra real (inflorescência) por mais de três vezes durante o processo de extração deve ser evitado.

A MOF mostrou capacidade de ser reutilizada através do tratamento de condicionamento utilizando tratamento por solvente e térmico, portanto, pode-se afirmar que a mesma pode ser reutilizada para esta finalidade.

A análise quantitativa da capacidade de adsorção do β-cariofileno na MOF mostrou que a técnica de extração deste composto volátil por headspace dinâmico é reprodutível. No entanto, a comparação com os dados obtidos com Tenax/Carbotrap mostraram uma capacidade de adsorção inferior.

7 PERSPECTIVAS

- ✓ Repetir a síntese eletroquímica da MOF [Cu₃BTC₂] buscando um maior rendimento e pureza do material, e reavaliar seu potencial como adsorvente de voláteis em *headspace* dinâmico;
- ✓ Otimizar o método de extração por *headspace* dinâmico, utilizando a MOF [Cu₃BTC₂] como *trap*, através de um planejamento fatorial completo utilizando apenas o β-cariofileno como composto orgânico volátil;
- ✓ Determinar a capacidade de adsorção do β-cariofileno no processo de extração por *headspace* dinâmico em função do número de vezes de reutilização da MOF [Cu₃BTC₂] como material do *trap*;
- ✓ Validar o método de extração dos compostos orgânicos voláteis da MOF [Cu₃BTC₂];

REFERÊNCIAS

- ADAMS, R. P. **Identification of essential oil components by gas chromatography/mass spectroscopy**. Allured: Carol Stream, p. 804, 2007.
- ALBUQUERQUE, E.S.B., NEVES, L.J.. Anatomia foliar de *Alpinia zerumbet* (Pers.) Burt & Smith (Zingiberaceae). **Acta Bot. Bras.** V. 18, p. 109–121, 2004.
- AL-KUTUBI, H.; GASCON, J.; SUDHÖLTER, E. J. R.; RASSAEI, L. Electrosynthesis of Metal–Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. **ChemElectroChem**. p. 462-474, 2015.
- APA, Agência Portuguesa do Ambiente. **Manual da Qualidade do Ar em Espaços Interiores: Um guia técnico**. 2009. Disponível em: https://www.apambiente.pt/_zdata/Divulgacao/Publicacoes/Guias%20e%20Manuais/manual%20QArInt_standard.pdf. Acessado em 16 de dezembro de 2018.
- ARIMURA, G.; OZAWA, R.; KUGIMIYA, S.; TAKABAYASHI, J.; BOHLMANN, J.. Herbivore-induced defense response in a model legume. Two-spotted spider mites induce emission of (E)- β -ocimene and transcript accumulation of (E)- β -ocimene synthase in *Lotus japonicus*. **Plant Physiology**, v. 135, n. 4, p. 1976-1983, 2004.
- BARATA, G. Com Ciência: **Revista Eletrônica de Jornalismo Científico**. Entrevista com Roman Kaiser. Set. 2007. Disponível em: <http://cienciaecultura.bvs.br/pdf/cic/v58n2/a08v58n2.pdf> . Acesso em: 19 de dezembro de 2018.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de quimiometria no brasil. **Quim. Nova**, 29 (6), 1401, 2006.
- BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E.; **Como fazer experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**, Ed. Unicamp: Campinas, 2001.
- BATTEN, S. R.; CHAMPNESS, N. R.; CHEN, X. M.; GARCIA, M. J.; KITAGAWA, S.; ÖHRSTRÖM, L.; O'KEEFFE, M.; SUH, M. P.; REEDIJIK, J. Coordination polymers, metal–organic frameworks and the need for terminology guidelines. **Crystal Engineering Communication**, 14, 3001. 2012.
- BENTO, W. A. S.; PAIM, A. P. S. ; Navarro, D. M. A. F. . **Redes de coordenação como adsorventes de compostos voláteis de Cachaça**. ed. Saarbrücken, Germany: OmniScriptum, p. 77. 2015.
- BHARDWAJ, S. K.; SHARMA, A. L.; BHARDWAJ, N.; KUKKAR, M.; GILL, A. S. A.; KIM, Ki-H.; DEEP, A. TCNQ-Doped Cu-Metal Organic Framework as a Novel Conductometric Immunosensing Platform for the Quantification of Prostate Cancer Antigen. **Sensors and Actuators B: Chemical** <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.08>, p. 138. 2016.
- BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; SANTOS JR , B. R. A.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma

ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. **Quimica Nova**, v.30, n.3, p.548-553, 2007.

COLLINS, C.; BRAGA, G.; BONATO, P. (2006). *Fundamentos de cromatografia*. Campinas: Editora Unicamp, p.205.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; GARCIA, H. Metal-organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 5750-5765, 2014.

FEIJANI, E. A.; MAHDAVI, H.; TAVASOLI, A. Poly(vinylidene fluoride) based mixed matrix membranes comprising metal organic frameworks for gas separation applications. **chemical engineering research and design**, v. 96, p. 87-102. 2015.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial Volpe, P. L. O., *Quim. Nova*, 22 (5), 724, 1999.

FURUKAWA, H.; CORDOVA, K. E.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. **Science**, p. 341. 2013.

GALDÁMEZ, E. V. C., **Aplicação de técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. (2002). 133f. *Dissertação (Mestrado em engenharia de produção)*, USP, São Carlos, SP, 2002.

HARTMANN, M.; KUNZ, S.; HIMSL, D.; TANGERMANN, O. Langmuir Adsorptive Separation of Isobutene and Isobutane on Cu₃(BTC)₂. **Advanced Materials Science**, 24, p. 8634-8642. 2014.

HORIKE, S.; DINCA, M.; TAMAKI, K.; LONG, J. R. Size-Selective Lewis Acid Catalysis in a Microporous Metal-Organic Framework with Exposed Mn²⁺ Coordination Sites. **J. Am. chem. Soc.** 2008, 130, 5854-5855.

JANIAK, C. Engineering coordination polymers towards applications. **Chem. Soc. Dalton Trans**, p. 2781-2804. 2003.

KANDIAH, M; USSEGLIO, S; SVELLE, S; OLSBYE, U; LILLERUD, K.P; TILSET, M; MATER, T. Post-synthetic modification of the metal-organic framework compound UiO-66. **J. Mater. Chem.**, 20, 9848-9851, 2010.

KESSLER, A.; BALDWIN, I. T. Defensive function of herbivore-induced plant volatile emissions in nature. **Science**, v. 291, n. 5511, p. 2141-2144, 2001.

