



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

**APLICAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS (MOFs) FUNCIONALIZADAS
COM ÓXIDO DE GRAFENO EM PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS NA ÁGUA**

Recife
2019

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

**APLICAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS (MOFs) FUNCIONALIZADAS
COM ÓXIDO DE GRAFENO EM PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS NA ÁGUA**

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

Área de concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Ana Paula Silveira Paim

Recife
2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

- J37a Jaramillo, Ivon Esther Valenzuela
Aplicação de redes metalorgânicas (MOFs) funcionalizadas com óxido de grafeno em processos de remoção de metais pesados na água / Ivon Esther Valenzuela Jaramillo. – 2019.
96 f.: il. fig., tab.
- Orientadora: Ana Paula Silveira Paim
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências e apêndice.
1. Redes metalorgânicas. 2. Remoção. 3. Metais pesados. 4. Planejamento estatístico. I. Paim, Ana Paula Silveira. (orientadora). II. Título.

543

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-59

IVON ESTHER VALENZUELA JARAMILLO

***APLICAÇÃO DE REDES METALORGÂNICAS (MOFS) FUNCIONALIZADAS
COM ÓXIDO DE GRAFENO EM PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS
PESADOS EM ÁGUA***

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação no
Departamento de Química
Fundamental da Universidade
Federal de Pernambuco, como
requisito parcial para a obtenção do
título de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/07/2019

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. Severino Alves Junior

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof. José Licarion P. Segundo Neto

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Profa. Waleska de Araújo Siqueira Bento

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

*Dedico este trabalho a meus pais e meu irmão
por ser sempre luz na minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente, e acima de tudo, a Deus, por me dar forças, coragem e estímulo para nunca desistir dos meus objetivos.

Á minha base, meus pais, IVAN e DUNIA, pela educação, amor e dedicação, que me proporcionaram ao longo da vida, por sempre acreditarem em mim, e me apoiarem em todas as minhas escolhas, Á meu irmão IVAN ENRIQUE, pela amizade e companheirismo.

A meus familiares e amigos na Colômbia pela motivação e conselhos para viver esta nova experiência.

A professora Dr. ANA PAULA SILVEIRA PAIM, pela orientação, atenção e dedicação prestada para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Professor Dr. SEVERINO ALVES JUNIOR e os colegas do Laboratório de Terras Raras – BSTR, em especial a CECILIA e LEONIS por toda ajuda e incentivo no desenvolvimento de meu trabalho.

A os amigos do laboratório LEA, LOA, LCO, por me fazer sentir em casa.

Ao Departamento de Química Fundamental (DQF - UFPE) pela oportunidade de desenvolver este trabalho; professores, administrativos e funcionários, pela dedicação, atenção e disposição para me ajudar e contribuir no meu crescimento profissional.

A todos os membros do CETENE, ao Laboratório de Química do Estado Sólido, o Departamento de Física da UFPE e a CENTRAL ANALITICA, especialmente a ITHASMYN DOS SANTOS NUNES pela paciência e boa disposição para me ajudar sempre.

A CAPES e ao INCTAA/CNPq/FAPESP, pela disponibilização dos recursos financeiros.

RESUMO

A água é um recurso extremamente importante para o abastecimento público, no entanto, as atividades antrópicas deterioram sua qualidade, gerando contaminação por diferentes metais pesados, tais como bário (Ba), cádmio (Cd) chumbo (Pb), entre outros. Existem muitos processos convencionais para seu tratamento, como microfiltração, troca iônica, precipitação química e flotação, os quais envolvem, um consumo elevado de reagentes e geram produtos secundários tóxicos, se tornando ineficientes para eliminar esse tipo de contaminantes. Neste trabalho foi feita a síntese em condições solvotermiais de redes metal orgânicas (MOF) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ e *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF-8) funcionalizadas com óxido de grafeno (GO): HKUST-1@GO e ZIF8@GO, respectivamente. Os materiais porosos e de boa estabilidade obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia RAMAN, análise termogravimétrica (TGA), difração de raios X de pó, espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e foram aplicados como adsorventes de Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções aquosas. Os teores de metais foram determinados usando espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Inicialmente, foi feito um planejamento fatorial 2^3 , com duplicata no ponto central a fim de estudar o efeito da variação do pH na solução do metal, a concentração inicial dos íons metálicos e o tempo de agitação na porcentagem de remoção (% R_{em}). A modelagem estatística do estudo mostrou que o processo é diretamente dependente das variações do pH e da concentração do metal, e indiretamente dependente do tempo de reação na maioria dos casos. As porcentagens obtidas foram 93,2% R_{em} de Pb^{2+} , 79,4% R_{em} de Cd^{2+} e 54,3 % R_{em} de Ba^{2+} para HKUST-1@GO e 96,4% R_{em} de Pb^{2+} , 85,6% R_{em} de Cd^{2+} y 71,1% R_{em} de Ba^{2+} para ZIF8@GO. Os resultados sugerem que HKUST-1@GO e ZIF8@GO podem ser aplicados como adsorventes promissores para a remoção de íons Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} em um ambiente aquoso.

Palavras-chave: Redes metalorgânicas. Remoção. Metais pesados. ICP OES. Planejamento estatístico.

ABSTRACT

Water is an extremely important resource for public supply, however, anthropogenic activities deteriorate its quality, causing contamination by different heavy metals, such as barium (Ba), cadmium (Cd), lead (Pb), among others. There are many conventional processes for its treatment, such as microfiltration, ion exchange, chemical precipitation and flotation, which involve a high consumption of reagents and generate toxic products secondary, becoming inefficient to eliminate this type of contaminants. In this work the synthesis was done under solvothermal conditions of Metal-Organic Frameworks (MOF) $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-8) functionalized with graphene oxide (GO): HKUST-1@GO and ZIF8@GO, respectively. The porous materials of good stability were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy, thermogravimetric analysis (TGA), powder X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM) and were applied as adsorbents of Ba^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} in aqueous solutions. The metal contents were determined using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP OES). Initially, a factorial design 2^3 was made, with a duplicate at the central point in order to study the effect of the pH variation on the metal solution, the initial concentration of the metal ions and the stirring time on the percentage of removal ($\% R_{\text{em}}$). The statistical modeling of the study showed that the process is directly dependent on variations in pH and metal concentration, and indirectly dependent on reaction time in most cases. The percentages obtained were 93% R_{em} of Pb^{2+} , 79% R_{em} of Cd^{2+} and 54% R_{em} of Ba^{2+} to HKUST-1@GO and 96% R_{em} of Pb^{2+} , 85% R_{em} of Cd^{2+} and 71% R_{em} of Ba^{2+} to ZIF8@GO. The results suggest that HKUST-1@GO and ZIF8@GO can be applied as promising adsorbents for the removal of Ba^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} ions in an aqueous environment.

Keywords: Metalorganic Frameworks. Removal. Heavy metals. ICP OES. Design of experiments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 –	Fontes antropogênicas dos metais pesados bário, cádmio e chumbo	18
Figura 1 –	Representação simplificada da estrutura de um MOF.....	21
Figura 2 –	Estrutura tridimensional do MOF-5.....	21
Figura 3 –	Estrutura tridimensional do MOF HKUST-1.....	22
Figura 4 –	Métodos de síntese para obter redes metalorgânicas.....	24
Figura 5 –	Obtenção e estrutura do MOF HKUST-1.....	26
Figura 6 –	Obtenção e estrutura do MOF ZIF-8.....	28
Figura 7 –	Unidade básica da rede ZIF-8.....	28
Figura 8 –	Compostos usados comumente para funcionalizar os MOFs.....	30
Figura 9 –	Esquema ilustrativo das aplicações dos MOFs.....	31
Figura 10 –	Esquema de um ICP OES.....	34
Figura 11 –	Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	43
Figura 12 –	Curva padrão do Cadmio.....	44
Figura 13 –	Curva padrão do Chumbo.....	44
Figura 14 –	Curva padrão do Bário.....	45
Figura 15 –	Espectro Raman de óxido de grafeno.....	48
Figura 16 –	Espectros Raman dos MOFS@GO obtidos.....	50
Figura 17 –	Difratograma de raios X do óxido de grafeno.....	50
Figura 18 –	Padrões DRX do MOF HKUST-1@GO.....	51
Figura 19 –	Padrões DRX do MOF ZIF-8@GO.....	52
Figura 20 –	Espectro FTIR do óxido de Grafeno.....	53
Figura 21 –	Espectro FTIR do HKUST-1 e HKUST-1@GO.....	54
Figura 22 –	Espectro FTIR do ZIF-8 e ZIF-8@GO.....	55
Figura 23 –	a) Microscopias das lâminas de óxido de grafeno, escalas de 1 μm ; b) Microscopias dos cristais de HKUST-1 e HKUST-1@GO, escalas de 10 e 5 μm c) Microscopias dos cristais de ZIF-8 e ZIF-8@GO, escalas de 2 e 1 μm	56

Figura 24 –	Curvas termogravimétricas do GO, a) HKUST-1 e b) ZIF-8.....	57
Figura 25 –	Espectros de absorção Uv-VIS a) HKUST-1@GO e b) ZIF-8@GO.....	59
Figura 26 –	Ponto da carga zero do HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.....	60
Figura 27 –	Influência da dose de HKUST-1@GO no processo de remoção do metal.....	61
Figura 28 –	Influência da dose de ZIF-8@GO no processo de remoção do metal.....	61
Figura 29 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando HKUST-1@GO.....	66
Figura 30 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando ZIF-8@GO.....	67
Figura 31 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio usando HKUST-1@GO.....	69
Figura 32 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio usando ZIF-8@GO.....	70
Figura 33 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de chumbo usando HKUST-1@GO.....	72
Figura 34 –	Diagrama de Pareto para o processo de remoção de chumbo usando ZIF-8@GO.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros operacionais utilizados nas determinações multielementares por ICP OES.....	43
Tabela 2 –	Parâmetros utilizados no planejamento estatístico para o estudo da adsorção de metais nos MOFs HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.....	46
Tabela 3 –	Matriz codificada para o planejamento fatorial 2 ³	46
Tabela 4 –	Dados das bandas do espectro Raman da folha de grafeno oxidado.....	49
Tabela 5 –	Porcentagem de remoção dos metais Ba, Cd e Pb usando HKUST-1@GO, para cada ensaio do planejamento fatorial.....	62
Tabela 6 –	Porcentagem de remoção dos metais Ba, Cd e Pb usando ZIF-8@GO, para cada ensaio do planejamento fatorial.....	63
Tabela 7 –	Parâmetros estimados para remoção de Bário usando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.....	65
Tabela 8 –	Parâmetros estimados para a remoção de cádmio usando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.....	68
Tabela 9 –	Parâmetros estimados para a remoção de chumbo utilizando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.....	71
Tabela 10 –	ANOVA, percentual removido de Bário usando HKUST-1@GO.....	94
Tabela 11 –	ANOVA, percentual removido de Bário usando ZIF-8@GO	95
Tabela 12 –	ANOVA, percentual removido de cádmio usando HKUST-1@GO.....	95
Tabela 13 –	ANOVA, percentual removido de cádmio usando ZIF-8@GO.....	95
Tabela 14 –	ANOVA, percentual removido de chumbo usando HKUST-1@GO.....	96
Tabela 15 –	ANOVA, percentual removido de chumbo usando ZIF-8@GO.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BDC	Ácido 1,4-benzenodicarboxilato
BTC	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
DMF	N, N'-Dimetilformamida
DEF	N, N'-Dietilformamida
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GO	Óxido de Grafeno
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente)
IRMOF	Isorecticular Metal-Organic Framework
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
KBr	Brometo de potássio
MeOH	Metanol
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOF	Metal-Organic Framework
PBUs	Primary Building Units
TGA	Análise Termogravimétrica
ZIF	Zeolitic Imidazole Framework

SUMARIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEORICA	17
2.1	Metais	17
2.2	Metais pesados	17
2.2.1	Bário	18
2.2.2	Cádmio	19
2.2.3	Chumbo	19
2.3	Metal Organic Framework (MOF)	20
2.3.1	Síntese, estrutura e propriedades	23
2.3.1.1	<i>Rede Metalorgânica HKUST-1(Hong Kong Univesity of Scince and Technology).....</i>	<i>26</i>
2.3.1.2	<i>Rede Metalorgânica Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8 (Zeolitic Imidazol Framework)</i>	<i>27</i>
2.3.2	Funcionalização dos MOFs	29
2.3.3	Aplicações dos MOF	31
2.4	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	33
2.5	Planejamento Experimental	35
2.5.1	Planejamento fatorial	35
3	OBJETIVOS	37
3.1	Objetivo geral	37
3.2	Objetivos específicos	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1	Materiais	38
4.2	Obtenção do óxido de grafeno	38
4.3	Síntese do HKUST-1@GO.....	39

4.4	Síntese do ZIF-8@GO	39
4.5	Caracterização dos MOFs	40
4.5.1	Espectroscopia RAMAN	40
4.5.2	Difração de raios X de pó.....	40
4.5.3	Microscopia eletrônica de varredura	40
4.5.4	Espectroscopia de absorção no infravermelho	41
4.5.5	Análise termogravimétrica	41
4.5.6	Espectroscopia Uv-vis.....	41
4.6	Determinação do ponto de carga zero do material	42
4.7	Preparação da solução sintética do metal	42
4.8	Ensaio da remoção do metal.....	42
4.9	Determinação da concentração dos metais por ICP OES	43
4.9.1	Curva padrão.....	44
4.10	Planejamento experimental fatorial 2³.....	45
4.11	Modelagem e análise estatística.....	47
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1	Caracterização estrutural e morfológica.....	48
5.1.1	Espectroscopia RAMAN.....	48
5.1.2	Difração de raios x.....	50
5.1.3	Espectroscopia FTIR.....	53
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	55
5.1.5	Análise termogravimétrica.....	57
5.1.6	Espectroscopia UV- Vis.....	58
5.1.7	Ponto de carga zero.....	59
5.2	Metodologia de superfície de resposta.....	60
5.2.1	Testes univariados.....	60
5.2.2	Planejamento experimental fatorial 2 ³	62
5.2.3	Análise de regressão.....	64
5.2.3.1	Bário.....	65

5.2.3.2	<i>Cadmio</i>	68
5.2.3.3	<i>Chumbo</i>	71
6	CONCLUSÕES	75
7	PERSPECTIVAS	76
	REFERÊNCIAS	77
	APÊNDICE A – TABELA ANOVA.....	94

1 INTRODUÇÃO

Antigamente, os resíduos das indústrias eram liberados de forma direta no ar, na água e no solo, pois pensava-se que seus efeitos tóxicos iam diminuir no meio ambiente, pensamento que se conhece como “a solução a contaminação é a diluição” (COHEN, 1995, ALBANIS, 1998; AZEVEDO, 2000;).

Tempos depois na década de 1970, a comunidade científica percebe que muitas ações dos seres humanos tinham um impacto muito grande no entorno e decidiu implementar o conceito de desenvolvimento sustentável, onde se combina a sociedade, a economia e o meio ambiente com o objetivo de reduzir e controlar a contaminação gerada e procurar alternativas aos processos com tecnologias menos contaminantes para o ecossistema, introduzindo o conceito de Química verde.

Existem muitos tratamentos físico-químicos convencionais para a eliminação de metais pesados na água tais como, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção, cloração, etc. Esses tratamentos são realizados pelos órgãos responsáveis pelo sistema de abastecimento de água para consumo humano dos estados brasileiros, tornando-se de certo modo, insuficientes para eliminar diversos poluentes tóxicos. No entanto, estes poluentes tóxicos presentes na água, constituem um fator de risco para a população em geral, sendo por isso um problema de saúde pública (ARGO, 1972; CHATTERJEE, 2019)

A exposição crônica do homem a estes compostos pode contribuir para um aumento de incidência de doenças degenerativas ou mesmo oncológicas. No que concerne à água distribuída na rede pública, tem sido detectada a presença de compostos do tipo antimônio, arsênio, bário, cádmio, chumbo, cianeto, mercúrio, nitratos, triclorobenzeno, diclorometano; agrotóxicos como atrazina, DDT, trifluralina, endrin e simazina; e desinfetantes como cloro, alumínio ou amônia mesmo depois do seu tratamento preliminar (BEHERRA et al., 2014; HUGHES et al., 2013; RACKE et al., 1997; SOUSA et al., 2018).

Diante da problemática exposta, evidencia-se a necessidade de encontrar outros materiais e metodologias que venham diminuir ou eliminar a presença de metais pesados na água. As redes metal orgânicas, também conhecidas como MOFs (do inglês, Metal Organic Frameworks) são materiais híbridos porosos que unem metais com moléculas orgânicas (ligantes) para formar uma estrutura 2D ou 3D (LAMBERTI, 2016; REINSCH, 2016; WANDERLEY et al., 2011).

O interesse científico e tecnológico pelas MOFs tem aumentado devido à suas propriedades tais como grande área superficial, porosidade ajustável funcionalidade orgânica e alta estabilidade térmica (JHUNG, 2015; WANG et al., 2016). Os estudos iniciais sobre estes materiais foram impulsionados principalmente, devido a sua aplicação como materiais para a captura, purificação, separação e armazenamento de gases (CH_4 , H_2 e CO_2). No entanto, várias outras aplicações foram propostas tais como catálise, sensores, carreadores de nanomateriais, liberação controlada de drogas, dispositivos ópticos e eletrônicos e etc. (ABNEY e LIN, 2009; BÉTARD e FISCHER, 2012; HORCAJADA et al., 2009; HOSKINS et al., 1989; KUMAR et al., 2015; LI et al., 2012; STAVILA et al., 2014; LI et al, 2017; HUANG, 2017).

Além da elevada área superficial, as redes metalorgânicas oferecem vantagens significativas devido à possibilidade de alteração das unidades orgânicas, visando fornecer materiais para aplicações específicas. As diferentes combinações entre o metal e o ligante geram estruturas com uma enorme flexibilidade, variedade do tamanho de poro, forma e muitas possibilidades de funcionalização (DHAKSHINAMOORTHY e GARCIA, 2014; DONG et al., 2016).

O presente trabalho apresenta um enfoque inovador no processo de remoção dos metais pesados bário, cádmio e chumbo utilizando compostos constituídos por redes metalorgânicas funcionalizadas com óxido de grafeno. Para conhecer a condição que resultasse em maior porcentagem de remoção de cada metal, foi feito um planejamento estatístico para cada metal, onde foi avaliado o efeito de fatores importantes tais como o pH, o tempo de agitação e a concentração inicial dos íons metálicos em soluções aquosas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Metais

Fortes ligações químicas entre seus átomos, boa condutividade elétrica, elevada dureza, brilho característico, altos pontos de fusão e ebulição são algumas das propriedades que descrevem os metais, os quais compreendem a maior parte da tabela periódica dos elementos. Uma característica essencial dos metais é que seus sais em solução geralmente formam íons de carga positiva os conhecidos, cátions, esse comportamento químico determina sua forma na natureza, apresentando-se normalmente como óxidos (ligados ao oxigênio), sulfetos (ligados ao enxofre) e sulfossais (ligados a um ânion puro como o enxofre e um ânion semimetálico como arsênio, antimônio ou o bismuto) (SANTANA, 2007). Os elementos metálicos, por estarem presentes em ecossistemas aquáticos e terrestres em concentração muito baixa, são chamados de oligoelementos, alguns são nutrientes essenciais para plantas e animais, no entanto, a forma em que eles estão presentes no meio ambiente pode contribuir na contaminação destes ecossistemas.

2.2 Metais Pesados

Os metais pesados são aqueles que por sua alta densidade e toxicidade apresentam um alto impacto ambiental devido a altas concentrações geradas por desequilíbrios naturais ou introdução antropogênica, gerando riscos para os seres vivos por sua mobilidade no meio, especiação química, não-biodegradabilidade e sua tendência de bioacumulação (HAWKES, 1997; NAGAJYOTI, 2010).

A maioria das indústrias utilizam metais pesados em muitos processos fazendo com que metais pesados potencialmente tóxicos e em grandes concentrações sejam emitidos na atmosfera e vertidos nos ambientes aquáticos e terrestres (BAIRD, 2002; TCHOUNWOU et al., 2012). O Quadro 1 descreve as fontes antropogênicas dos metais pesados de interesse neste estudo.

Quadro 1. Fontes antropogênicas dos metais pesados bário, cádmio e chumbo.

Metal	Fonte antropogênica
Bário	<i>Indústria de petróleo e gás, indústria seringueira, fabricação de vidros; tintas e pigmentos, indústria papelaria, entre outros.</i>
Cádmio	<i>Fabricação de baterias, indústria alimentaria, produção de fertilizantes fosfatados artificiais, estabilizador de termoplásticos, fabricação de “controles” de reatores nucleares, entre outros</i>
Chumbo	<i>Fabricação de acumuladores, indústria da construção civil, fabricação de vidros e cerâmicas, inseticidas para a proteção dos cultivos , revestimentos de cabos elétricos, entre outros.</i>

Fonte: Santana (2007)

Os metais desempenham um papel fundamental no desenvolvimento das sociedades e o problema surge quando o seu uso industrial prolifera e acaba afetando a saúde dos indivíduos. A exposição a metais pesados em certas circunstâncias, além de causar problemas ambientais sérios, é a causa da degradação e morte da vegetação, rios, animais e até danos diretos aos seres humanos. O crescimento da população e a rápida industrialização causaram sérios problemas de poluição e deterioração do meio ambiente, especialmente nos países em desenvolvimento, portanto a remoção e recuperação de íons de metais pesados das águas residuais tem sido uma grande preocupação na maioria dos ramos industriais. (DURUIBE et al., 2007; FERNER., 2001)

2.2.1 Bário

O Bário, elemento químico de número atômico 56 e representando pelo símbolo Ba, pertence ao grupo 2 da tabela periódica, sendo um metal alcalino terroso tóxico e, de coloração prateada. Na natureza não é encontrado em sua forma pura, pois é facilmente oxidado em contato com o ar. Entre as aplicações se destacam seu uso como pigmento branco em pinturas, na fabricação de vidros, como substância de contraste em exames por raios X, etc. A barita (hidróxido de bário) é usada em fluidos para perfuração de poços de petróleo e

na fabricação de borracha, o sulfato de bário é usado como fluido para perfuração de poços de petróleo e gás; o clorato e o nitrato de bário são usados na produção de chamas verdes em foguetes pirotécnicos para produzir cores e em sua forma pura é usado na remoção de oxigênio em válvulas eletrônicas. A acumulação no organismo pode causar náuseas, vômitos, diarreia, dor abdominal; tremores, fibrilação muscular, hipertonia dos músculos, crises convulsivas e coma. (CHOW, 1978; HELLER e PÁDUA, 2005; SAVAZZI, 2009).

2.2.2 Cádmio

Elemento químico representado pelo símbolo Cd, de número atômico 29, metal altamente tóxico, insolúvel pode se acumular nas gramíneas, em aves, gado, cavalos e no organismo humano. O cádmio é um metal de transição, pertencendo ao grupo 12 da tabela periódica, de cor azul claro, entre suas propriedades estão maleabilidade, ductilidade e maciez. Geralmente é usado na indústria de eletrônicos, cimento e fertilizantes fosfatados, empregado em eletrodeposição e em vários tipos de soldas, adicionado ao cobre em pequenas quantidades, aumenta a dureza e resistência ao desgaste, mas reduz a condutividade elétrica. Também é usado na fabricação de pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fabricação de semicondutores, células solares entre outros. O solo e a água são fontes de contaminação consideráveis. Dependendo da poluição do local as concentrações de cádmio variam, afetando plantas, animais e seres humanos. É considerado um dos poluentes mais importantes e foi incluso na lista das substâncias mais perigosas do planeta segundo a *International Register of Potentially Toxic Chemical of United Nations Environment Program* (IRPTC) (FERGUSON, 1990; FERNANDES e MAINER, 2014; TAVARES, 1992).

2.2.3 Chumbo

De número atômico 82, e símbolo Pb, elemento do 6º período da tabela periódica, o chumbo é um metal tóxico, pesado e maleável, condutor de calor e eletricidade, tem coloração branco-azulada e em contato com ar torna-se acinzentado. Na sua forma elementar raramente é encontrado na natureza. (ROCHA, 1973)

O chumbo é denominado o sexto metal de maior utilidade industrial, tendo sido empregado em cosméticos, pigmentos, especialmente batons e tinturas de cabelo, produção de soldas, como aditivo em combustíveis, na composição de ligas metálicas, na fabricação de lâminas de alta flexibilidade e resistência, em diversos equipamentos e utensílios, em indústrias e na construção civil. Os compostos organoplúmbicos são utilizados na fabricação de espumas de poliuretano, em agentes biocidas contra as bactérias gram-positivas, na proteção da madeira contra o ataque das brocas e fungos marinhos, nos preservadores para o algodão, contra a decomposição do mofo, na maioria de inseticidas, nos lubrificantes e inibidores da corrosão do aço. Danos causados por chumbo dependem da quantidade e frequência de exposição ao contaminante. Poeira, água e gases contaminados com chumbo danificam o cérebro, os rins, o fígado e outros órgãos dos seres vivos (BRITO FILHO, 1983; CAPITANI, 2009; LARINI, 1997; ROCHA, 1973).

2.3 Metal Organic Framework (MOF)

As redes metalorgânicas, do inglês, *metal organic framework* (MOFs) são redes constituídas por unidades metálicas (íons de metais ou cluster metálicos) e ligantes orgânicos multifuncionais que formam materiais cristalinos porosos com estruturas de uma, duas ou três dimensões através de ligações de coordenação, Figura 1. Os ligantes orgânicos podem ser ácidos carboxílicos aromáticos bivalentes ou trivalentes contendo grupos O-doadores e N-doadores (TANG et al, 2008).

A União Internacional de Química pura e Aplicada (do inglês, International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) define uma rede de coordenação como um polímero de coordenação 2D ou 3D, ou ainda 1D, desde que este apresente ligações cruzadas entre duas ou mais cadeias individuais, rotações ou ligações espirais.

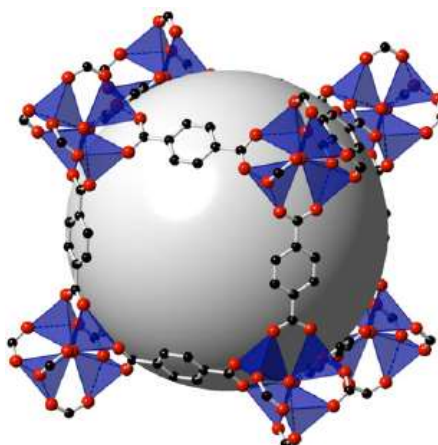
Figura 1. Representação simplificada da estrutura de um MOF.



Fonte: Oliveira (2014)

Em 1989, HOSKINS e ROBSON fizeram o primeiro estudo de redes poliméricas formadas por segmentos tridimensionais com unidades de conexão, descrevendo os MOFs como materiais sólidos cristalinos porosos com um grande potencial de aplicações. Na década de 1994, FUJITA e colaboradores, reportaram seu trabalho descrevendo a aplicação dos compostos metal-orgânicos na catálise na reação de cianossililação de aldeídos. Depois em 1998, YAGHI, LI e seu grupo de pesquisa demonstraram que o desenho da estrutura ou rede de um MOF pode ser realizada a partir de blocos moleculares, os quais devem ser bem definidos e rígidos, mantendo assim a integridade da estrutura ao longo de todo o processo de síntese e obtiveram a MOF-5, Figura 2.

Figura 2. Estrutura tridimensional do MOF-5

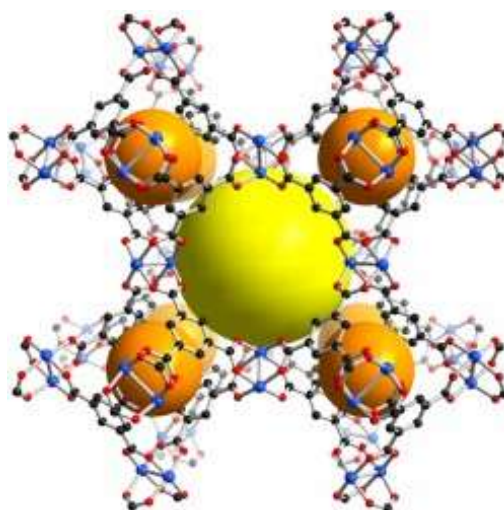


Fonte: Rosa (2010)

A MOF-5 baseia-se na estrutura do cluster de zinco (Zn_4O) presente no acetato de zinco anidro ligada com unidades de ácido 1,4-benzenodicarboxílico (1,4-BDC) até obter uma rede cúbica 3D de elevada porosidade e área superficial de $3800\text{m}^2/\text{g}$ que manteve suas propriedades estruturais mesmo sendo dessolvatada e aquecida a 300°C

Desde este ponto surge a necessidade de buscar novos materiais. Em 1999 foi sintetizada a rede HKUST-1 por CHUI em 1999, Figura 3. A rede HKUST-1 é composto de 1,3,5 benzenodicarboxilato (BTC), ligantes que coordenam os íons cobre em uma rede cúbica bem definida apresentando uma área de superfície de $2.100\text{ m}^2/\text{g}$.

Figura 3. Estrutura tridimensional do MOF HKUST-1.



Fonte: Boehle (2013)

Muitos institutos e pesquisadores como o Instituto de materiais Lavoisier se dedicaram ao estudo, síntese de outros compostos metalorgânicos como o MIL-53, composto de nós de escândio e oxigênio com ácido 1,4-benzodicarboxílico. Hoje em dia se conhecem estudos de MOFs tais como IRMOF-10(LIU et al., 2018), IRMOF-1(BELLAROSA 2012), ZIF-8(LALITHA, 2018), UiO-66 (GE et al., 2019), NOTT-112(FRANZ, 20016) entre outros. Pesquisas que envolvem estes compostos vêm crescendo nos últimos anos; muitas publicações são registradas nos meios acadêmico e industrial, devido a

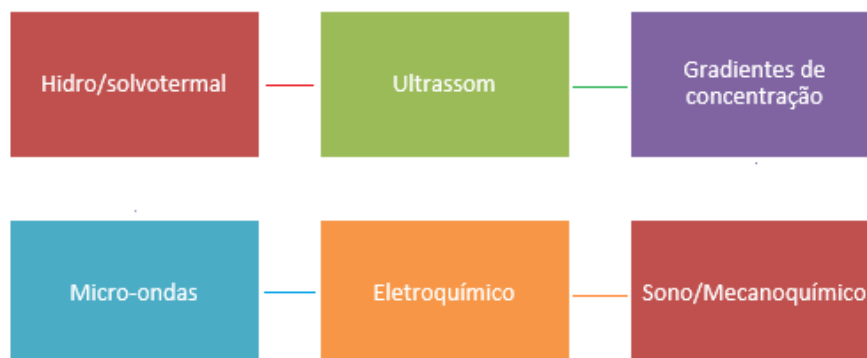
sua versatilidade química, suas propriedades físico-químicas e aplicações além de estudos de modelagem molecular.

2.3.1 Síntese, estrutura e propriedades

As estruturas das redes metalorgânicas são obtidas por síntese reticular, formando “unidades de construção primárias” (do inglês, Primary Building Units PBUs) por meio de ligações fortes entre as unidades inorgânicas (ácido de Lewis) que são sais metálicos solúveis (nitratos, sulfatos e acetatos) e fontes orgânicas (base de Lewis), ácidos mono, di, tri ou tetracarboxílicos como derivados piridínicos, imidazólicos, etc, resultando em arranjos supramoleculares 1D, 2D e 3D (BISWAL et al., 2017; CANTU et al., 2014). Para definir a estrutura e propriedades dos MOFs é importante escolher o método de síntese e alguns parâmetros tais como, as características do ligante orgânico, por exemplo, seu comprimento ou os ângulos de ligação ou a sua quiralidade, a disponibilidade do íon metálico para adotar a geometria desejada ou sua influência na estrutura final do MOF. As condições que envolvem pH, temperatura, concentração, tempo reacional, etc. Também devem ser selecionadas, pois uma variação nas condições de síntese pode alterar a dimensão da unidade primária e das interações intermoleculares (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo e π - π) as quais definem o empacotamento cristalino da rede (ZHU e XU, 2014; TONG et al., 2013; GUO, 2010).

Diferentes métodos sintéticos para obter as redes metalorgânicas de estudo têm sido reportados, Figura 4. Geralmente a síntese é realizada através da mistura da fonte metálica e o ligante orgânico (contendo ou não ligantes auxiliares), com métodos convencionais solvotermiais e não solvotermiais.

Figura 4. Métodos de síntese para obter redes metalorgânicas.



Fonte: O autor (2019)

Na técnica hidro/solvotermal convencional, onde os precursores são tipicamente dissolvidos em solventes polares, até formar soluções diluídas que são mantidas em reatores de Teflon® revestidos com capa metálica ou tubos de vidro. Os reatores/tubos são submetidos a aquecimento sob pressão autogerada com temperaturas acima da temperatura de ebulição do solvente. As condições de reação em alta temperatura eliminam as restrições de solubilidade dos reagentes. Trata-se de uma técnica muito rápida e que permite viabilizar estruturas que são difíceis de obter a temperatura ambiente tendo como desvantagem o tempo de síntese o qual pode ser horas, dias até semanas (CLEGG, 2006; RAO et al., 2008; ZUBIETA, 2003).

O aquecimento por radiação micro-ondas tem sido amplamente utilizado como uma opção para aumentar a velocidade das reações e permite a obtenção de MOFs, com seletividade de fase, controle de estrutura, distribuição e tamanho da partícula, tendo o controle de parâmetros tais como potência, temperatura, pressão e agitação (STOCK, 2012; LEE, 2013). NI e MASEL em 2006 utilizaram a técnica de micro-ondas para sintetizar as redes metalorgânicas IRMOF-1, IRMOF-2 e IRMOF-3, neste caso foi sintetizado o CuBTC variando a temperatura e os tempos de reação, e obtiveram um material com maior área superficial do que o obtido pelo processo solvotermal.

Outra técnica utilizada é a sonoquímica a qual permite reduzir o tempo de síntese, induzir o aumento na taxa de nucleação e viabilizar a diminuição e

uniformização do tamanho das partículas, em relação à técnica solvotermal convencional. É uma técnica nova que precisa ser otimizada. O MOF-5 foi sintetizado pelo método sonoquímico, utilizando 1-metil-2-pirrolidinona onde foram obtidos cristais com um tamanho entre 5 - 25 μm em apenas 30 minutos, com propriedades semelhantes com os outros métodos de síntese (AZAD et al., 2016; KHAN e JHUNG, 2015)

Obter redes metalorgânicas via eletroquímica consiste em empregar eletrodos ativos, os íons metálicos são fornecidos continuamente através da dissolução anódica e reagem com os ligantes dissolvidos em um meio eletrolítico. A deposição do metal no cátodo é evitada utilizando-se solventes próticos, resultando na geração de hidrogênio o qual permite um processo contínuo até obter uma quantidade maior de material (LAMBERTI, 2016). A técnica mecanoquímica consiste na quebra de ligações intermoleculares seguida por transformações químicas como resposta a estímulos mecânicos. Esta técnica permite rendimentos quantitativos em curtos intervalos de tempos (10 a 60 minutos). A cristalização aberta, permite a obtenção de cristais bem formados com dimensões macroscópicas e dispersão de tamanho de partícula muito grande, a síntese consistiu na mistura dos precursores em um recipiente aberto e a temperaturas abaixo da temperatura de ebulição do solvente, com duração típica de horas a semanas, sendo um processo simples que não precisa de equipamento (DA SILVA et al, 2016; LEE et al, 2013).