KHAZALPOUR, S; SAFARIFARD, V; MORSALI, A; NEMATOLLAH, D. Electrochemical synthesis of pillared layer mixed ligand metal-organic framework: DMOF-1-Zn. **RSC Adv.**, 5, 36547-36551, 2015.

KULESZA, J.; BARROS, B. S.; SILVA, I. M. V.; SILVA, G. G.; JÚNIOR, S. A. Efficient and environmentally friendly electrochemical synthesis of the metallacalixarene [Cu(1,3-BTC)·DMF]·2H₂O. **CrystEngComm** (Cambridge. Online), 2013.

KUMAR, R. S.; KUMAR, S. S.; KULANDAINATHAN, M. A. Efficient electrosynthesis of highly active Cu₃(BTC)₂-MOF and its catalytic application to chemical reduction. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 168, p. 57-64. 2013.

- LI, H.; EDDAOUDI, M.; O'KEEFFE, M.; YAGHI, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. **Nature**, p. 402, 276. 1999.
- LI, J. R.; KUPPLER, R.J.; ZHOU, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. **Chem Soc Rev.** 2009 Mar; 38: 1477-1504, doi: 10.1039/B802426J.
- LIMA, M. V.F. **Estudo dos parâmetros influentes no sistema de hidrogenação eletrocatalítica com ânodo de sacrifício, utilizando o planejamento fatorial como ferramenta de análise.** (2007). 70f. Dissertação (mestrado em Química). UFPE, 2007.
- LIU, X.; HE, L.; LIU, Y.-M.; CAO, Y. Supported Gold Catalysis: From Small Molecule Activation to Green Chemical Synthesis. **Acc. Chem. Res.**, 2014, 47, 793–804.
- LONG, J. R.; YAGHI, O. M. The pervasive chemistry of metal-organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, 38, p. 1213. 2009.
- MARIA, C. A. B.; MOREIRA, R. F. A. Compostos voláteis em méis florais. **Química Nova.** São Paulo, SP. v. 26, n. 1, p. 90–96, Jan./Fev. 2003.
- MARTINS, V.; RONCONI, C. M. Redes de Coordenação: Planejamento, Síntese, Topologia e Propriedades Fotofísicas. **Rev. Virtual Quim**, 9 (3). 2017.
- MASOOMI, M. Y.; BEHESHTI, S.; MORSALI, A. Shape Control of Zn(II) Metal-Organic Frameworks by Modulation Synthesis and Their Morphology-Dependent Catalytic Performance. **Crystr. Growth Des.**, n. 15, p. 2533–2538. 2015.
- MELQUIADES, R. A.; LOBO, I.; GUEDES, C. L. B.; PINTO, J. P. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 27, n. 2, p. 113-120, jul./dez. 2006.
- MUELLER, U; SCHUBERT, M; TEICH, F; PUETTER, H; SCHIERLE-ARNDT, K; PASTRE J. Metal-organic frameworks—prospective industrial applications. **J. Mater. Chem.**, 16, p. 626–636, 2005.
- NAVARRO, M.; SENA, V. L. M.; SRIVASTAVA, R. M.; NAVARRO, D. M. A. F. Atualizando a Química Orgânica Experimental da Licenciatura. **Química Nova.** v. 28, n. 6, p. 1111–1115, Dez. 2005.
- NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; J., E. Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova.** v.25, n 2, p.327-329, 2002.
- O'KEEFFE, L. M.; SUH, M. P.; REEDIJIK, J. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715. 2013.
- PANELLA, B.; HIRSCHER, M.; PUTTER, H.; MULLER, U. Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared. **Adv. Funct. Mater**, 16, p.520–524. 2006.
- PLOEGMAKERS, J.; JAPIP, S.; NIJMEIJER, K. Mixed matrix membranes containing MOFs for ethylene/ethane separation Part A: Membrane preparation and characterization. **J. Membr. Sci.** 428, p 445–453. 2013.

RAMOS, A. L.; TANESE, S.; ROTHENBERG, G. Redes metalorgânicas e suas aplicações em catálise. **Química Nova**, v.37, p. 123-133. 2014.

RAO, C.N.R.; CHEETHAM, A.K.; THIRUMURUGAN, A. Hybrid inorganic-organic materials: A new family in condensed matter physics. *J. Phys.: Condens. Matter* 20. 2008.

RESTEK CORPORATION. **A Technical Guide for Static Headspace Analysis Using GC**. Disponível em: <https://www.restek.com/pdfs/59895B.pdf> . Acesso em: 16 dezembro de 2018.

RIBEIRO, F. A. L.; MANTOVANI, G. A.; POPPI, R. J.; DO ROSÁRIO, F. F.; BEZERRA, M. C. M.; BASTOS, A. L. M.; DE MELO, V. L. A.; Análise exploratória das concentrações dos metais NA, CA, MG, SR e FE em extrato aquoso de petróleo, determinados por ICP OES, após otimização empregando planejamento de experimentos. **Quim. Nova**, v36, p. 1281. 2013.

ROBIN, A.Y.; FROMM K.M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**. 250, p. 2127–2157. 2006.

ROUSELL, J. C.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous Mesoporous Mater**, n.73, p. 3-14, doi:10.1016/j.micromeso. 2004.

RUNGTAWEEVORANIT, B.; BAEK, J.; ARAUJO, J. R.; ARCHANJO, B. S.; CHOI, K.M.; YAGHI O. M.; SOMORJAI, G. A. Copper Nanocrystals Encapsulated in Zr-based Metal-Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Hydrogenation to Methanol. **Nano Lett.**, 16, p. 7645–7649. 2016.

SANTOS G. N; DUTRA K. A; BARROS R. A; CAMARA C. A, G; LIRA D. D; GUSMAO N. B; NAVARRO D. M. F. D. Essential oils from *Alpinia purpurata* (Zingiberaceae): Chemical composition, oviposition deterrence, larvicidal and antibacterial activity. **Industrial Crops and Products**. 40:254-260. 2012.

SCHAATE, A.; ROY, P.; GODT, A.; LIPPKE, J.; WALTZ, F.; WIEBCKE, M.;BEHRENS, P. Modulated Synthesis of Zr-Based Metal–Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. **Chemistry**, 17, p. 6643–6651. 2011.

SCHIRMER, W. N. **Amostragem, análise e proposta de tratamento de compostos orgânicos voláteis (COV) e odorantes em estação de despejos industriais de refinaria de petróleo**. 2004. 140f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Pós-graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

SCHULER, A. **Cromatografia a Gás e a Líquido**. 12.ed. 2010.