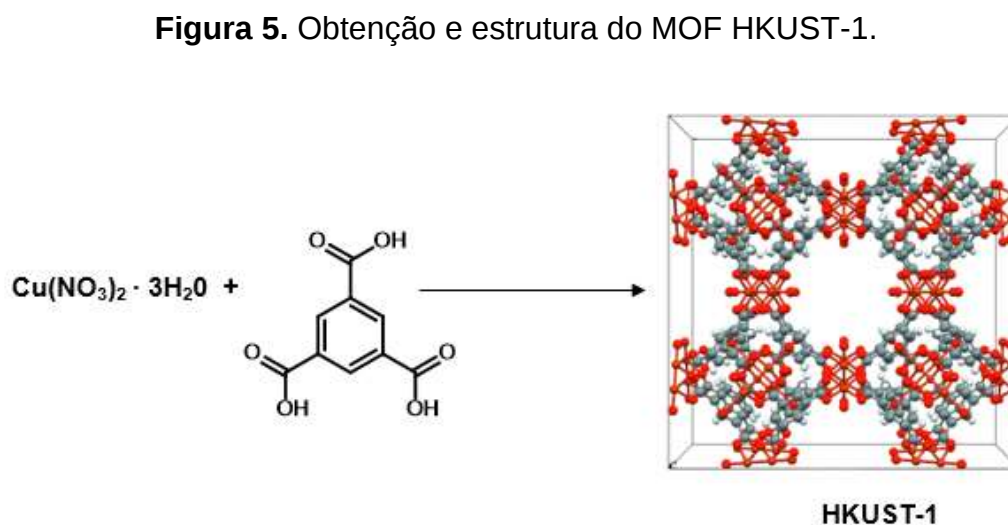
Esses materiais podem ter distintas aplicações por isso, a motivação em encontrar novas estratégias de síntese para sua obtenção, controlando o tamanho e a funcionalidade dos poros e o tamanho e a forma das partículas. Pode-se obter redes metalorgânicas com seus respectivos poros em forma de cavidades, canais ou espaços interlamelares, os quais são originados pelas coordenações das moléculas orgânicas, ou seja, o ligante. Os compostos comumente utilizados como direcionadores estruturais em sínteses de MOFs são: ácidos monocarboxílicos, piridinas, aminas, azidas, álcoois e líquidos iônicos os quais bloqueiam o acesso ao metal em determinados arranjos espaciais levando assim sua coordenação de modo específico controlando de

certa forma a morfologia, estrutura e o tamanho do material (GANGU et al., 2016; REN et al., 2011).

Os MOFs apresentam características promissoras, tais como áreas superficiais altas, cristalinidade, porosidade permanente, estruturas diversificadas com metais e grupos funcionais ajustáveis, capacidade de adsorção alta, sítios ativos gerados nas estruturas, baixa densidade, flexibilidade estrutural que deriva do ligante orgânico, excelente capacidade de troca iônica, boa seletividade e atividade catalítica, com propriedades eletrônicas interessantes, variando de isolantes a condutores e semicondutores. Estas características dos MOFs apresentam grandes vantagens em comparação com outros materiais permitindo que sejam usados em uma ampla gama de aplicações, por exemplo, a existência de possíveis restos inorgânicos ou orgânicos na estrutura faz com que coexistam partes hidrofílicas e hidrofóbicas dentro dos poros da rede estrutural o que pode influenciar em processos de adsorção de outros compostos (LAMBERTI, 2016; REINSCH, 2016).

2.3.1.1 Rede metalorgânica HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology)

HKUST-1 (Hong Kong University of Science and Technology) é uma rede metalorgânica obtida a partir de uma sal de cobre e o ácido 1,3,5 benzenotricarboxílico, Figura 5.



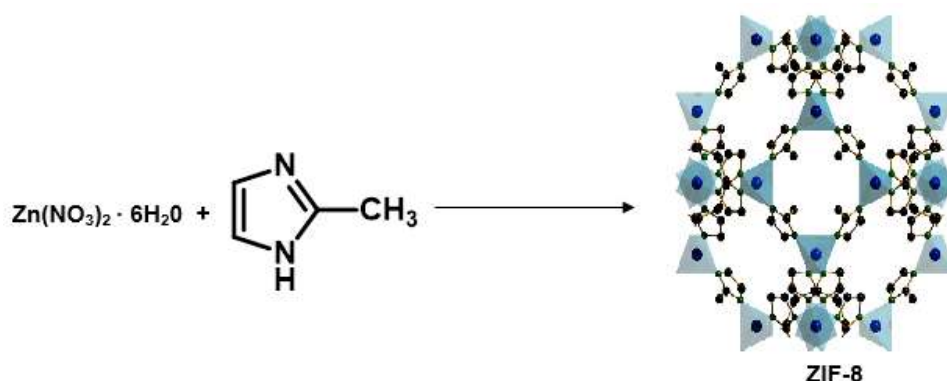
Fonte: Yakovenko (2013)

É um sólido poroso formado por unidades de construção secundárias que contêm dímeros de Cu^{2+} em seus seis vértices ligados a átomos de oxigênio carboxílicos do ligante orgânico (ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico) arranjados em tetraedro como "painéis" para quatro das oito faces triangulares do octaedro. Embora a estrutura seja eletricamente neutra, existem cargas parciais positivas nos átomos de cobre e na rede polimérica do cristal, sendo compensadas pelas cargas parciais negativas localizadas nas unidades dos carboxilatos, os grupos carboxilatos ligam os dois átomos Cu-Cu a uma distância de 2,628 Å (GOTTHARDT, 2015; LIN et al., 2012; PRESTIPINO et al., 2006).

Na posição trans para o eixo Cu-Cu cada metal completa sua esfera coordenado-se a uma molécula de água, fazendo com que o composto apresente uma geometria de coordenação octaédrica. Essa molécula de água, assim como o excesso de outras fracamente ligadas por interações de hidrogênio encontradas no interior dos poros, são eliminadas por tratamento térmico. Então são gerados centros metálicos com propriedades de ácidos de Lewis com alta estabilidade química e disponibilidade para interações de adsorção de moléculas vizinhas. HKUST-1 é um sólido nanocristalino com tamanho de partículas de, aproximadamente 20 nm, com uma estrutura aberta regular e, superfície específica na faixa de 1500 a 2100 m^2/g . Além disso, apresenta boa estabilidade térmica formando um sistema tridimensional (3D) de interseção de grandes poros quadrados o qual permite ser um material promissor para armazenamento de gases, catálise e aplicação como sensores (AUTIE et al., 2015; HAMON et al. 2010, LIN et al., 2012; TOYAO et al., 2015).

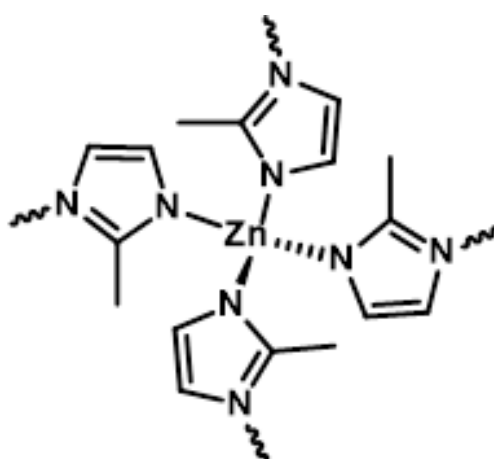
2.3.1.2 Rede metalorgânica ZIF-8 (Zeolitic Imidazol Framework)

As redes zeolíticas-imidazoladas (ZIF) são uma subfamília de redes metalorgânicas, formadas por íons de metais de transição coordenados tetraedricamente a ligações imidazolato. A estrutura da rede ZIF-8 é composta pela interação de íons zinco que atuam como centros de coordenação e se unem ao 2-metilimidazol através de processos de automontagem, Figura 6.

Figura 6. Obtenção e estrutura do MOF ZIF-8.

Fonte: Butova (2017)

Em sua estrutura, átomos de zinco (Zn) são ligados a átomos de nitrogênio através de íons imidazolatos (Im) ou ligações Im funcionalizadas, (Figura 7), para formar estruturas neutras e fornecer poros nanométricos ajustáveis formados por anéis de 4, 6, 8, e 12 membros, com ângulos de ligação de 145° . Apresenta sítios fortes de Lewis (em particular espécies Zn^{2+}) sítios fortes ácidos de Brønsted (grupos NH) e sítios básicos, à base de grupos OH e funcionalidades. Este material exibe uma elevada área superficial de $1400 \text{ m}^2/\text{g}$, estabilidade térmica até 420°C e diâmetros de poros relativamente elevado, cerca de $11 \text{ \AA}$. (SONG et al., 2014)

Figura 7. Unidade básica da rede ZIF-8.

Fonte: Kaur (2017)

ZIF-8 é um dos materiais mais representativos da subfamília ZIF, trata-se de uma MOF com elevada estabilidade que tem atraído grande interesse devido à alta gama de aplicações às quais pode ser submetida. Na literatura, muitos

estudos sobre esses materiais são encontrados, visto que as quantidades de água adsorvidas na síntese de ZIF-8 são extremamente baixas, facilitando a seletividade por moléculas de interesse (MINGBAO et al., 2018; SCHEJN et al., 2015).

Entre as aplicações destaca-se seu amplo uso no armazenamento de gases (CO_2 , CH_4 , etc.) (MU et al., 2012), na separação de produtos químicos orgânicos (benzotriazóis, vapores orgânicos, etc.) (GONG et al., 2017) e, na catálise heterogênea (TIMOFEEVA et al., 2019).

2.3.2 Funcionalização dos MOFs

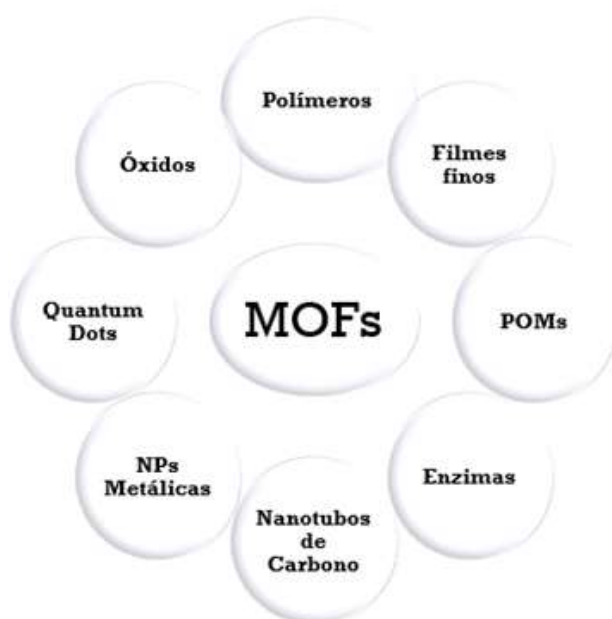
As redes metalorgânicas podem ser agrupadas com uma variedade de materiais funcionais e assim combinar as potencialidades e minimizar as deficiências de ambos componentes tais como hidroestabilidade, estabilidade mecânica e química, atividade catalítica, biodegradabilidade, entre outras. Estes materiais híbridos, são sintetizados através de processos químicos em meio aquoso, sob condições de pressão e temperatura ambiente, por meio de interações eletrostática, ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals.

No processo de funcionalização do MOF, vários grupos funcionais podem ser propositadamente incorporados nos seus poros, dando origem a locais mais ativos para processos de captura, armazenamento, adsorção, remoção, e troca iônica. Hoje dia há muitos trabalhos reportados na literatura de MOFs funcionalizados com materiais tais como nanotubos de carbono (TIRMIZI, 2018), filmes finos (YUAN, 2017) óxidos (LIU et al., 2018), polímeros (MCDONALD et al., 2015), nanopartículas de metais (MEILIKHOV, 2010), enzimas (LIAN et al., 2017), Quantum Dots (AGUILERA e BRADSHAW, 2015), polioxometalatos (YANG, 2019), Figura 8, com propriedades sinérgicas que permitam obter novos materiais com aplicações versáteis.

Devido a sua elevada área superficial, elevada resistência, peso ultra-leve, estabilidade química e térmica, propriedades mecânicas e elétricas o óxido

de grafeno, carvão ativado, monolitos de carbono e nanotubos de carbono (CNTs) são utilizados em processos de obtenção de compósitos a base de MOFs. Os materiais geralmente são propostos em aplicações sustentáveis em termos energéticos e para solucionar problemas do meio ambiente (ZHU e XU, 2014; ZHU, 2015).

Figura 8. Compostos usados comumente para funcionalizar os MOFs.



Fonte: O autor (2019)

PIPELZADEH e colaboradores, em 2017 estudaram nanocompósitos de ZIF-8/TiO₂ para adsorção e subsequente fotorredução de CO₂. O objetivo foi evidenciar que a conjugação do ZIF-8 com o TiO₂ melhora sua atividade fotocatalítica no meio gasoso, aproveitando sua capacidade de adsorção. Do mesmo modo, alguns anos antes, YEONG e seu grupo de pesquisa, em 2014, sintetizaram a ZIF-8 impregnada com dois grupos aminos (1) tetraetilenopentamino (TEPA) e (2) pentaetilenohexamino (PEHA) melhorando sua capacidade de adsorção em 199,6%, sendo assim um adsorvente potencial a ser utilizado nos processos industriais de captura de CO₂. Um núcleo multifuncional nanomagnético de Fe₃O₄@TiO₂@ZIF-8 foi reportado por LIU em 2018, como um veículo para o carregamento e liberação de drogas direcionadas

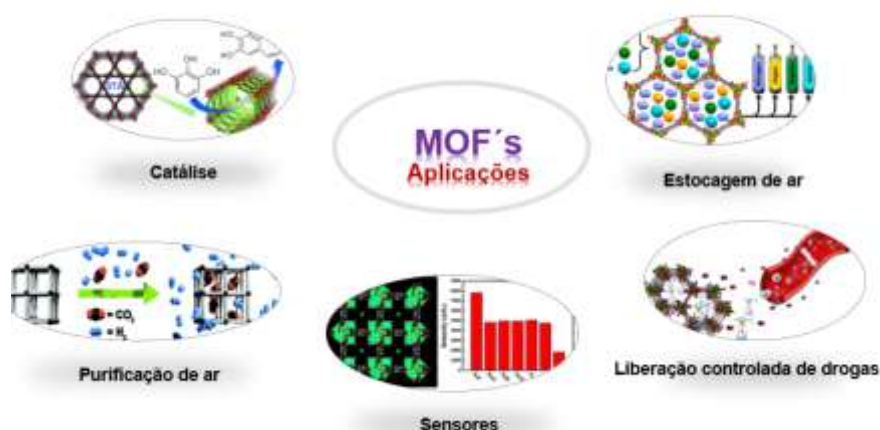
para o local de interesse (tumor maligno) sob um campo magnético, apresentando um material promissor para terapia de tumores na área de saúde.

A formação de estruturas porosas muito mais abertas com uma superfície específica e elevado volume de poros, permitem ser utilizados em muitos processos tais como catálise, adsorção, remoção, captura, liberação, armazenamento, terapia, sensoriamento, entre outros.

2.3.3 Aplicações

As redes metalorgânicas são descritas como materiais multifuncionais os quais fornecem alternativas eficazes em diferentes processos seja industrial, de saúde ou de qualquer área, Figura 9. As características e propriedades reportadas fazem dos MOFs compostos interessantes em comparação com outros materiais porosos.

Figura 9. Esquema ilustrativo das aplicações dos MOFs.



Fonte: o autor (2019)

A maioria das aplicações dos MOFs é baseada na sua capacidade de se comportarem como anfitriões de moléculas vizinhas, atualmente eles são usados para a liberação de drogas e biomoléculas; no armazenamento e detecção de gases (H_2 , CO_2 , CH_4), solventes, DNA, compostos orgânicos voláteis; na fotocatalise, catalise heterogenia; na produção de energia térmica, fotovoltaica, water splitting; na área de ótica, luminescência, fenômenos fotocromicos e

termocrômicos, bioimagem; biorreatores para a hospedagem de biomoléculas, crescimento celular e superfície de biofuncionalização; na parte eletrônica como semicondutores, películas condutoras e matérias *Low-k*; no transporte molecular como micromotores e motores moleculares, remoção e separação de metais, solventes e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sensoriamento, cromatografias entre outras (HUANG et al., 2017; HE, 2015; LI et al., 2016; LIU et al., 2014; LIU et al., 2016; PAGIS et al., 2016; SHEN, 2015; VARDHAN, 2016; WANG et al., 2016).

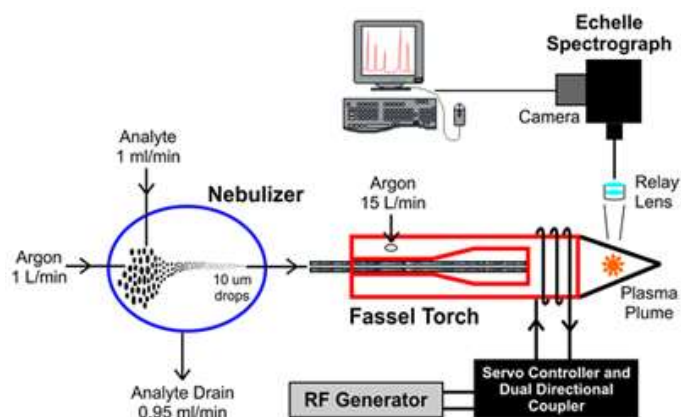
Entre os trabalhos, mais destacados dos MOFs, o reportado por ROSI et al., 2003 foi um dos primeiros a descrever a aplicação destes materiais no processo de armazenamento de hidrogênio utilizando a MOF-5 (ou IRMOF-1), IRMOF-6 e IRMOF-8 e também identificaram os sítios de adsorção sendo um no átomo de zinco e o outro no ligante. MURRAY et al., 2009 fizeram mais tarde um estudo sobre o desenvolvimento de células a combustível, com o objetivo de obter materiais que possam estocar o gás hidrogênio em condições do ambiente de uma forma rápida e reversível. Algum tempo depois, CZAJA et al., 2009 perceberam que as aplicações das MOFs eram discutidas, mas nenhum destes materiais tinha sido usado em nível industrial. Os autores descreveram aplicações como purificação, separação e estocagem de gases (H_2 , CH_4 e C_2H_2) e catálise heterogênea. Além da remoção de traços de compostos de enxofre, aminas, fosfinas, oxigenados, álcoois e água que, por serem compostos doadores de elétrons, teriam muita afinidade a sítios de coordenação metálicos disponíveis nas redes metalorgânicas em comparação com materiais de carbono.