SERNA, S. L; TOLENTINO, A. O; NÚÑEZ, M. L. L.; CRUZ, A. S.; VARGAS, A. G.; SIERRA, R.C.; BELTRÁN, H. I.; FLORES, J. Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis. **Journal of Alloys and Compounds**, p 540, 113–120. 2012.

SILVA, G. G. **Métodos de síntese de estruturas metal-orgânicos de [Cu₃(BTC)₂.(H₂O)₃]n e Derivados e Aplicações para Sensores Eletroquímicos**. 2002. 184 f. (Doutorado em

Química). Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2015.

SOUZA, M. O.; SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; FERREIRA, R. Q. Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas **Rev. Virtual Quim.** 2017.

SOUZA, M. O.; SILVA, F. L. F.; MATOS, W. O.; FERREIRA, R. Q. Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas **Rev. Virtual Quim.** 2017.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, Vol. 29, No. 2, 338-350, 2006.

TEÓFILO, R. F.; FERREIRA, M. M. C. Quimiometria ii: planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais, um tutorial. **Quim. Nova**, 29 (2), 338, 2006.

TEXEIRA, M. C. F.; LOGES V. Alpinia: cultivo e comercialização. **Revista Brasileira de Horticultura Ornamental**, v 14, n. 1, p. 9-14, 2008.

VAN DEN DOOL, H.; KRATZ, P. D. J. A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 11, p. 463-471, 1963.

VODAK, D. T.; BRAUN, M. E.; KIM, J.; EDDAOUDI, M.; YAGHI, O. M. Metal-organic frameworks constructed from pentagonal antiprismatic and cuboctahedral secondary building units. *Chem. Commun.*, p. 2534-2535, 2001.

WANDERLEY, K. A., K. A.; ALVES-JR, S. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[zn(bdc)(h_2o)_2]_n$. **Quim. Nova**, Vol. 34, No. 3, 434-438, 2011.

WILSON, K; WALKER, J. **Principles and techniques of practical biochemistry and molecular biology**. 7th ed. Cambridge: Cambridge University Press, p.352. 2005.

YAGHI, O. M.; LI, H.; J. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. **Am. Chem. Soc.**, 117,p. 10401. 1995.

YANG, K; SUN, Q; XUE, F; LIN, D. Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MIL-101: Influence of molecular size and shape. **Journal of Hazardous Materials**, n. 195, p. 124- 131 (2011).

YANG, L.; KINOSHITA, S.; YAMADA, T.; Kanda, S.; KITAGAWA, H.; TOKUNAGA, M.; ISHIMOTO, T.; OGURA, T.; NAGUMO, R.; MIYAMOTO, A.; KOYAMA, A. A Metal-Organic Framework as an Electrocatalyst for Ethanol Oxidation. **Angew.Chem. Int. Ed.**49, p. 5348 -5351. 2010.

YIN, Z.; WANB, S.; YANG, J. KURMOO, M.; ZENGA, M. Recent advances in post-synthetic modification of metal-organic frameworks: New types and tandem reactions. **Coord. Chem. Rev.** 2017.

ZHOU, H.C.; LONG, J. R.; YAGHI, O. M. Introduction to metal-organic frameworks, **Chem. Rev.**, v 112, p. 673–674. 2012.

ZHU, Qi-L.; XU, Q. Metal–organic framework composites. **Chem. Soc. Rev.**, 43, p. 5468. 2

APÊNDICE A- Imagem dos tubos com os materiais adsorventes

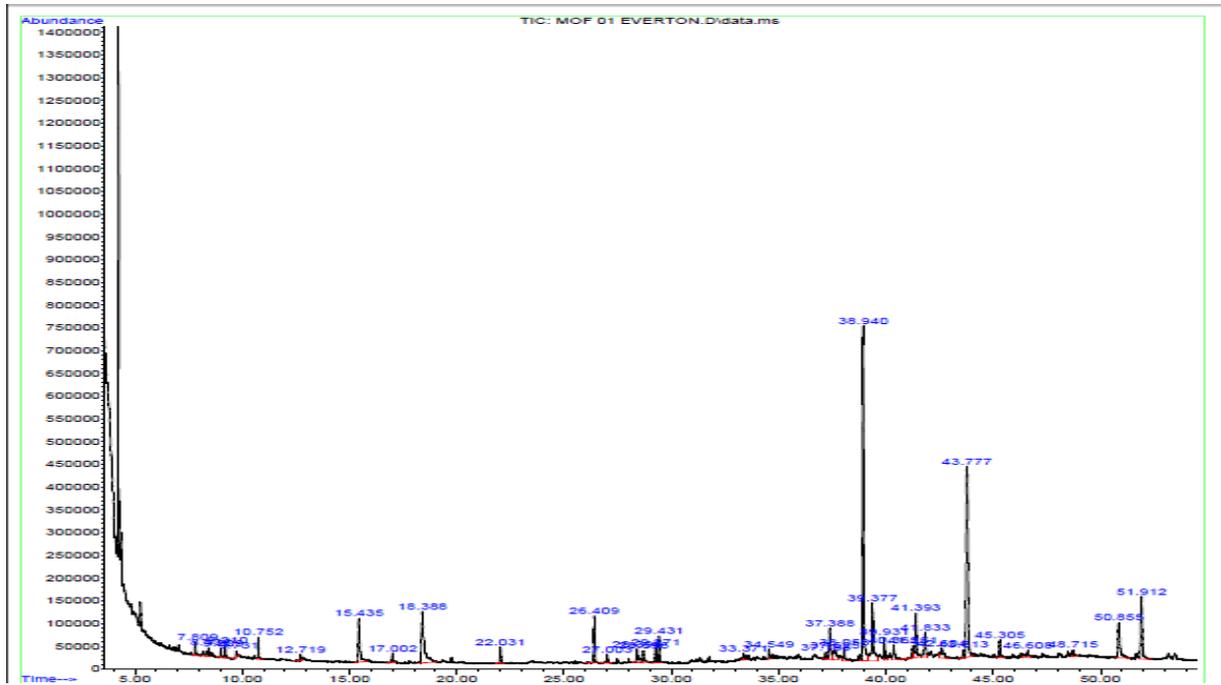
Figura 25: Adsorventes a) $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$ b) $[\text{Zn}_3(\text{BTC})_2]$ c) $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ d) $[\text{Cu}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]$.



Fonte: Próprio autor.