Um novo material, conhecido como MIL-101 à base de cromo (Cr) e tereftalato foi sintetizado por FERREY et al., 2005. A área superficial foi de $4100 \text{ m}^2/\text{g}$ e com promissória aplicação para adsorção de gases e moléculas maiores devido a sua estrutura. O material foi funcionalizado com poliânions Keggin, com o precursor $K_7PW_{11}O_{40} \cdot nH_2O$, e os autores perceberam a possibilidade de introdução de espécies e a promoção de reações favorecidas por efeito de confinamento. Trabalhos posteriores descreveram sua capacidade de adsorção de fármacos e sua liberação controlada. (HORCADA, 2006) e seu uso na

reparação de tecidos ósseos (VALLET-REGI, 2007). Outra aplicação destacada dos MOFs é que podem ser usadas como sensores de reconhecimento molecular devido a suas propriedades magnéticas relacionadas com a existência de sítios de coordenação metálicos livres. (KITAGAWA, 1998; Ma, 2010; PERRY IV, 2011). No ano 2018 a MOF $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ foi sintetizada e aplicada como material adsorvente para a remoção de corantes de tecidos nos efluentes. (Da silva, 2018), outras pesquisas indicam que O p-nitrofenol (PNP), é um composto fenólico tóxico, que deve ser removido da água para evitar danos ao meio ambiente, ecologia aquática, animais e até seres humanos, foi removido em um estudo pelo o HKUST-1 o qual possui uma capacidade de adsorção de $\sim 400 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Lin, 2015), além disso se demostro sua aplicação na remoção de íons de metais pesados na água com uma alta capacidade de adsorção ($714,29 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) para adsorção de Hg^{2+} da água (Ling, 2011).

2.4 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma ferramenta analítica usada para a determinação de metais numa variedade de matrizes de amostras diferentes. (SKOOG et al.,1998) A técnica baseia-se na emissão espontânea de fótons de átomos e íons presentes em soluções em estado líquido e gás; as amostras sólidas geralmente requerem extração ou digestão ácida para que os analitos estejam presentes na solução. Assim as amostras líquidas são injetadas em um plasma de argônio induzido por radiofrequência (RF) usando uma variedade de nebulizadores ou técnicas de introdução de amostras. A névoa da amostra que chega ao plasma é rapidamente seca, vaporizada e energizada por meio de excitação colisional a alta temperatura (10000K). Na Figura 10 é mostrado o esquema de funcionamento de um ICP OES.

Figura 10. Esquema de um ICP OES.

Fonte: Barbosa (2008)

Os analitos são liberados como átomos livres no estado gasoso. A excitação colisional dentro do plasma transmite energia adicional aos átomos, promovendo-os a estados excitados. Energia suficiente é muitas vezes disponível para converter os átomos em íons e, posteriormente, promover os íons para estados excitados. Ambas as espécies do estado excitado atômico e iônico podem então relaxar para o estado fundamental através da emissão de um fóton. Esses fótons possuem energias características que são determinadas pela estrutura do nível de energia quantificada para cada tipo de átomo ou íon; A emissão que emana do plasma é vista, coletada com uma lente ou espelho, passa na fenda de entrada de um dispositivo de seleção de comprimento de onda a qual é usada para identificar os elementos dos quais eles se originaram. O tipo de elemento é determinado com base na posição dos raios de fótons, e o conteúdo de cada elemento é determinado com base na intensidade dos raios.

ICP OES é uma técnica competitiva em comparação com outras técnicas, especialmente por sua alta sensibilidade e produtividade, alta estabilidade, temperatura de atomização mais alta e, ambiente mais inerte. Também, apresenta um grau apreciável de ionização, se caracteriza por ser multielementar, além de possibilitar a obtenção de curvas analíticas lineares em até cinco ordens de grandeza, menos suscetível a interferências de matriz, maiores limites de detecção e baixos custos (BOA MORTE *et al.*, 2008; SILVA *et al.*, 2002). A configuração axial de alguns equipamentos possibilita a determinação na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ para alguns elementos, proporcionando limites

de detecção de 2 a 20 vezes menores que os obtidos em configuração radial (BOSS; FREDEEN, 1997; BUTCHER, 2010; TREVIZAN; NÓBREGA, 2007).

2.5 Planejamento Experimental

O planejamento experimental consiste de um conjunto de modelos estatísticos clássicos cujo objetivo é descobrir se determinados fatores influenciam uma variável de interesse e, se houver influência de algum fator, quantificar essa influência através de ensaios estabelecidos (BARROS NETO et al., 2007).

A metodologia do planejamento experimental visa variar as condições habituais de realização de um processo empírico para avaliar de forma mais eficiente mudanças significativas na resposta; assim, obtém-se um maior conhecimento do comportamento do processo de interesse.

Os objetivos de um planejamento experimental são:

- Determinar as principais causas de variação na resposta;
- Encontrar as condições experimentais com as quais um valor desejado é alcançado na variável de interesse ou resposta;
- Comparar as respostas em diferentes níveis de observação de variáveis controladas;
- Obter um modelo estatístico-matemático que permita fazer previsões de respostas futuras.

2.5.1 Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial permite avaliar quantitativamente a influência individual dos fatores previamente selecionados sobre a resposta de interesse, bem como as possíveis interações entre fatores. Para isso executa-se experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis e dos fatores. Havendo k variáveis controladas, um planejamento de dois níveis irá requerer a realização de 2^k ensaios distintos. Os experimentos fatoriais 2^k são projetos que trabalham com fatores k , todos eles com dois níveis (geralmente denotados + e

-). Esses planejamentos permitem trabalhar com um grande número de fatores e são válidos para estratégias sequenciais, os quais mantêm a propriedade ortogonal dos fatores e onde as interações de ordem mais alta são consideradas nulas. O planejamento fatorial 2^k é o mais comum, devido esse tipo de planejamento necessitar de poucos experimentos. Dois níveis de cada fator são testados para se determinar o quanto o fenômeno em estudo é afetado por cada fator. A estimativa do erro experimental se faz necessária para que haja uma avaliação da significância estatística dos efeitos. Para tal feito realiza-se a repetição de alguns ensaios. A autenticidade das réplicas deve representar, acertadamente, o espaço experimental desenvolvido no planejamento fatorial (BARROS NETO et al., 2007).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Estudar a aplicação dos MOFs HKUST-1@GO e ZIF-8@GO funcionalizados com óxido de grafeno no processo de remoção de metais pesados na água.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar os MOFs HKUST-1@GO e ZIF-8@GO por técnica solvotermal e caracterizar por microscopia eletrônica de varredura, análise termogravimétrica (TGA), raios X de pó, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia RAMAN;
- Avaliar a capacidade de remoção dos MOFs obtidos em soluções contendo os íons Ba^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , utilizando ICP OES;
- Estudar a influência do pH, tempo de agitação e concentração do metal nos experimentos de remoção;
- Realizar um planejamento fatorial a fim de estabelecer a melhor condição para a remoção dos metais, considerando os princípios da Química Verde.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

As sínteses foram realizadas usando reagentes com alto grau de pureza adquiridos comercialmente sem purificação prévia; as soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, de um sistema de purificação Milli-Q, da marca Millipore.

4.2 Obtenção do óxido de grafeno

O óxido de grafeno foi obtido pelo método Hummers com algumas modificações (HUMMERS e OFFEMAN, 1958). Cerca de 5 g de grafeno foi dissolvido em 125 mL de H₂SO₄ a uma temperatura de 0 °C, posteriormente foi adicionado 15 g de permanganato de potássio (KMNO₄) para sua oxidação a uma temperatura de 2 °C e se manteve em agitação durante 30 minutos. A mistura tornou-se pastosa de cor marrom escura e, 125 mL de água foram lentamente adicionados, causando violenta efervescência e aumento da temperatura até 98 °C. Após 15 minutos, a mistura foi novamente diluída com 700 mL de água e tratada com 50 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% (v/v) para reduzir o permanganato residual. Após o tratamento com o peróxido de hidrogênio o material sólido restante foi seco à temperatura ambiente durante 12h e finalmente foi lavado com água a pH neutro, centrifugado a 6000 rpm durante 30 minutos e liofilizada para seu posterior uso.

A massa de 0,2096 g de GO foi dissolvida em 50 mL de etanol (C₂H₆O) e 0,1282 g em 60 mL de dimetilformamida (DMF) com auxílio da técnica de ultrassom durante 1h obtendo soluções de concentrações de 4,192 mg/mL e 2,137 mg/mL. Ambas foram utilizadas como soluções estoques para a funcionalização dos MOFs correspondendo ao solvente do sistema e tendo como etapas subsequentes a adição de outros precursores empregados.

4.3 Síntese do HKUST-1@GO

Para a obtenção dos cristais HKUST-1@GO foram feitas duas soluções uma 0,27175 g de nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) dissolvidos em 7,5 mL de água e outra solução do ligante onde 0,2625 g de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico (H_3BTC) foi dissolvido em 3,5 mL de etanol e 3,5 mL da solução de grafeno de 1mg/mL em etanol (solução preparada a partir da solução de 4,192 1mg·mL⁻¹ de GO). As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos, finalmente foram transferidas para um recipiente de Teflon e inserido em um reator de aço inoxidável. Após este procedimento, o reator foi mantido no forno programável (ou estufa) durante 12h a 120 °C.

Decorrido o intervalo de tempo retirou-se o reator do forno, deixando-o resfriar a temperatura ambiente. O produto formado foi separado por filtração simples, lavando-o várias vezes em etanol, em seguida foi recolhido para posteriores caracterizações.

4.4 Síntese do ZIF-8@GO

Para a síntese do material ZIF-8@GO foi preparada uma solução contendo o metal e outra o ligante. Na solução contendo o metal, onde 0,297 g de nitrato de zinco hexahidratado $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidas em 2,5 mL de DMF, 1,25 mL de dietilformamida (DEF) e 1,25 mL da solução 1mg·mL⁻¹ de óxido de grafeno em DMF. A solução foi preparada dissolvendo 0,164 g de 2-metilimidazol em 5 mL de DMF e 5 mL de DEF. As duas soluções foram misturadas e mantidas sob agitação por 30 minutos, finalmente foram transferidas para um recipiente de Teflon contido dentro do reator de aço inoxidável, após este procedimento, levou-se o reator para o forno programável (ou estufa) por 72h a 85 °C. Novamente, decorrido o intervalo de tempo de aquecimento, retirou-se o reator do forno, deixando-o esfriar a temperatura ambiente. O produto formado foi separado por filtração simples, lavando-o várias vezes em metanol (CH_3OH), em seguida foi recolhido para posteriores caracterizações.

4.5 Caracterização dos MOFs

Os MOFs obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas com o objetivo de investigar a morfologia e estrutura dos materiais funcionalizados.

4.5.1 Espectroscopia RAMAN

Utilizou-se a técnica espectroscopia Raman para verificar a funcionalização dos MOFs com óxido de grafeno a partir da intensidade relativa dos picos vibracionais típicos do óxido grafeno, utilizando um Espectrômetro Bruker FT-IR VERTEX 70, com módulo Raman RAM II. Esta análise foi realizada no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE) e os espectros obtidos foram comparados com os encontrados na literatura.

4.5.2 Difração de raios X de pó

A difração de raios X (DRX), é uma técnica amplamente utilizada no estudo de estruturas cristalinas, onde suas principais aplicações são a estimativa do tamanho dos cristais e a identificação de fases cristalinas. Para os experimentos de DRX foi utilizado um difratômetro da Bruker, modelo D8 Advance, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$ (1,537 Å). Os padrões experimentais de difração de raios X de pó foram adquiridos no intervalo 2θ de 5 – 50°, utilizando um passo angular de 0,02° e tempo de aquisição de 1 s por ponto. Esta análise foi realizada no CETENE e os difratogramas obtidos foram comparados com os difratogramas encontrados na literatura.

4.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Para obter informação da morfologia e topologia dos sólidos obtidos foram feitas as imagens de MEV no Laboratório de Terras Raras-BSTR da UFPE, em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN – MIRA 3, com aceleração de 10 kV. As amostras foram mantidas em dessecador durante 3 dias e fixadas em um suporte de alumínio com superfície revestida de uma fita de carbono metalizada com uma camada de ouro, a fim de reduzir os efeitos de carga, com

uma espessura entre 10 e 20 nm. Após metalização, as amostras foram mantidas em dessecador até o dia da análise.

4.5.4 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi utilizada como técnica de caracterização para obter um espectro de infravermelho das bandas dos grupos funcionais de substâncias inorgânicas e orgânicas presentes nos materiais obtidos. Podendo verificar as possíveis analogias ou discrepâncias entre eles. As análises foram feitas no departamento de Física da UFPE em um espectrômetro FTIR Brucker, modelo IFS 66, no intervalo de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , usando pastilha de KBr.

4.5.5 Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) consiste em registrar, continuamente, a massa de uma amostra de estudo, colocada em atmosfera controlada, dependendo da temperatura ou do tempo à medida que a temperatura da amostra aumenta a qual geralmente aumenta linealmente com o tempo. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada a partir dos perfis das curvas de TGA, obtidas em um analisador termogravimétrico modelo Shimadzu, modelo TGA-60/60H utilizando porta amostra de platina, atmosfera de N_2 , com fluxo do gás de 100 mL min^{-1} , e taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. As medidas foram feitas no Laboratório de Terras Raras-BSTR da UFPE.

4.5.6 Espectroscopia Uv-VIS

A espectroscopia Uv-Vis é uma técnica utilizada para o estudo das transições eletrônicas de moléculas. A absorção de radiação na região visível e ultravioleta depende, em primeiro lugar, do número e do arranjo dos elétrons nas moléculas ou íons absorventes. Como consequência, o pico de absorção pode ser correlacionado com o tipo de ligação que existe na espécie que está sendo estudada.

A medida da absorção na região do ultravioleta-visível (Uv-VIS) em estado sólido dos MOFs funcionalizados foi realizada no intervalo de 200 a 1200 nm em um espectrofotômetro modelo UV-2600 da Shimadzu, localizado no Laboratório de Polímeros Não Convencionais - LPNC (DF/UFPE).

4.6 Determinação do ponto de carga zero do material

A medida do pH no ponto de carga zero (PZC) é um dos fatores que controla o processo de adsorção dos materiais. O pH no PZC do adsorvente foi medido a 25 °C, tendo 0,20 g de adsorvente em 25 mL de uma solução eletrolítica de cloreto de sódio (NaCl) em diferentes valores de pH (1-12). O pH inicial foi ajustado usando 0,1 mol/L de HCl ou NaOH, com constante agitação magnética em 120 rpm, após um período de tempo de 24 h, o pH final foi medido. O ponto de carga zero foi determinado a partir dos resultados obtidos no gráfico de pH final versus pH inicial.

4.7 Preparo da solução sintética de metal

Pesou-se, em um becker, a quantidade necessária do sal do metal (cloreto de Bário BaCl_2 , cloreto de cádmio CdCl_2 e nitrato de chumbo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) para se obter uma solução de 5,10 e 15 mg/L, dissolvendo-se em água destilada com o auxílio de um agitador magnético. Utilizando um funil de vidro, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 200mL, completando-o com água destilada até o menisco do balão.

4.8 Ensaio de remoção do metal

Os ensaios de remoção foram realizados em um agitador orbital (modelo IKA® VIBRAX VXR basic) onde foi possível realizar o controle da agitação das amostras durante todo o processo. Para a obtenção de cada ponto experimental foram transferidos 10 mL de cada solução do metal, em um tubo Falcon de 15 mL, a temperatura ambiente. Em seguida, adicionou-se diferentes quantidades do MOF (1,3,5,10 g) como testes preliminares. Ao final da etapa, a mistura foi filtrada a vácuo utilizando-se papel de filtro quantitativo com retenção de

partículas de 1-2 μ m. Os metais adicionados foram determinados antes e depois dos ensaios por ICP OES. O ajuste do pH, foi feito através da adição de HCl 0,1 mol/L e NaOH 0,1 mol/L à solução de metal, antes da adição do MOF.

4.9 Determinação da concentração dos metais por ICP OES

A quantificação das concentrações dos metais presentes nas amostras, antes e após o tratamento com os MOFs foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), modelo PERKIN ELMER, Optima 7000 DV, Figura 11.

Figura 11. Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).



Fonte: O autor (2019)

As condições operacionais utilizadas no ICP OES, bem como os comprimentos de onda empregados na determinação multielementar estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros operacionais utilizados nas determinações multielementares por ICP OES.

PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES
<i>potência de radiofrequência (kw)</i>	1,3
<i>vazão do gás auxiliar (l min⁻¹)</i>	0,5
<i>vazão do gás de nebulização (l min⁻¹)</i>	0,5
<i>vazão do gás do plasma (l min⁻¹)</i>	15
<i>tempo de integração (s)</i>	5

<i>número de replicatas</i>	3
<i>nebulizador</i>	Concêntrico
<i>câmara de nebulização</i>	Scott
<i>vista de observação do plasma</i>	Axial
<i>leitura multielementar (nm)</i>	Simultânea
	Pb - 220,353
	Cd - 228,802
	Ba - 233,527

4.9.1 Curva padrão

Figura 12. Curva padrão do Cadmio

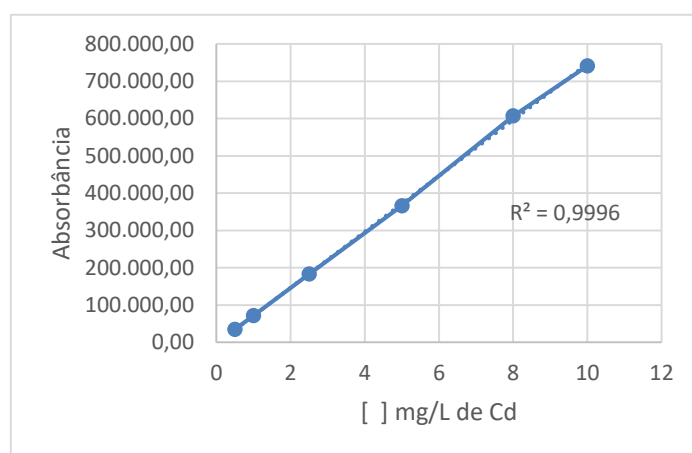


Figura 13. Curva padrão do Chumbo

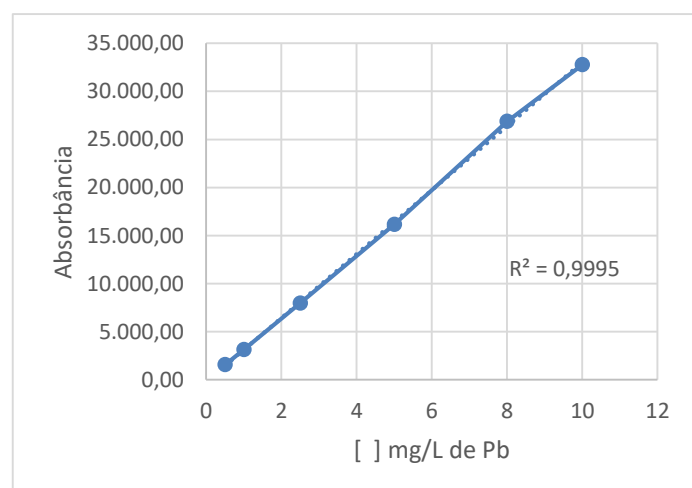
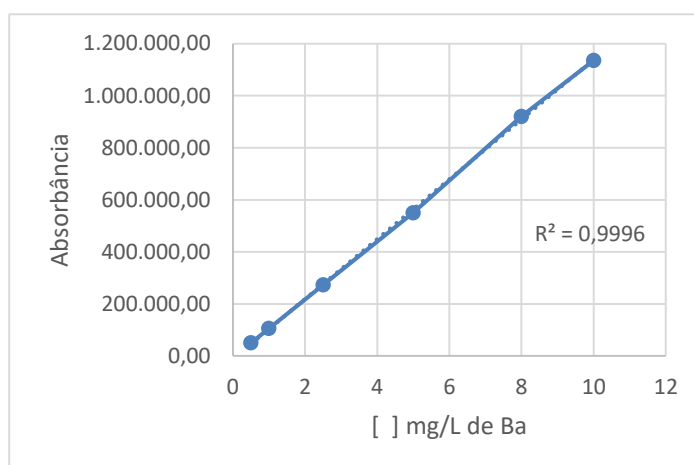


Figura 14. Curva padrão do Bário

4.10 Planejamento Experimental Fatorial 2³

Um planejamento fatorial 2³ com uma réplica no ponto central, foi realizado por triplicata para 3 tipos de metais diferentes: bário, cádmio e chumbo. A escolha desses metais como poluentes foi em virtude de eles serem comumente encontrados em efluentes industriais, tais como indústrias metalúrgicas, têxtil, alimentícias, de petróleo entre outras.

A definição dos níveis dos planejamentos experimentais os níveis máximos (+1) e mínimo (-1) para cada parâmetro foram determinados a partir de testes experimentais univariados e de trabalhos reportados na literatura dispostos na Tabela 2. Para o parâmetro pH, o valor máximo foi fixado em 10 para o adsorvente HKUST-1@GO e 12 para o ZIF-8@GO que é aproximadamente o pH natural das soluções dos sais dos metais a temperatura ambiente. O valor mínimo do pH foi para o adsorvente HKUST-1@GO e para o ZIF-8@GO. Não se trabalhou com valores menores que no sistema com HKUST-1@GO nem menores de com o ZIF-8@GO, tendo como base os dados obtidos no cálculo do ponto de carga zero. A partir da definição dos níveis máximo e mínimo dos parâmetros, o ponto central (0) foi fixado em 8 para o HKUST-1@GO e 10 para o ZIF-8@GO que é o valor médio entre esses dois níveis. O tempo de agitação para os dois sistemas foi o máximo de 5 horas e o mínimo de 1 hora, o ponto central foi de 3 horas e a concentração inicial do metal foi o máximo em 15 mg/L o mínimo de 5 mg/L e o ponto central foi 10 mg/L.

Tabela 2. Parâmetros utilizados no planejamento estatístico para o estudo da adsorção de metais nos MOFs HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.

	<i>Parâmetros</i>	<i>Nível Mínimo</i>	<i>Ponto central</i>	<i>Nível Máximo</i>
HKUST-1@GO	<i>A: Concentração inicial do metal</i>	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L
	<i>B: pH</i>	6	8	10
	<i>C: Tempo de agitação</i>	1h	3h	5h

	<i>Parâmetros</i>	<i>Nível Mínimo</i>	<i>Ponto central</i>	<i>Nível Máximo</i>
ZIF-8@GO	<i>A: Concentração inicial do metal</i>	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L
	<i>B: pH</i>	8	10	12
	<i>C: Tempo de agitação</i>	1h	3h	5h

A Tabela 3, apresenta a matriz codificada para o planejamento fatorial 2^3

Tabela 3. Matriz codificada para o planejamento fatorial 2^3 .

Ensaio	A	B	C
1	-	-	-
2	+	-	-
3	-	+	-
4	+	+	-
5	-	-	+
6	+	-	+
7	-	+	+
8	+	+	+
9	0	0	0
10	0	0	0

4.11 Modelagem e análise estatística

O programa MINITAB 18 foi utilizado na modelagem e análise estatística dos planejamentos experimentais, através da geração de equações polinomiais, da análise do diagrama de Pareto. A referida análise permitiu verificar as condições ótimas para se obter valores satisfatórios dos parâmetros de remoção dos metais e indicar quantitativamente a influência que cada parâmetro tem sobre o processo.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

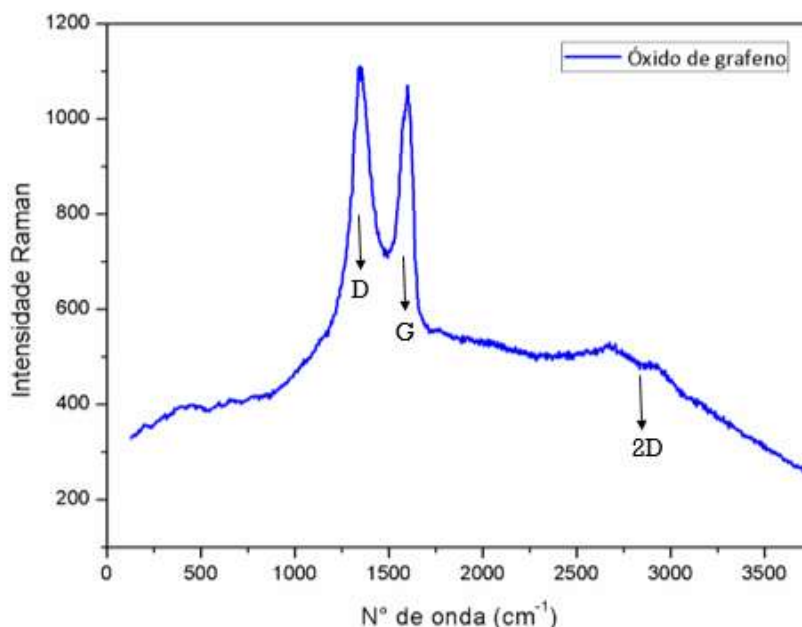
5.1 Caracterização estrutural e morfológica

Para a obtenção dos MOFs, HKUST-1@GO pó de cor azul e o ZIF-8@GO pó de cor cinza foi necessário a mistura de 3 componentes: o óxido de grafeno obtido pelo método HUMMERS modificado, os íons de Cobre (Cu) e Zinco (Zn) e finalmente, o ligante 1,3,5-benzenotricarboxílico e 2-metilimidazol. Os materiais obtidos foram caracterizados para descrever sua cristalografia, morfologia e estabilidade térmica.

5.1.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais de carbono em todas suas formas. A Figura 15 apresenta um espectro simples com poucas bandas mais proporciona muita informação da estrutura do material.

Figura 15. Espectro Raman do óxido de grafeno.



O óxido de grafeno apresenta uma banda característica que é destacada como banda **D** perto dos 1300 e 1400 cm⁻¹ a qual está relacionada com os defeitos e a distorção na rede causada pela presença de água nas camadas, os

grupos funcionais e ao grau de amorfização da estrutura. Uma banda **G** que descreve o aparecimento de novos estados eletrônicos, neste caso o fônon no orbital de simetria E_{2g} , descrevendo a excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina do sólido, além da formação de anéis aromáticos distorcidos e a presença de ligações do tipo sp^3 . E uma banda **2D** perto dos 2600 cm^{-1} que é uma ressonância e segundo ordem de uma banda **D** característica dos materiais de carbono (LI et al., 2014; JAURIS et al., 2016).

A razão da intensidade das bandas **D** e **G**, $I(D)/I(G)$ fornece informação sobre a distorção da rede quanto maior é a relação maior é a quantidade dos defeitos da rede. A largura à meia altura fornece informação sobre anéis com mais de 6 átomos de carbono e formação de ligações sp^3 , a largura da banda é proporcional a quantidade de defeitos na rede (KWON e LEE, 2015).

Na Tabela 4 encontra-se a informação das intensidades e a posição das bandas obtidas no espectro Raman na folha do grafeno oxidado.

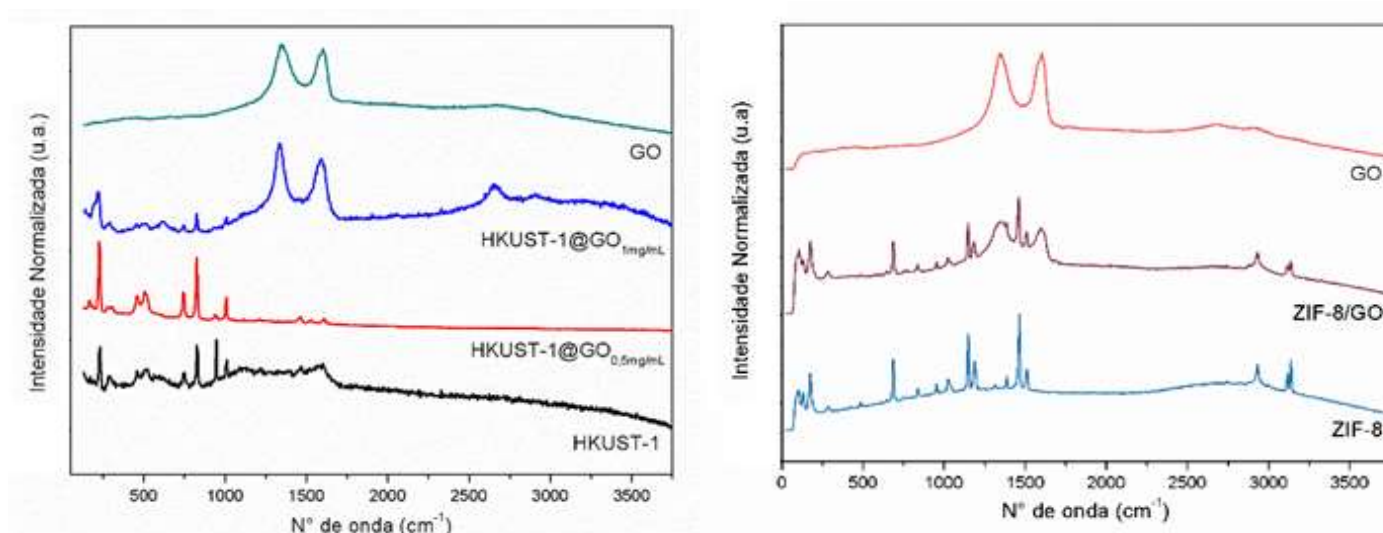
Tabela 4. Dados das bandas do espectro Raman da folha de grafeno oxidado.

<i>Banda</i>	<i>Número de onda (cm^{-1})</i>	<i>Intensidade</i>
D	1314	1123
G	1617	1068
2D	2697	542
$I(D)/I(G)$		1,05

O valor da razão da intensidade descreve uma rede com desordem topológica devido as quantidades e forma de ligações sp^2 e sp^3 . A meia altura da banda **G** descreve uma desordem estrutural devido aos ângulos e distorções nos comprimentos das ligações. A largura da banda **D**, comprovado pelo aumento da relação das intensidades, sugere a formação de aglomerados e defeitos na estrutura que corresponde ao grau de amorfização e ao processo de oxidação. (KWON e LEE, 2015)

Posteriormente foram caracterizados os MOFs, HKUST-1@GO e ZIF-8@GO onde os espectros obtidos, Figura 16, mostram os picos característicos de Cu-BTC e ZIF-8, e as bandas típicas **G** e **D** do óxido de grafeno nestes compostos.

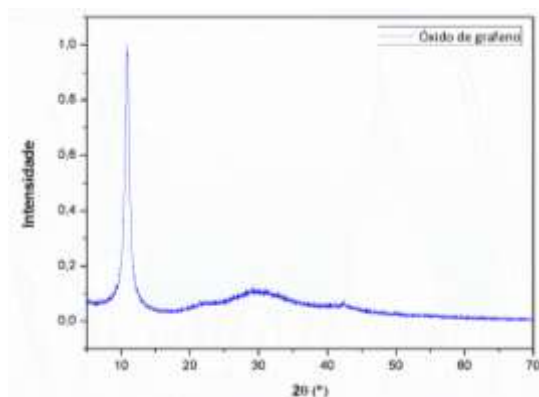
Figura 16. Espectros Raman dos MOFS@GO obtidos.



5.1.2 Difração de raios x

As características estruturais foram avaliadas pelos padrões de difração de raios X (DRX) e são apresentados na Figura 17.

Figura 17. Difratoograma de raios X do óxido de grafeno.

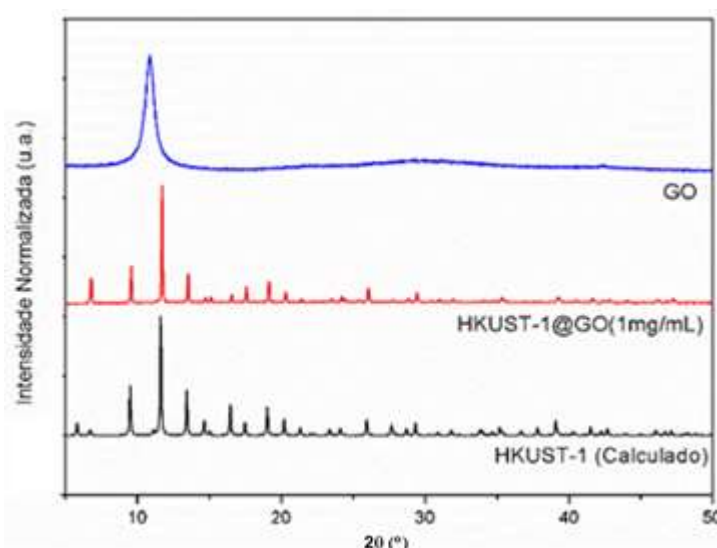


No difratograma da amostra de GO é possível observar o aparecimento de um padrão de difração em $2\theta \approx 11^\circ$, esse deslocamento está associado a um

aumento da distância interplacar causado pela presença de grupos funcionais de oxigênio gerados no processo de oxidação (LI et al., 2014; JAURIS et al., 2016). Os menores valores de 2θ podem ser relacionados com o aumento da distância interplanar, a qual é gerada depois do processo de oxidação devido a uma intercalação do solvente durante a síntese, gerando a perda de algumas propriedades estruturais e de periodicidade do material (BLANTON, 2012; SOIN, 2011).

Também foram obtidos os difratogramas dos MOFs HKUST-1@GO e ZIF-8@GO onde se descreve uma boa funcionalização dos MOFs com óxido de grafeno, Figura 18.

Figura 18. Padrões DRX do MOF HKUST-1@GO.