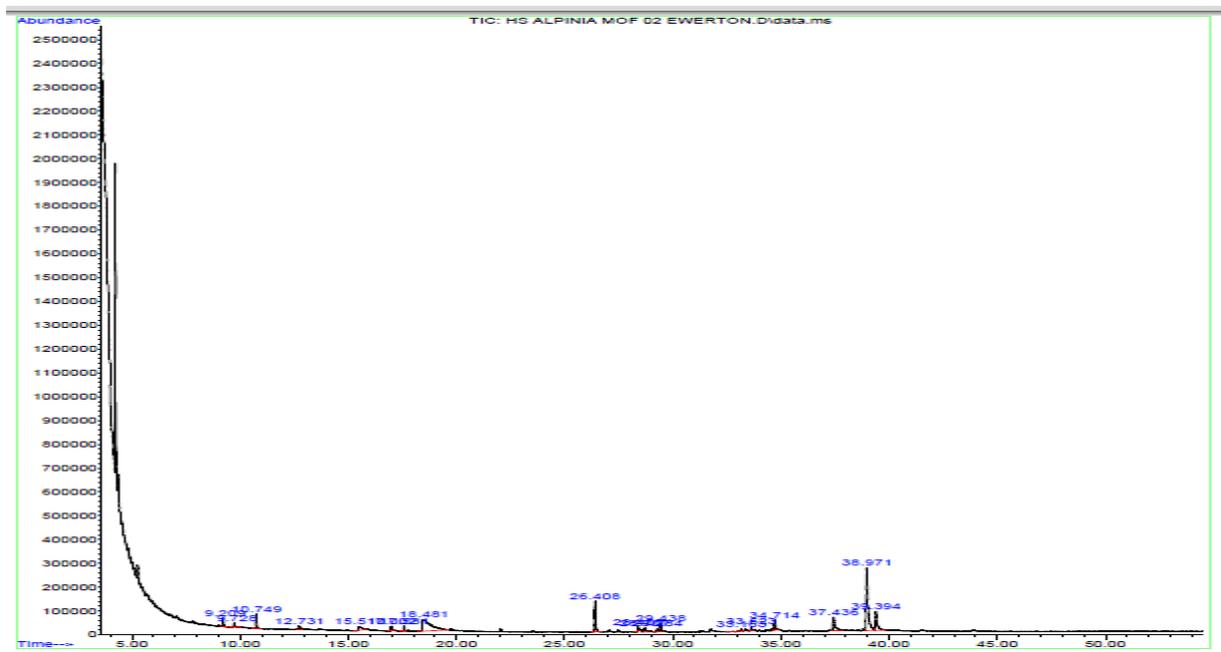
APÊNDICE B - Cromatogramas obtidos a partir das extrações

Figura 26: Cromatograma da MOF M01.



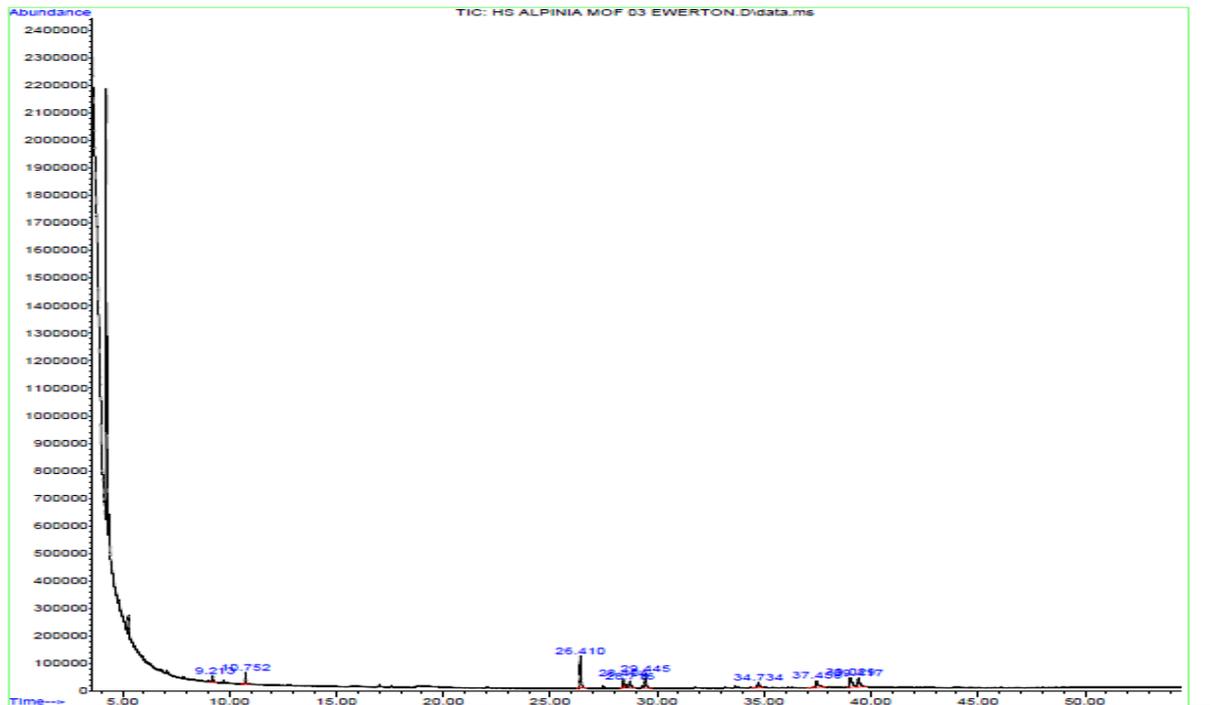
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 27: Cromatograma da MOF M02.