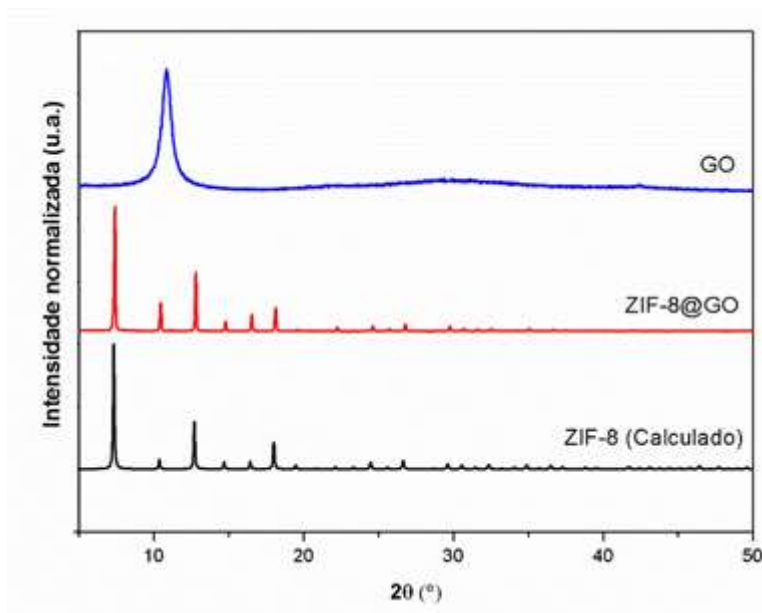
O padrão teórico do HKUST-1 apresenta picos característicos em: $2\theta = 11,53^\circ$, $9,35^\circ$, $6,61^\circ$ e $13,35^\circ$. Os picos apresentados no difratograma do MOF HKUST-1@GO, indicam que a presença de GO não perturbou a formação do componente Cu-BTC. No entanto, a intensidade dos picos se tornou mais fraca. Isso faz referência a algumas restrições sobre os graus de liberdade causados pela funcionalização com GO no crescimento dos cristais de CuBTC durante a síntese do material. (BANDOSZ e PETIT, 2010)

No difratograma padrão do ZIF-8, Figura 19, se evidencia fortes picos de difração o que indica uma alta cristalinidade, um pico em $7,56^\circ$ o qual representa

o plano (011) característico da estrutura sodalita do material segundo a base de dados do *The Cambridge Crystallographic Data Centre*. Após a funcionalização com o óxido de grafeno percebe-se a permanência da sua alta cristalinidade.

A análise comparativa do padrão de difração da estrutura e o material obtido, mostra uma boa correlação entre as mesmas, o que permite afirmar que a fase obtida na síntese do MOF ZIF-8@GO, corresponde à encontrada na literatura (HU, 2011). Indicando que são isoestruturais e que o monocristal utilizado na resolução estrutural é representativo do material

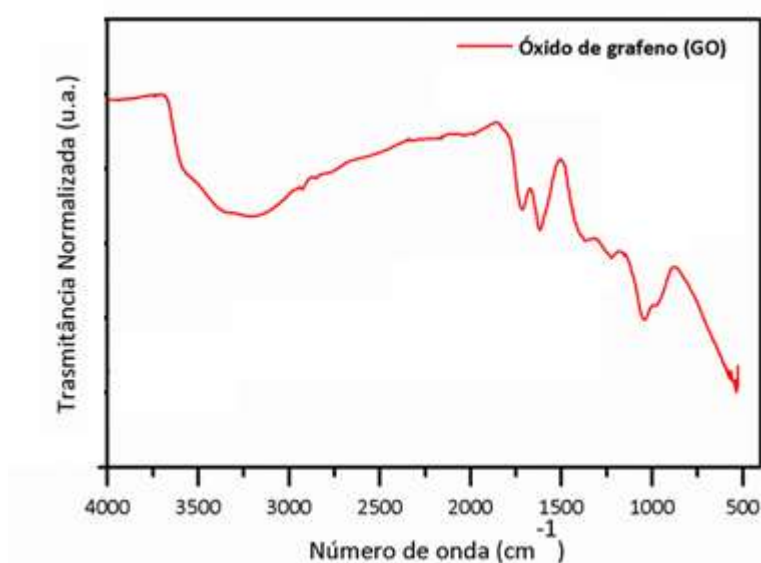
Figura 19. Padrões DRX do MOF ZIF-8@GO.



5.1.3 Espectroscopia FTIR

A Figura 20 mostra o espectro no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) referentes ao óxido de grafeno (GO) utilizado para a funcionalização dos MOFs.

Figura 20. Espectro FTIR do óxido de Grafeno.

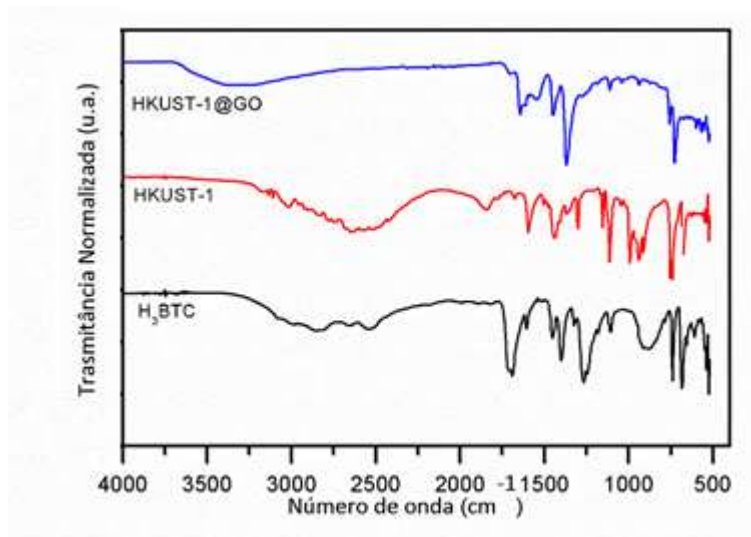


O óxido de grafeno apresenta uma banda em 3600 e 3400 cm^{-1} que corresponde aos grupos hidroxílicos, uma banda a 1720 cm^{-1} que corresponde ao grupo carbonila (C=O) presente na superfície e, outra a aproximadamente 1580 cm^{-1} que é atribuída aos carbonos aromáticos presentes na estrutura do óxido de grafeno (ALAM et al., 2017). O ombro observado em, aproximadamente, 1200 cm^{-1} provavelmente está associado às vibrações de estiramento de grupamentos C-O-C do grupo epóxi, enquanto que a banda em 1060 cm^{-1} está relacionada a estiramento dos grupos C-O (MEHL et al., 2014). Uma banda em 803 cm^{-1} característica de anel aromático para-substituído e finalmente uma banda em 662 cm^{-1} atribuída a deformação C-H do alceno. (CHEN,2013).

A espectroscopia FTIR foi utilizada para verificar os modos normais de vibração relacionados com a coordenação do ligante na formação das redes metalorgânicas e sua funcionalização com óxido de grafeno.

Os espectros de infravermelho do H₃BTC, HKUST-1 e HKUST-1@GO, apresentados na Figura 21, mostram semelhanças entre eles. As bandas entre 700 e 1700 cm⁻¹ são atribuídas ao ligante BTC. Na região entre 600 e 500 cm⁻¹ estão presentes os modos vibracionais que envolvem diretamente espécies de Cu(II) e aos modos vibracionais do alongamento Cu - Cu dos íons Cu(II) que formam a rede, além das vibrações de alongamento Cu-O. Os resultados do FTIR indicam que o ambiente químico das superfícies HKUST-1@GO é semelhante ao do HKUST-1 (LOERA-SIERNA, 2012, PETIT, 2010).

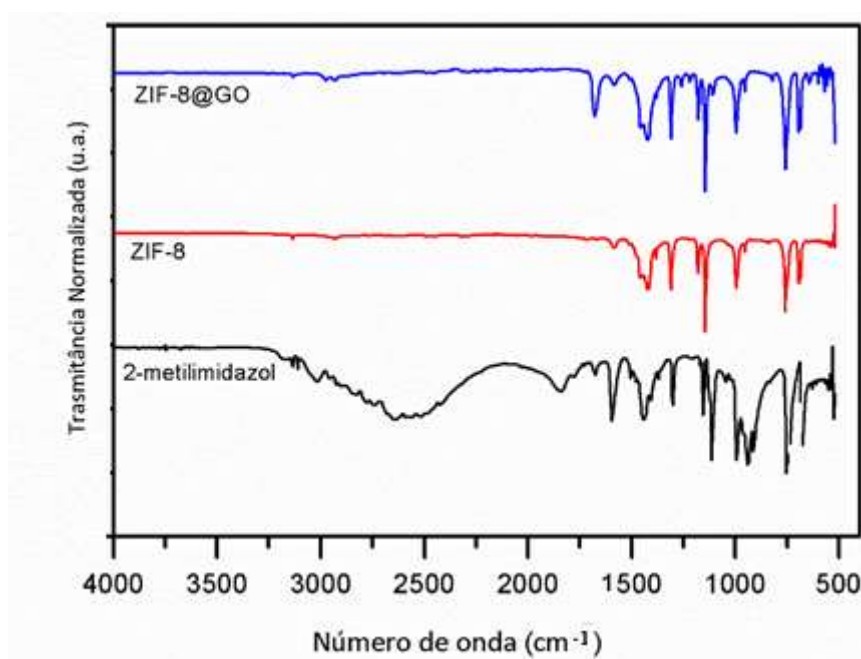
Figura 21. Espectro FTIR do H₃BTC, HKUST-1 e HKUST-1@GO.



O espectro de infravermelho do 2-metilimidazol, Figura 22, mostra duas bandas a 3135 e 2928 cm⁻¹ atribuídas ao estriamento C-H aromático e as ligações C-H alifáticos do anel, respectivamente, uma banda em torno de 1595 cm⁻¹ relacionada ao alongamento C=C. Um pico perto dos 1575cm⁻¹ o qual representa a banda atribuída a vibração de alongamento C-N, as bandas na faixa de 1350-1500 cm⁻¹ associadas ao estiramento do anel imidazólico e bandas fortes em 1145 e 994 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento C - N das unidades de imidazole, o ZIF-8 apresenta as bandas características do ligante além das bandas em 754,8 e 699,1 cm⁻¹ atribuídas as ligações Zn-O e Zn-N do MOF

(CHIH-WEI, 2016). No entanto, no espectro de ZIF-8@GO, uma mudança clara foi observada na banda em cerca de $1735,1\text{ cm}^{-1}$, indicando a interação dos grupos C=O com o íon Zn^{2+} , estes resultados revelaram a funcionalização bem-sucedida do GO no adsorvente ZIF-8 (KARAGIARIDI 2012, YANG, 2015).

Figura 22. Espectro FTIR do ZIF-8 e ZIF-8@GO.



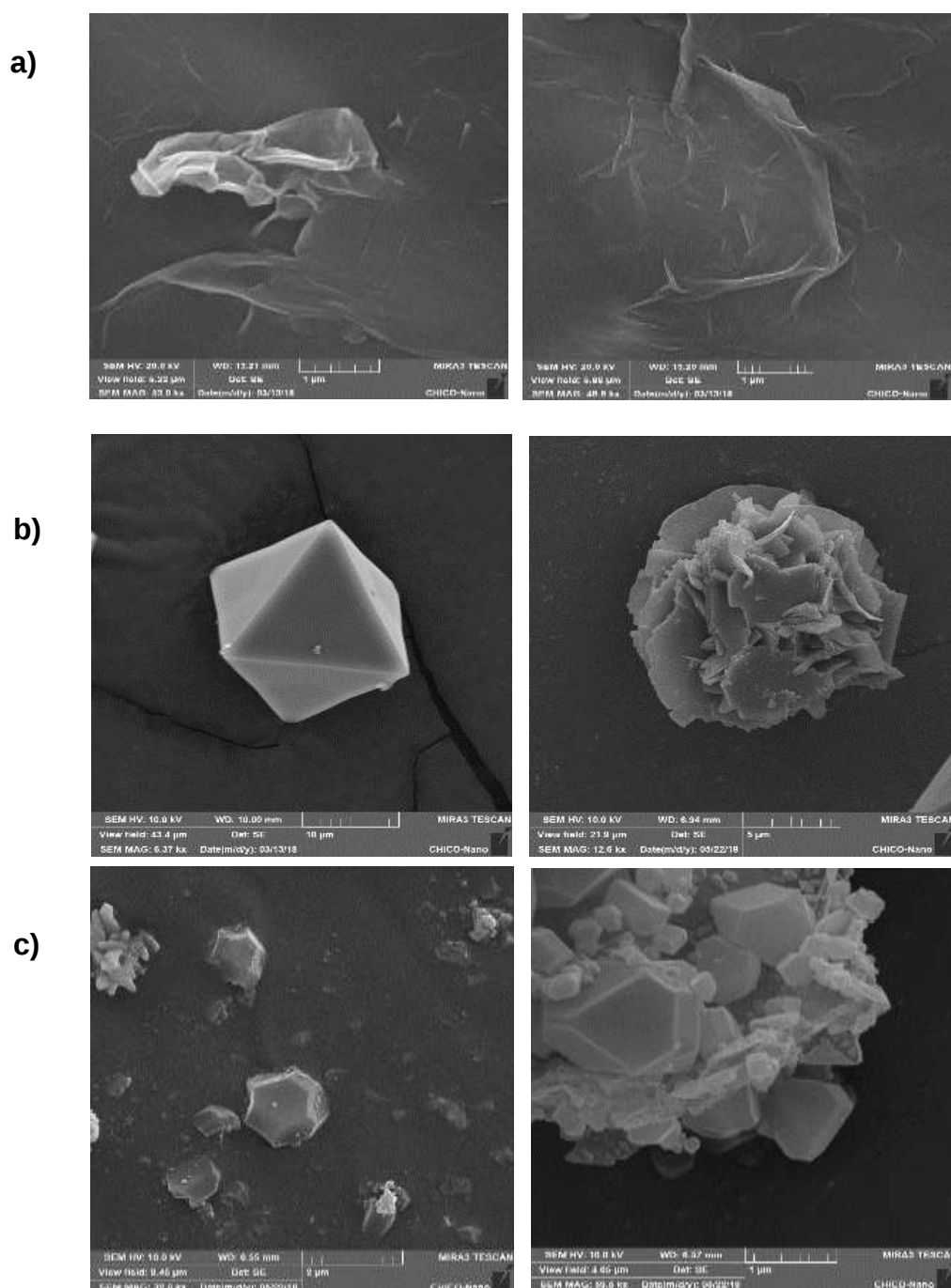
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Na Figura 23 são mostradas as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para os MOFs antes e após a funcionalização com óxido de grafeno.

A folha GO Figura 23a, exibiu uma morfologia típica, ligeiramente enrugada, com vários dobramentos onde é possível observar algumas camadas as quais estão distantes pelo grau de oxidação do material (SILVA, 2011). Os cristais de HKUST-1 sintetizados pelo método solvotermal apresentam morfologia octaédrica típica bem definida com uma faixa de tamanho de $2\text{--}5\text{ }\mu\text{m}$. Na Figura 23b, a direita, observa-se, as pequenas partículas octaédricas HKUST-1 homogeneamente incorporadas nas camadas GO, mudando o tamanho de partícula para $0,8 \pm 0,2\text{ }\mu\text{m}$ no composto HKUST-1@GO, o qual é mais uniforme e menor. Esta diferença ocorre devido as restrições nos graus de

liberdade para o crescimento dos cristais durante a síntese do compósito, ou seja, durante a síntese o GO pode exercer força de distorção nos cristais, resultando na diminuição de seu tamanho (HUANG, 2014).

Figura 23. a) Microscopias das lâminas de óxido de grafeno, escalas de 1 μm ; b) Microscopias dos cristais de HKUST-1 e HKUST-1@GO, escalas de 10 e 5 μm c) Microscopias dos cristais de ZIF-8 e ZIF-8@GO, escalas de 2 e 1 μm .

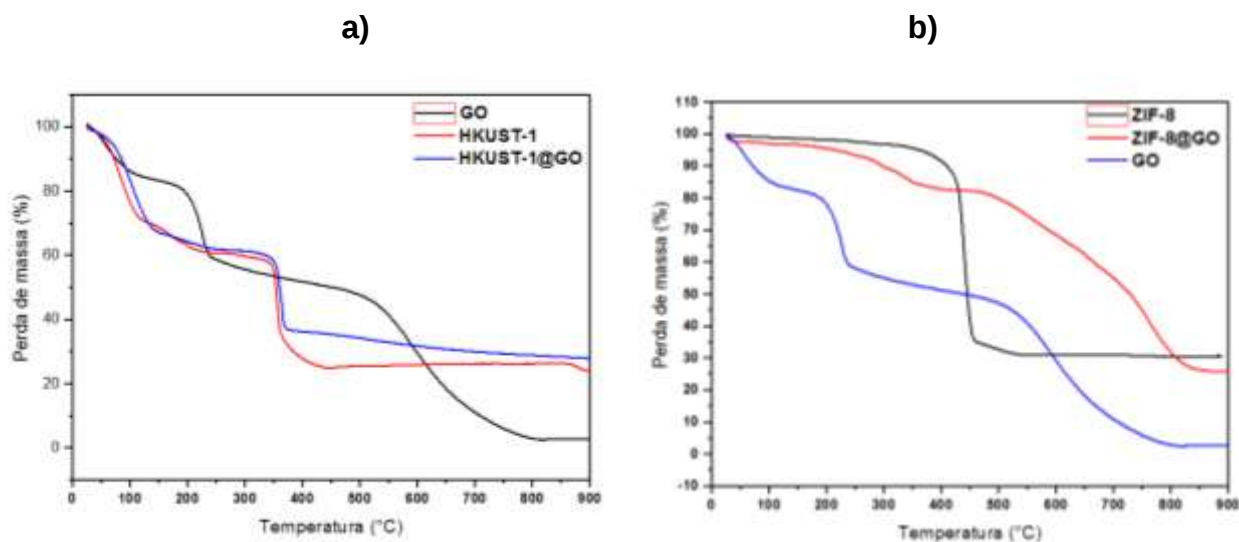


Os cristais monodispersos de ZIF-8, Figura 23c, têm morfologia hexagonal com a superfície lisa e tamanho de partícula na faixa de 50 a 100 nm, o tamanho ZIF-8@GO é relativamente uniforme e mantém sua morfologia. Devido a interação dos grupos funcionais do GO com o íon Zn^{2+} , o ZIF-8 cresceu in situ na superfície da folha GO. Na Figura 20c, a direita, observa-se a aglomeração de partículas do ZIF-8 na estrutura do óxido de grafeno.