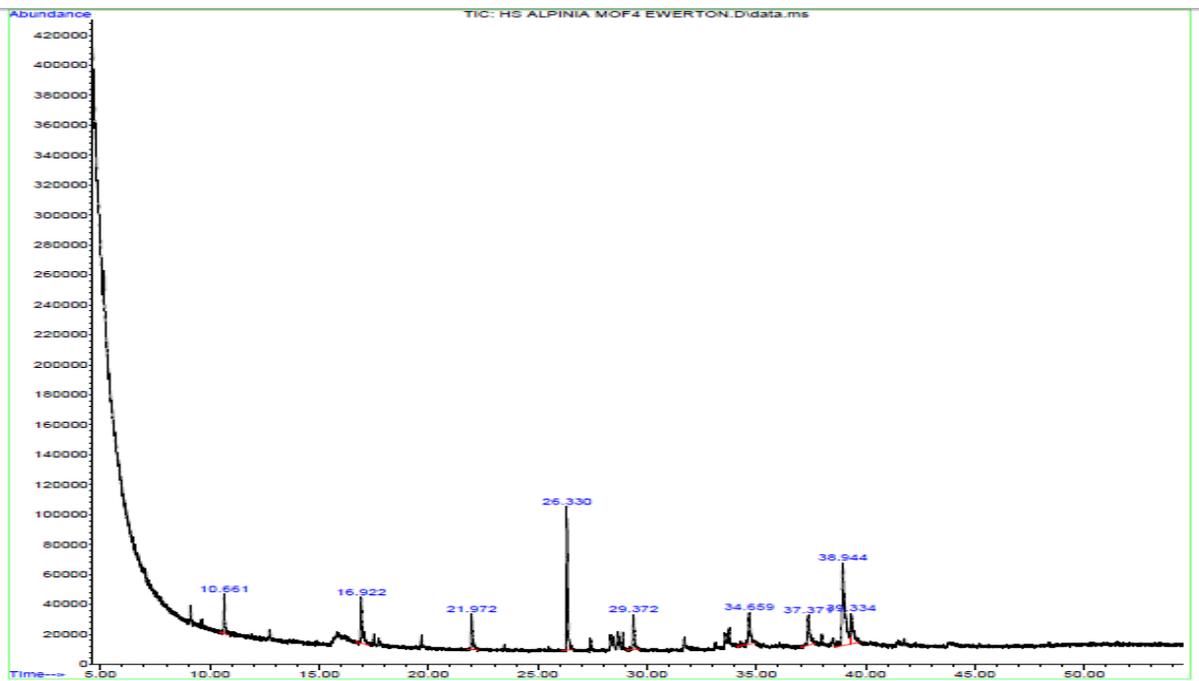
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 28: Cromatograma da MOF M03.



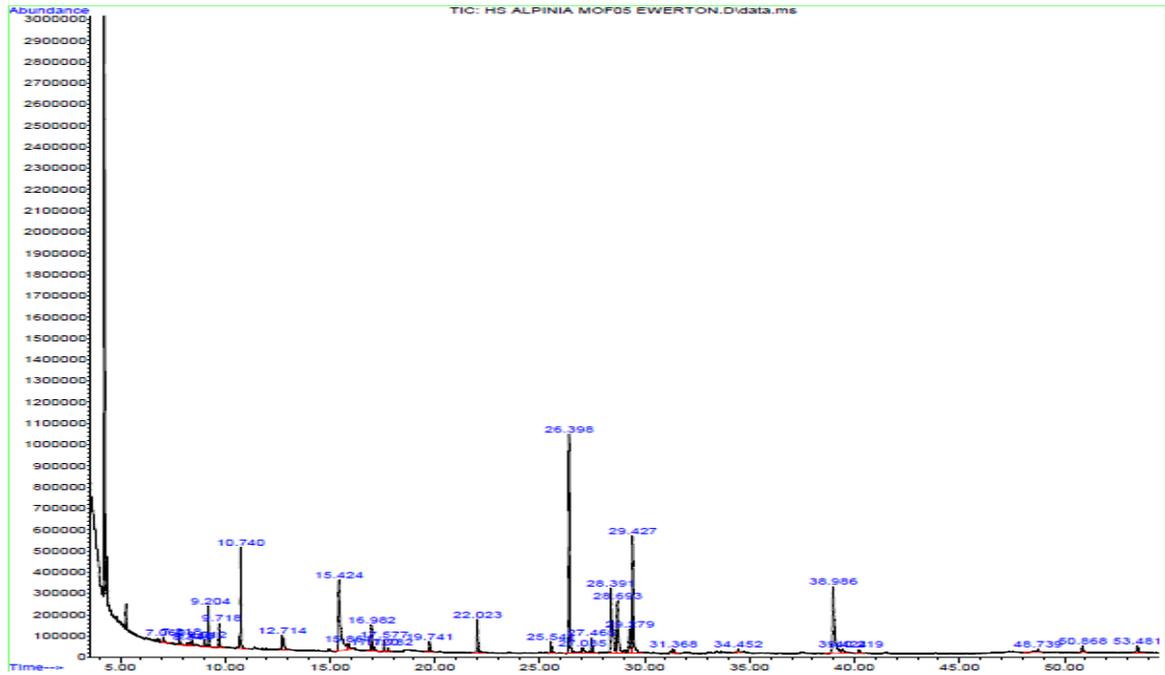
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 29: Cromatograma da MOF M04.



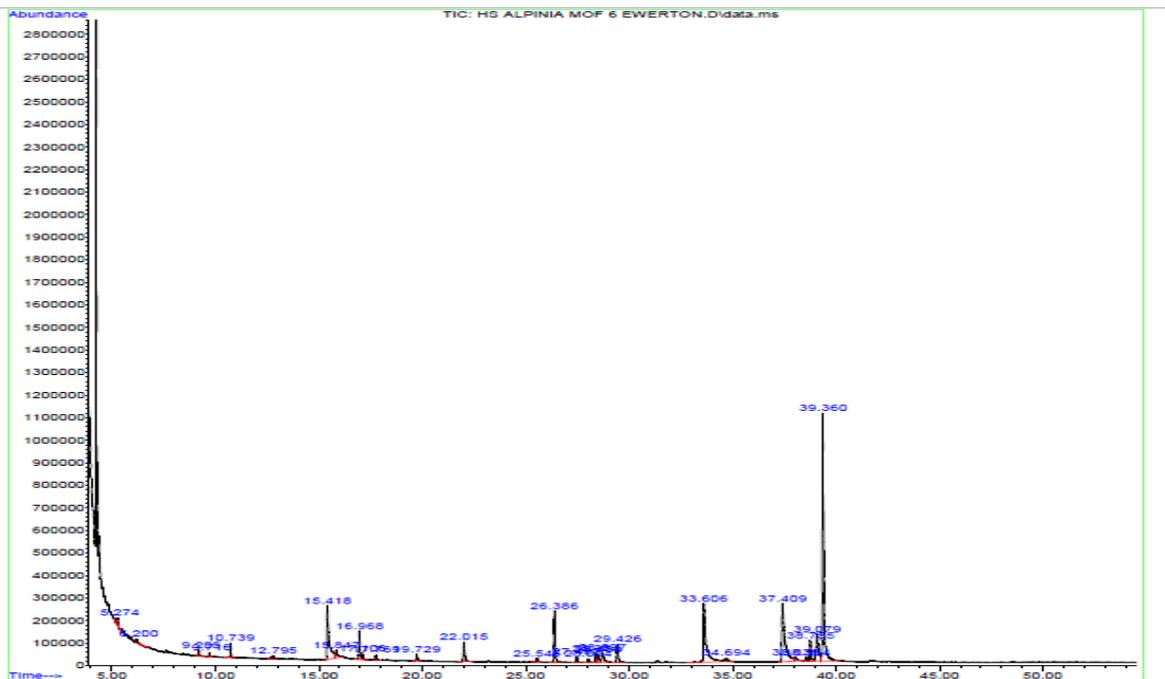
Fonte: Próprio autor.