5.1.5 Análise termogravimétrica

A Figura 21, apresenta a análise termogravimétrica do GO e dos MOFs antes e depois da funcionalização. Observa-se que o óxido de grafeno apresentou três regiões de perda de massa, a primeira com porcentagem de 17% aproximadamente, a 100 °C, associada a perda de água da amostra, a segunda de 22% entre 130-250°C, devido a degradação dos grupos funcionais (hidroxilas, carbonilas, entre outros), e a terceira de 45%, entre 400-650°C, relacionada com a combustão dos anéis. (CHEN et al, 2013; LEE, 2008)

Figura 24. Curvas termogravimétricas do GO, a) HKUST-1 e b) ZIF-8.



Na Figura 24a, o MOF HKUST-1@GO mostra curva semelhantes a o HKUST-1. Para o HKUST-1, na faixa de 25 a 100 °C, ocorre uma perda de massa relacionada à remoção de moléculas de solvente, neste caso, moléculas de

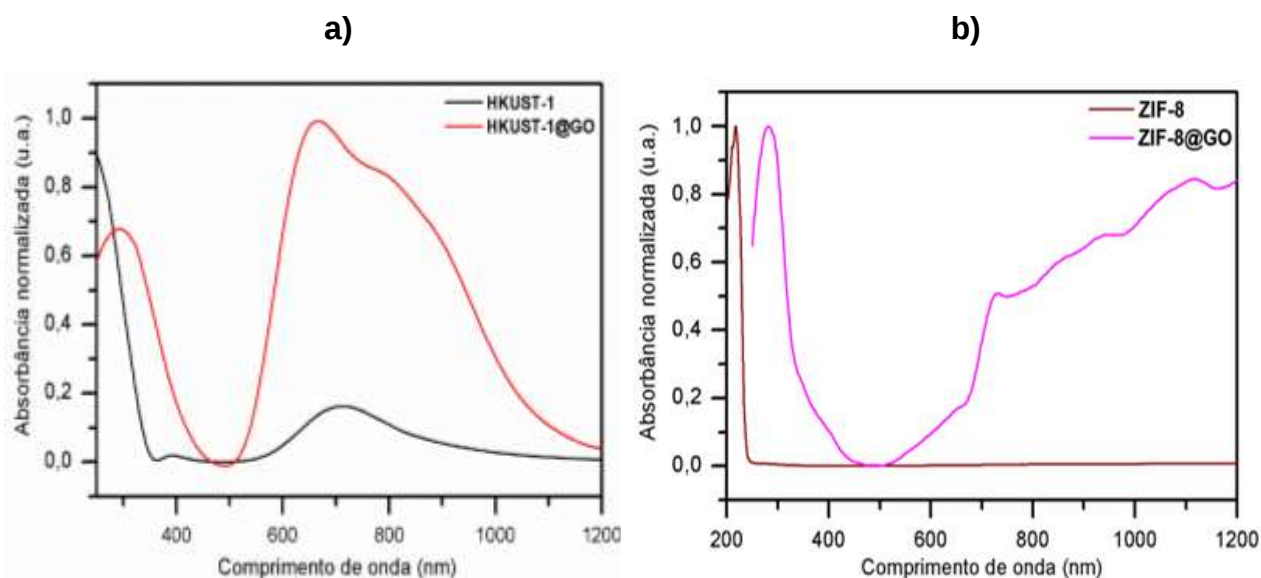
água; outra perda de peso gradual de 19% na faixa de 150 a 200 °C, correspondente a remoção de moléculas visitantes das cavidades e algumas espécies que não reagiram, uma perto dos 250 °C que representa a remoção da água de cristalização, e outra perto dos 400 °C relacionada com a decomposição do ligante BTC (SCHLICHTE, 2004).

A curva do, HKUST-1@GO mostra um deslocamento em comparação a HKUST-1 para uma temperatura ligeiramente maior o que significa que sua estabilidade térmica é ligeiramente melhor (PETIT, 2010). A curva do ZIF-8, Figura 21b, revelou uma leve perda de peso de 6% antes de 270 °C, atribuído à remoção de resíduos de solvente (por exemplo, metanol) ou algumas moléculas hospedeiras, uma forte perda de peso apareceu entre 350°C-550°C, indicando a decomposição das moléculas ligantes (SCHEJN et al, 2015). A decomposição de ZIF-8@GO começou em 200 °C, e é atribuída à remoção dos grupos funcionais de folhas GO (CHEN et al, 2016).

5.1.6 Espectroscopia UV- Vis

A Figura 25 mostra os espectros UV-Vis dos MOFs antes e depois da funcionalização, na qual pode se observar que o HKUST-1, Figura 22a, apresenta uma banda de adsorção em torno de 258 nm atribuída a uma transição de transferência de carga ligante para o metal (do oxigênio para o cobre) e outra banda de absorção (~700 nm) devido a uma transição $d \rightarrow d$ de íons Cu^{2+} octaédricos e, o ZIF-8 Figura 25b, apresenta uma banda característica em 230 nm a qual corresponde a transacciones de transferência de carga do ligante, 2-metilimidazol.

Os compostos funcionalizados com GO apresentam uma banda de absorção perto dos 230 nm para o HKUST-1@GO e 265 nm para o ZIF-8@GO que corresponde às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, das ligações $\text{C}=\text{C}$ dos anéis aromáticos do óxido e um ombro em 300 nm atribuído a transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$, das ligações do tipo $\text{C}=\text{O}$, a diferença nos espectros é devido a dispersão do GO no solvente utilizado na síntese do MOF. A interação entre o HKUST-1 e o GO, desloca o sinal a 718 nm do HKUST-1 puro para 676 nm.

Figura 25. Espectros de absorção Uv-VIS a) HKUST-1@GO e b) ZIF-8@GO

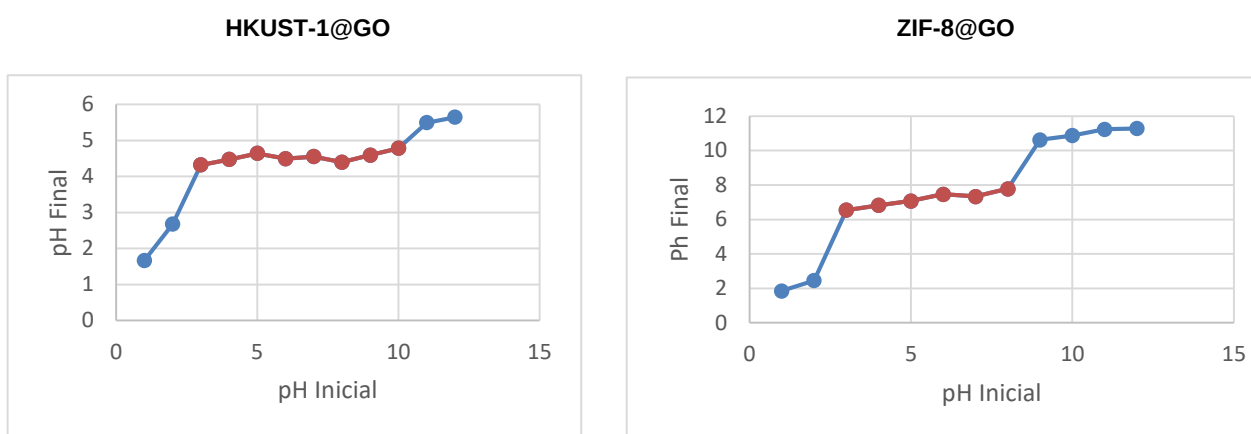
Para o ZIF-8@GO se observa um deslocamento na faixa de absorção o qual pode ser causado pela interação de carga ou transferência de energia entre a estrutura poliaromática gerada pela interação do ZIF-8 e o óxido de grafeno; sugerindo uma forte interação entre as espécies. O ZIF-8 puro não apresenta quase nenhuma adsorção de luz visível com comprimento de onda superior a 400 nm, enquanto o ZIF-8@GO aumenta a capacidade de captação de luz visível e exibe uma absorção distinta cobrindo toda a região visível (CHIN, 2009; LUO, 2011; LI, 2013; PAREDES et al., 2008; PRESTIPINO, 2006;).

5.1.7 Ponto de carga zero

Segundo o reportado na literatura se um material sólido entrar em contato com uma solução com pH abaixo do ponto de carga zero, a superfície é carregada positivamente, logo serão adsorvidas partículas carregadas negativamente para balancear as cargas. Neste caso, os adsorventes são mais eficazes para a remoção de espécies aniônicos. Na situação contrária, quando o sólido entra em contato com soluções de pH mais alto do que o ponto de carga zero, a superfície é carregada negativamente e o adsorvente é indicado para a remoção de espécies catiônicas. Este processo pode ser explicado pela atração eletrostática entre a carga gerada na superfície do material adsorvente e o grupo aniônico ou catiônico da solução (BRUM, 2010; GIANNETO, 2000;

RUTHVEN,1984). O pH no ponto de carga zero (pHPCZ) foi avaliado usando os MOFs Funcionalizados em solução de NaCl, com ajuste de pH de 1 a 12. A Figura 26 apresenta a relação entre o pH inicial e final das soluções de NaCl depois de entrar em contato com os materiais de estudo.

Figura 26. Ponto da carga zero do HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.



O pH no PCZ foi calculado a partir da média aritmética dos pontos que se apresentaram constantes para o pH final. O valor encontrado para os adsorventes HKUST-1@GO e ZIF-8@GO foram 4,53 e 7,17 respectivamente.

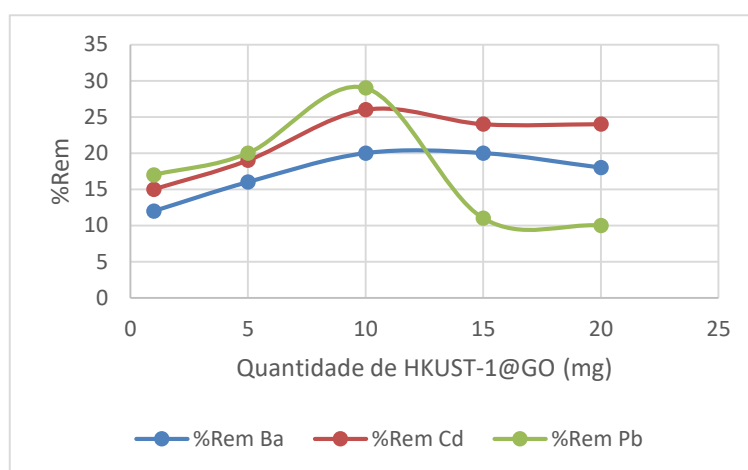
5.2 Metodologia de superfície de resposta

5.2.1 Testes univariados

Primeiramente foram definidas as condições ótimas para uma melhor análise do processo de remoção dos metais, os parâmetros estudados foram agitação, tempo de reação, quantidade dos MOFs e concentração inicial do metal. A quantidade do MOFs foi definida através de uma série de experimentos de remoção para cada metal, onde cada parâmetro foi analisado separadamente. A quantidade foi fixada em 10 mg para o HKUST-1@GO e 5 mg para o ZIF-8@GO, com uma velocidade de agitação de 1000 rpm para todos os ensaios realizados.

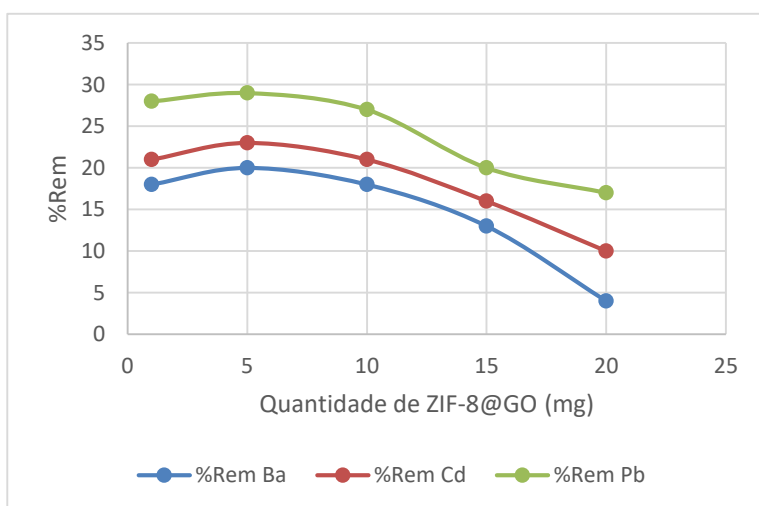
As porcentagens de remoção em relação à dose de MOF são mostradas na Figura 27. Observa-se que há um aumento significativo na remoção percentual de Ba(II), Cd(II) e Pb(II) com aumento na dose de HKUST-1@GO até 10 mg, devido provavelmente à disponibilidade de maior área superficial e mais locais para a adsorção dos metais.

Figura 27. Influência da dose de HKUST-1@GO no processo de remoção do metal.



Quanto ao ZIF-8@GO, Figura 28, a quantidade adsorvida de Ba(II), Cd(II) e Pb(II), manteve-se praticamente constante com baixa quantidade de MOF (5mg) e diminuiu conforme aumentou de 10 para 15 mg.

Figura 28. Influência da dose de ZIF-8@GO no processo de remoção do metal.



Estes resultados podem ser explicados pela área superficial do adsorvente e os locais de adsorção disponíveis em cada MOF. Quando a quantidade de adsorvente é menor, a superfície é saturada com os íons e a concentração residual de metais pesados na solução é grande. No caso contrário, uma maior quantidade do material aumentaria o número de locais de adsorção o que levaria à uma instauração dos mesmos depois da remoção máxima dos íons.

5.2.2 Planejamento experimental fatorial 2³

Com o objetivo de determinar os valores de pH, tempo de agitação e concentração inicial do metal, tendo como parâmetro de resposta a maior porcentagem de remoção do metal, realizou-se um planejamento fatorial 2³ com duplicata no ponto central para cada metal estudado (Cd, Ba e Pb).

Na Tabela 5 são mostrados os percentuais de remoção dos metais (Ba, Cd e Pb) usando HKUST-1@GO, para cada teste do planejamento. Os resultados são as médias de três réplicas obtidas experimentalmente em cada combinação de níveis.

Tabela 5. Porcentagem de remoção dos metais Ba, Cd e Pb usando HKUST-1@GO, para cada ensaio do planejamento fatorial.

Ph	C _o	t	%Rem _{Ba}	%Rem _{Cd}	%Rem _{Pb}
0	0	0	36,7 ± 0,3	50,3 ± 0,2	61,1 ± 0,2
-1	-1	1	2,10 ± 0,24	48,1 ± 0,8	18,4 ± 0,3
1	1	1	50,4 ± 0,4	3,12 ± 0,52	32,4 ± 0,2
-1	1	1	34,2 ± 0,4	23,1 ± 0,2	4,53 ± 0,22
-1	1	-1	54,3 ± 0,1	38,3 ± 0,3	28,9 ± 0,4
1	1	-1	45,3 ± 0,4	13,9 ± 0,3	80,3 ± 0,65
1	-1	-1	17,2 ± 0,4	79,4 ± 0,6	54,5 ± 0,7
0	0	0	35,3 ± 0,5	51,2 ± 0,3	60,3 ± 0,4
1	-1	1	6,30 ± 0,21	8,12 ± 0,74	70,3 ± 0,9
-1	-1	-1	4,30 ± 0,38	63,2 ± 0,3	93,2 ± 0,8

Com base nos resultados de remoção dos metais obtidos experimentalmente e dispostos nas matrizes do planejamento experimental, pode-se concluir que, para o Ba(II) e Pb(II), a maior porcentagem de remoção

ocorreu nos níveis de pH mínimo (pH 6) e o Cd(II) no ponto máximo (pH 10); a concentração inicial nos níveis mínimos (5mg/L) para o Pb(II) e o Cd(II) e no nível máximo (15mg/L) para o Ba(II), e, o tempo de agitação de 1h foi suficiente para os três metais de estudo,

Nestas condições, usando o adsorvente HKUST-1@GO obteve-se porcentagens de remoção de 54,3%, 79,4% e 93,2% para o Ba(II), Cd(II) e Pb(II) respectivamente. Usando HKUST-1@GO, as maiores porcentagens de remoção a pH 6,0 para os íons Ba(II) e Pb(II), espécies presentes totalmente em estado iônico, indica que a remoção do metal deveu-se principalmente por adsorção e não precipitação. Portanto, acima de pH 9,0, a remoção de Cd (II) deveu-se provavelmente ao efeito misto de adsorção dos íons metálicos e formação de espécies insolúveis do metal.

Os resultados de remoção dos metais obtidos experimentalmente e dispostos nas matrizes do planejamento experimental usando o adsorvente ZIF-8@GO, são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Porcentagem de remoção dos metais Ba, Cd e Pb usando ZIF-8@GO, para cada ensaio do planejamento fatorial.

Ph	C _o	t	%Rem _{Ba}	%Rem _{Cd}	%Rem _{Pb}
-1	-1	1	43,2 ± 0,9	85,6 ± 0,7	64,3 ± 0,5
-1	1	1	71,1 ± 0,4	43,1 ± 0,3	30,1 ± 0,8
1	1	-1	2,13 ± 0,82	6,23 ± 0,54	28,5 ± 0,5
1	-1	-1	7,43 ± 0,23	12,4 ± 0,3	12,5 ± 0,6
-1	-1	-1	50,1 ± 0,4	70,3 ± 0,6	70,2 ± 0,8
-1	1	-1	32,4 ± 0,1	28,4 ± 0,7	96,2 ± 0,2
1	-1	1	3,23 ± 0,65	15,2 ± 0,6	58,4 ± 0,3
1	1	1	49,2 ± 0,3	4,32 ± 0,43	34,3 ± 0,6
0	0	0	34,1 ± 0,5	51,2 ± 0,6	88,1 ± 0,3
0	0	0	32,1 ± 0,2	49,2 ± 0,3	83,7 ± 0,4

De acordo com a Tabela 9, pode-se concluir que, para o Ba(II), Cd(II) e Pb(II), o ponto de máxima remoção ocorreu nos níveis de pH mínimo (pH 9), quanto a concentração inicial nos níveis máximos (15 mg/L) para o Ba(II) e o Pb(II) e no nível mínimo (5 mg/L) para o Cd(II) e tempo de agitação máximo (5 h) para o Ba(II) e Cd(II) e mínimo (1 h) para o Pb(II). Nestas condições, obteve-

se porcentagens de remoção de 71,1%, 85,6% e 96,4% para o Ba(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente.