Figura 30: Cromatograma da MOF M05.



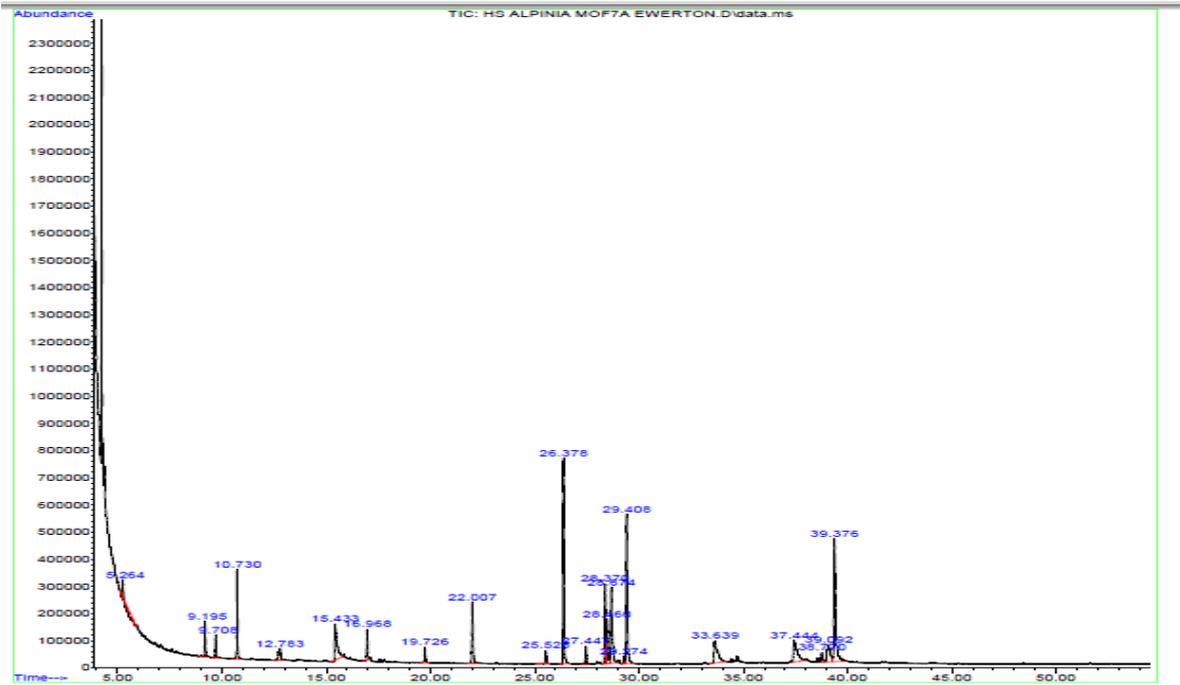
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 31: Cromatograma da MOF M06.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 32: Cromatograma da MOF M07.



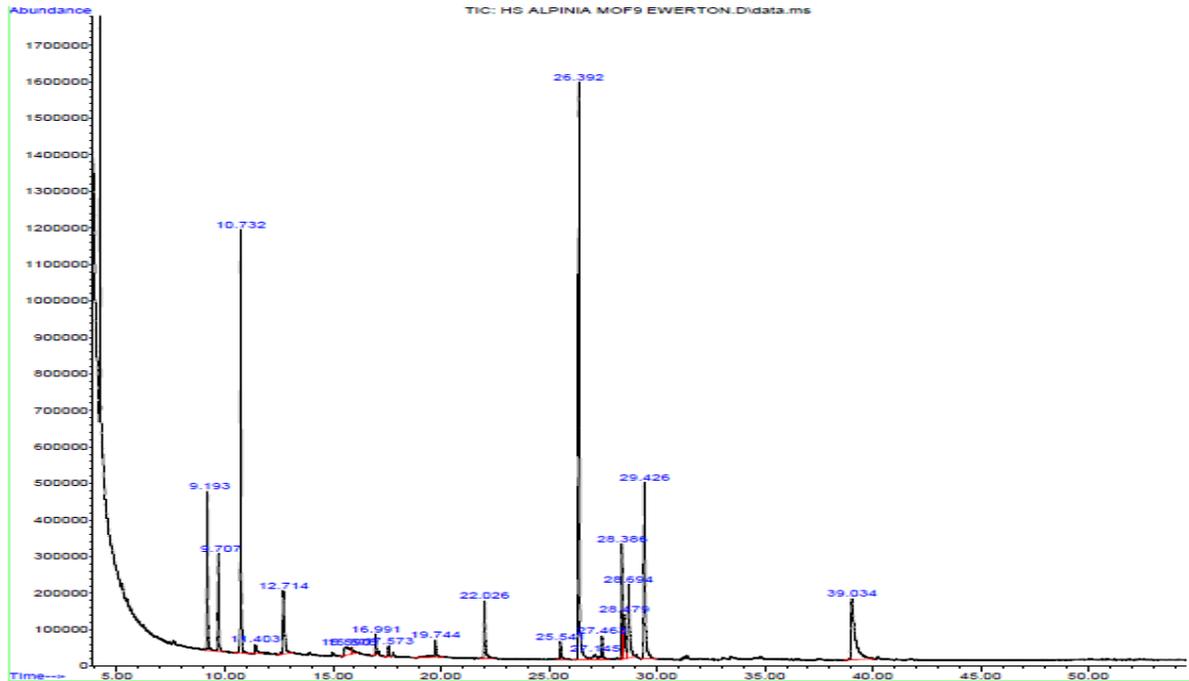
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 33: Cromatograma da MOF M08.



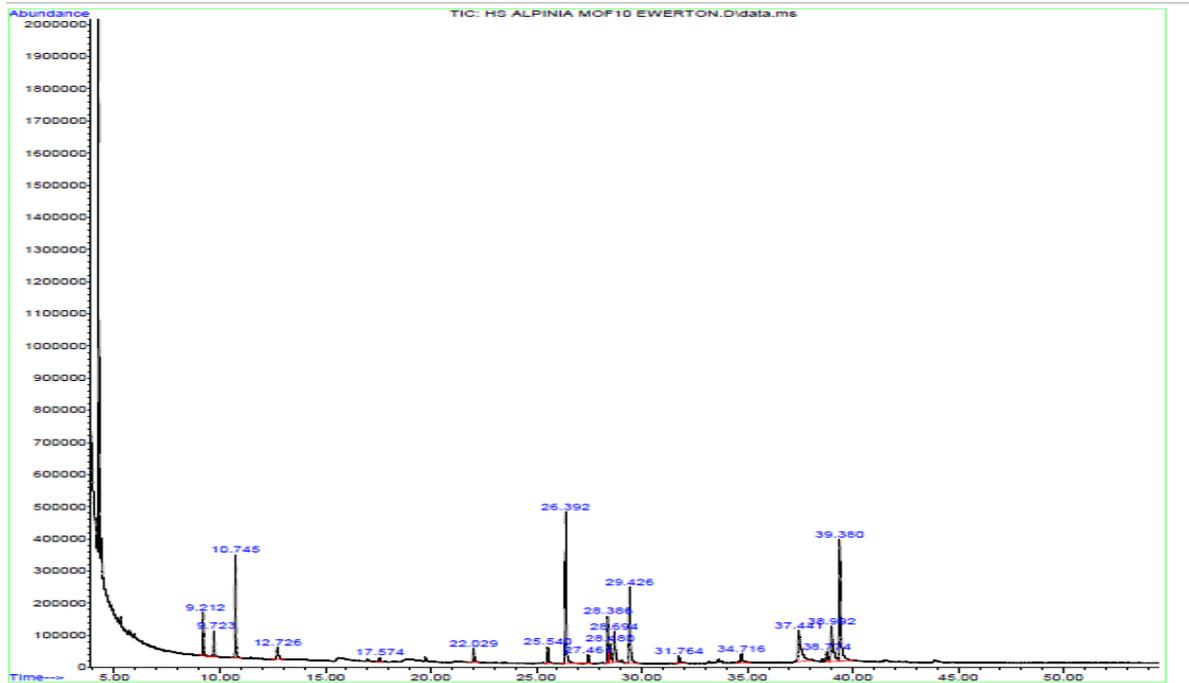
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 34: Cromatograma da MOF M09.

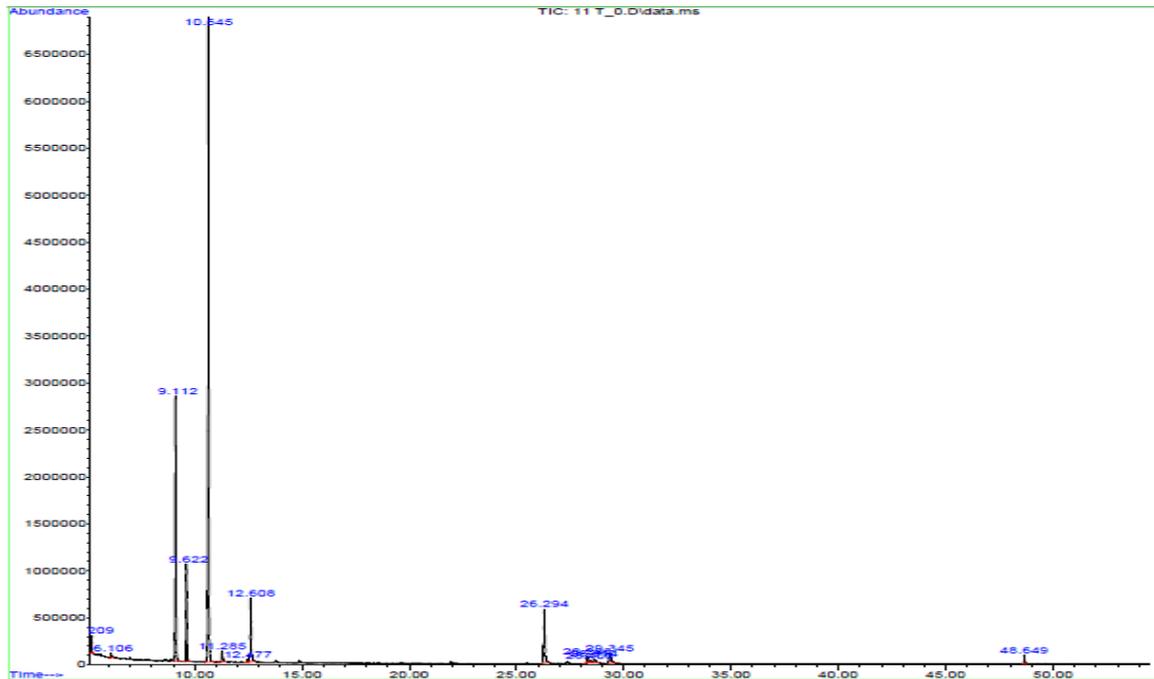


Fonte: Dados da pesquisa.

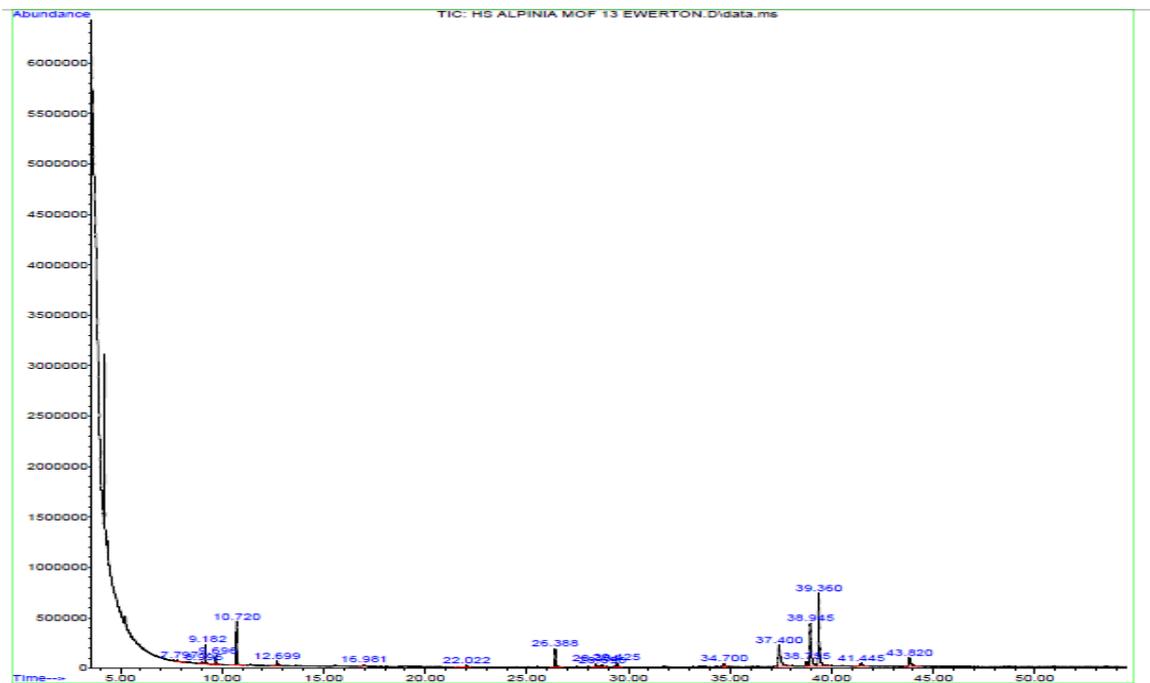
Figura 35: Cromatograma da MOF M10.



Fonte: Dados da pesquisa.

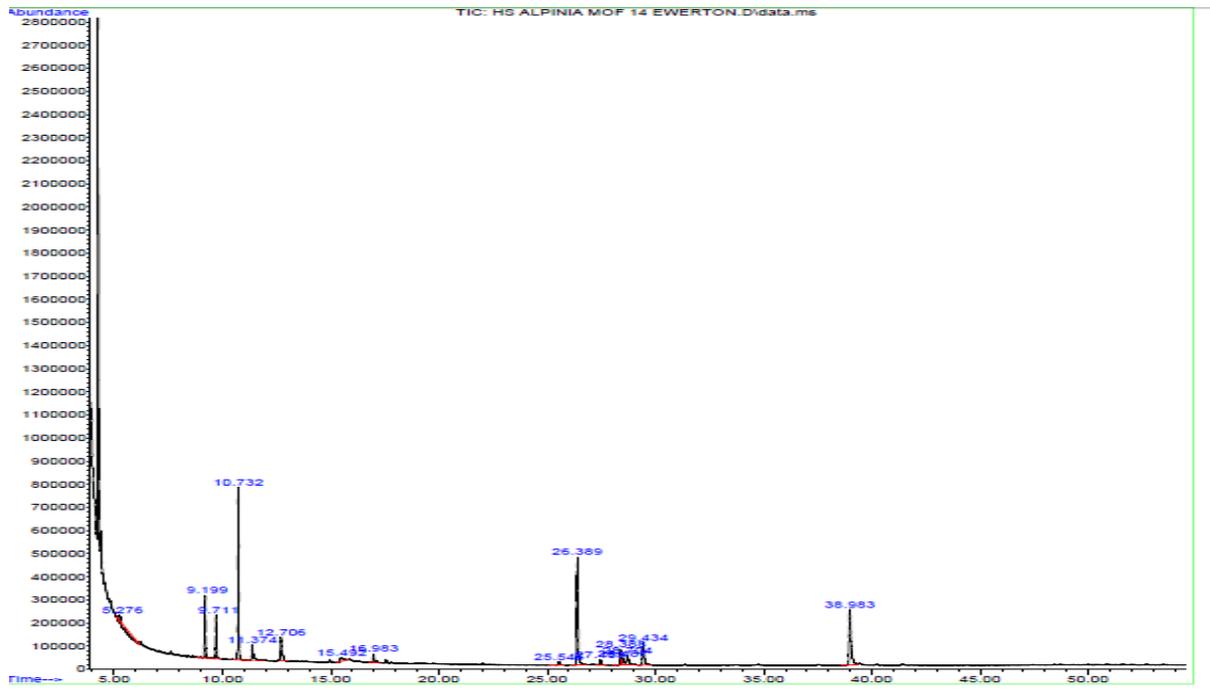
Figura 36: Cromatograma da MOF M11.

Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 37: Cromatograma da MOF M13.

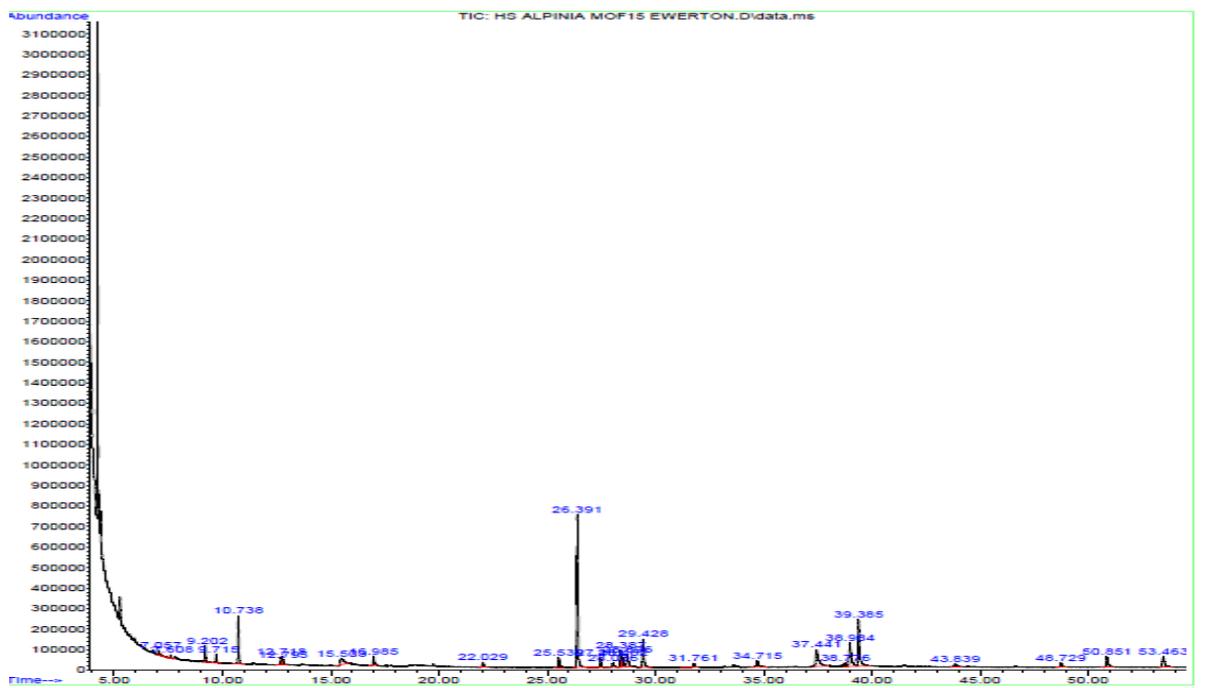
Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 38: Cromatograma da MOF M14.



Fonte: Dados da pesquisa.

Figura 39: Cromatograma da MOF M15.



Fonte: Dados da pesquisa.