5.2.3 Análise de regressão

A avaliação dos parâmetros foi feita separadamente para cada metal e para cada MOF, porém foi observado que a análise de regressão de cada resposta pode ser ajustada a uma equação polinomial para cada sistema estudado.

$$\%Rem_{Me} = \beta_0 + \beta_1. pH + \beta_2. Co + \beta_3. t + \beta_4. pH*Co + \beta_5. pH*t + \beta_6. Co *t + \beta_7. pH*Co*t + \beta_8 \text{ Ponto central} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $\%Rem_{Me}$ é a porcentagem de remoção do metal, onde pH é referente ao pH inicial da solução de metal, Co a concentração inicial do metal e t o tempo de agitação. Os parâmetros β foram calculados a partir da matriz do planejamento com os dados experimentais com o programa estatístico Minitab 18, a apresentação dos modelos encontrados pelo planejamento 2^3 foram subdivididos de acordo com cada metal estudado e o adsorvente utilizado.

5.2.3.1 Bário

A Tabela 7 apresenta os coeficientes estimados para a Equação (2), utilizando os dados relativos a remoção do bário. A probabilidade de significância é descrita pela letra “p”. Adotando um nível de confiança de 95%, os parâmetros que apresentam o valor de p maior que 0,05 não são considerados estatisticamente significativos.

Tabela 7. Parâmetros estimados para remoção de Bário usando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO

HKUST-1@GO				ZIF-8@GO			
Parâmetro	Valor	Desvio padrão	P	Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
β_0	26,763	0,350	0,008	β_0	33,199	0,507	0,010
β_1	5,288	0,350	0,042	β_1	-23,661	0,507	0,014
β_2	19,288	0,350	0,012	β_2	-12,681	0,507	0,025
β_3	-3,512	0,350	0,063	β_3	3,861	0,507	0,083
β_4	1,012	0,350	0,212	β_4	8,419	0,507	0,038
β_5	-0,187	0,350	0,687	β_5	-3,639	0,507	0,088
β_6	-0,237	0,350	0,620	β_6	-0,659	0,507	0,418
β_7	1,987	0,350	0,111	β_7	-0,519	0,507	0,493
β_8	9,237	0,783	0,054	β_8	17,02	1,13	0,042

A Equação 3 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do Bário (%Rem_{Ba}) usando HKUST-1@GO com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação).

$$\% \text{Rem}_{\text{Ba}} = 26,763 + 2,644 \text{ pH} + 9,644 \text{ Co} + 4,6185 \text{ Pt Ctral} \quad (\text{Equação 3})$$

A Equação 3.1 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do Bário (%Rem_{Ba}) usando ZIF-8@GO com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação).

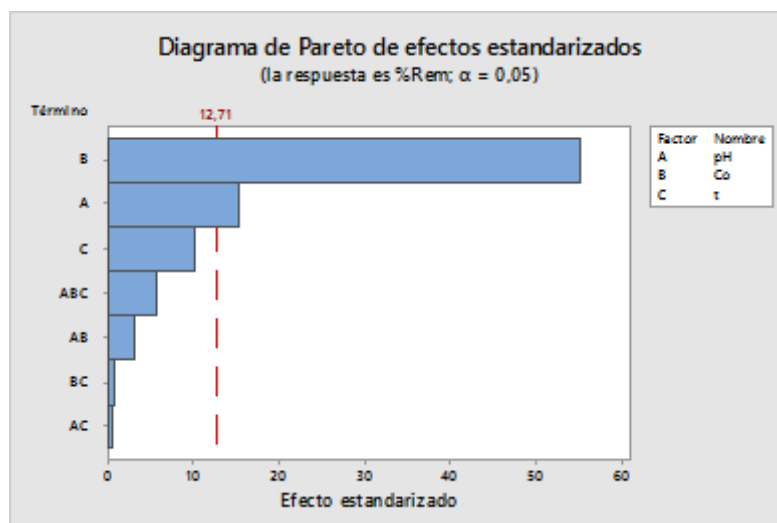
$$\%Rem_{Ba} = \mathbf{33,199} - \mathbf{23,661\ pH} + \mathbf{3,861\ t} + \mathbf{8,51\ Pt\ Ctral} \quad (\text{Equação 3,1})$$

Os valores da equação 3 e 3.1 destacados em negrito, foram estatisticamente significativas pelo teste de probabilidade de significância ($p < 0,05$), e os valores sem destaque não foram estatisticamente significativos.

O Diagrama de Pareto foi utilizado na análise e cálculo dos efeitos de cada parâmetro. Nesse gráfico os efeitos com valores superiores a 0,05 possuem significância estatística e o sinal dos efeitos estimados (+ ou -) indicam a tendência do comportamento da variável no processo. Valores positivos indicam que a variável analisada é diretamente proporcional a resposta e valores negativos indicam que a variável é inversamente proporcional a resposta.

O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando HKUST-1@GO está representado na Figura 29.

Figura 29. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando HKUST-1@GO.

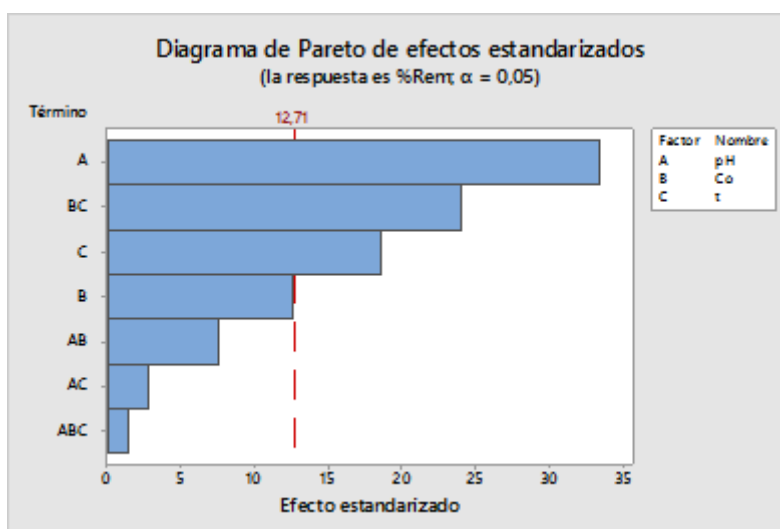


Analisando o Diagrama de Pareto apresentado, pode-se constatar que a concentração inicial do metal teve efeito significativo positivo, o aumento da concentração inicial do metal implicará no aumento da eficiência de remoção do metal. O parâmetro pH também apresenta um efeito significativo positivo, contribuindo de forma a aumentar a remoção. O tempo de agitação e as

interações lineares entre as variáveis independentes não tiveram efeito significativo.

O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando ZIF-8@GO está representado na Figura 30.

Figura 30. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de Bário usando ZIF-8@GO.



Pode-se observar na Figura 30, que a concentração inicial do metal teve efeito significativo positivo, o aumento do pH da solução do metal e o tempo de agitação implicará no aumento da eficiência de remoção do metal apresentando um efeito significativo positivo. A interação entre a concentração inicial do metal e o tempo também tem efeito positivo. As demais interações entre o pH e os outros parâmetros assim como a combinação dos três não tiveram efeito significativo.

5.2.3.2 Cádmiu

A Tabela 8 apresenta os parâmetros estimados para a Equação (2), utilizando os dados relativos a remoção de cádmio usando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO. A probabilidade de significância é descrita pela letra “p”. Adotando um nível de significância de 5%, os parâmetros que apresentam o valor de p maior que 0,05 não são considerados estatisticamente significativos.

Tabela 8. Parâmetros estimados para a remoção de cádmio usando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO.

HKUST-1@GO				ZIF-8@GO			
Parâmetro	Valor	Desvio padrão	P	Parâmetro	Valor	Desvio padrão	P
β_0	34,604	0,225	0,004	β_0	32,353	0,505	0,010
β_1	-12,526	0,225	0,011	β_1	-16,852	0,505	0,019
β_2	-15,006	0,225	0,010	β_2	6,357	0,505	0,050
β_3	-13,989	0,225	0,010	β_3	9,332	0,505	0,034
β_4	1,424	0,225	0,100	β_4	3,813	0,505	0,084
β_5	-2,469	0,225	0,058	β_5	1,388	0,505	0,222
β_6	7,501	0,225	0,019	β_6	12,113	0,505	0,027
β_7	3,581	0,225	0,040	β_7	0,708	0,505	0,395
β_8	16,146	0,503	0,020	β_8	0,76	1,13	0,624

A equação 4 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do cádmio (%Rem_{Cd}) com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação) usando HKUST-1@GO.

$$\% \text{Rem}_{\text{Cd}} = 34,604 - 12,526 \text{ pH} - 15,006 \text{ Co} - 13,989 \text{ t} + 7,501 \text{ Co} \cdot \text{t} + 3,581 \text{ pH} \cdot \text{Co} \cdot \text{t} + 8,073 \text{ Pt Ctral} \quad (\text{Equação 4})$$

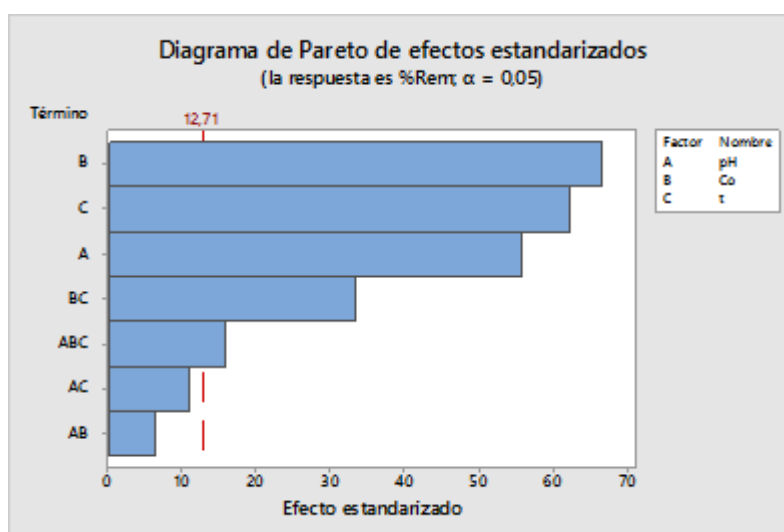
A equação 4,1 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção do cádmio (%Rem_{Cd}) com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação) usando ZIF-8@GO.

$$\% \text{Rem}_{\text{Cd}} = \mathbf{32,353} - \mathbf{16,852} \text{ pH} + \mathbf{6,357} \text{ Co} + \mathbf{9,332} \text{ t} + \mathbf{12,113} \text{ Co} \cdot \text{t} + 0,38 \text{ Pt Ctral} \quad (\text{Equação 4,1})$$

Os valores da equação 4 e 4,1 destacadas em negrito foram estatisticamente significativas pelo teste de probabilidade de significância ($p < 0,05$), e os valores sem destaque não foram estatisticamente significativos.

A Figura 31 ilustra o Diagrama de Pareto com os efeitos de cada parâmetro avaliado na remoção de cádmio usando HKUST-1@GO.

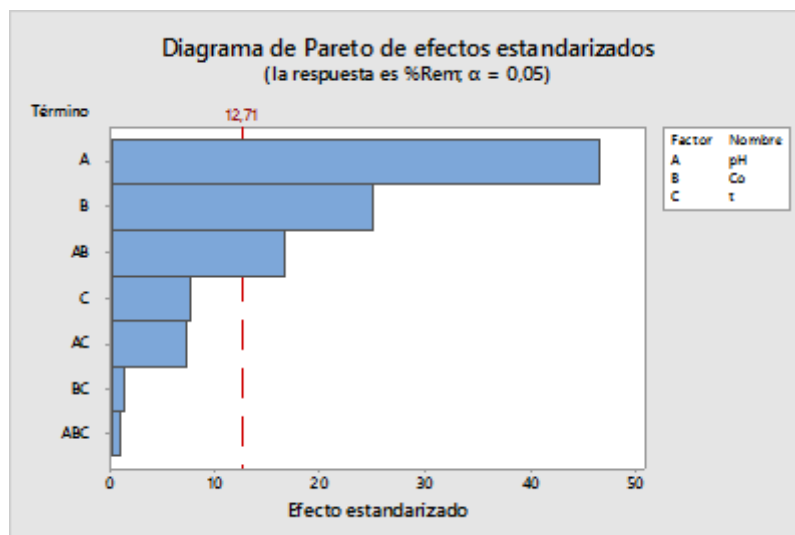
Figura 31. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio usando HKUST-1@GO.



Como pode ser verificado no diagrama, o pH, a concentração inicial do metal e o tempo de agitação tiveram efeito positivo na remoção do cádmio, assim como a interação entre a concentração do metal e o tempo de agitação e a combinação dos três parâmetros, um aumento nos valores dessas três variáveis incrementará a porcentagem de remoção. No entanto, a combinação do pH com os demais fatores não apresentou relevância significativa como efeito na resposta.

A Figura 32 ilustra o Diagrama de Pareto com os efeitos de cada parâmetro avaliado na remoção de cádmio usando ZIF-8@GO.

Figura 32. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de cádmio usando ZIF-8@GO.



O pH e a concentração inicial do metal e a interação deles tiveram efeito significativo positivo na remoção do cádmio. Um aumento nos valores desses dos parâmetros ocasionará no aumento na porcentagem de remoção. No entanto, o tempo de agitação, suas combinações com os outros parâmetros e as interações dos três não apresentaram um efeito significativo na porcentagem de remoção quando foi utilizado o adsorvente ZIF-8@GO.

5.2.3.3 Chumbo

A Tabela 9 apresenta os parâmetros estimados para a Equação 5, utilizando os dados relativos a remoção de chumbo utilizando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO

Tabela 9. Parâmetros estimados para a remoção de chumbo utilizando HKUST-1@GO e ZIF-8@GO

HKUST-1@GO				ZIF-8@GO			
Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p	Parâmetro	Valor	Desvio padrão	p
β_0	47,816	0,200	0,003	β_0	35,28	1,95	0,035
β_1	21,234	0,200	0,006	β_1	-21,53	1,95	0,047
β_2	-11,284	0,200	0,011	β_2	-14,31	1,95	0,086
β_3	-16,409	0,200	0,008	β_3	3,76	1,95	0,305
β_4	-1,416	0,200	0,089	β_4	5,83	1,95	0,205
β_5	-1,291	0,200	0,098	β_5	-3,79	1,95	0,302
β_6	-1,659	0,200	0,076	β_6	-1,01	1,95	0,696
β_7	-4,591	0,200	0,028	β_7	0,09	1,95	0,970
β_8	12,884	0,447	0,022	β_8	18,72	4,36	0,146

A Equação 5 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção de chumbo (%Rem_{Pb}) com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação) usando HKUST-1@GO

$$\% \text{Rem}_{\text{Pb}} = 47,816 + 21,234 \text{ pH} - 11,284 \text{ Co} - 16,409 \text{ t} - 4,591 \text{ pH} \cdot \text{Co} \cdot \text{t} + 6,442 \text{ Pt Ctral} \quad (\text{Equação 5})$$

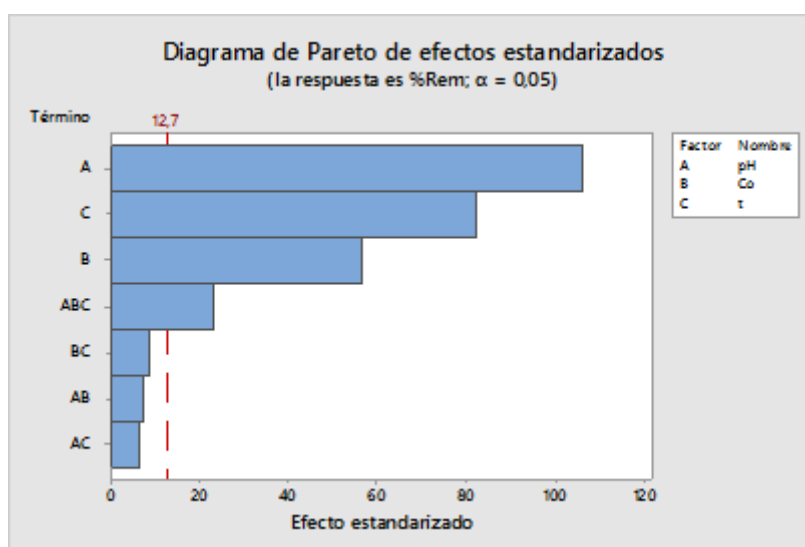
A Equação 5,1 apresenta o modelo codificado que relaciona a porcentagem de remoção de chumbo (%Rem_{Pb}) com as variáveis de entrada (pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação) usando ZIF-8@GO.

$$\%Rem_{Pb} = 35,28 - 21,53 pH + 9,36 Pt Ctrial$$

Os valores da equação 5 e 5,1 destacadas em negrito foram estatisticamente significativas pelo teste de probabilidade de significância ($p < 0,05$), e os valores sem destaque não foram estatisticamente significativos.

Na Figura 33 é mostrado o Diagrama de Pareto, onde observa-se que o pH, concentração inicial do metal e tempo de agitação, bem como a interação entre os três parâmetros apresentou um efeito significativo, onde seus respectivos aumentos melhoram a eficiência de remoção do metal.

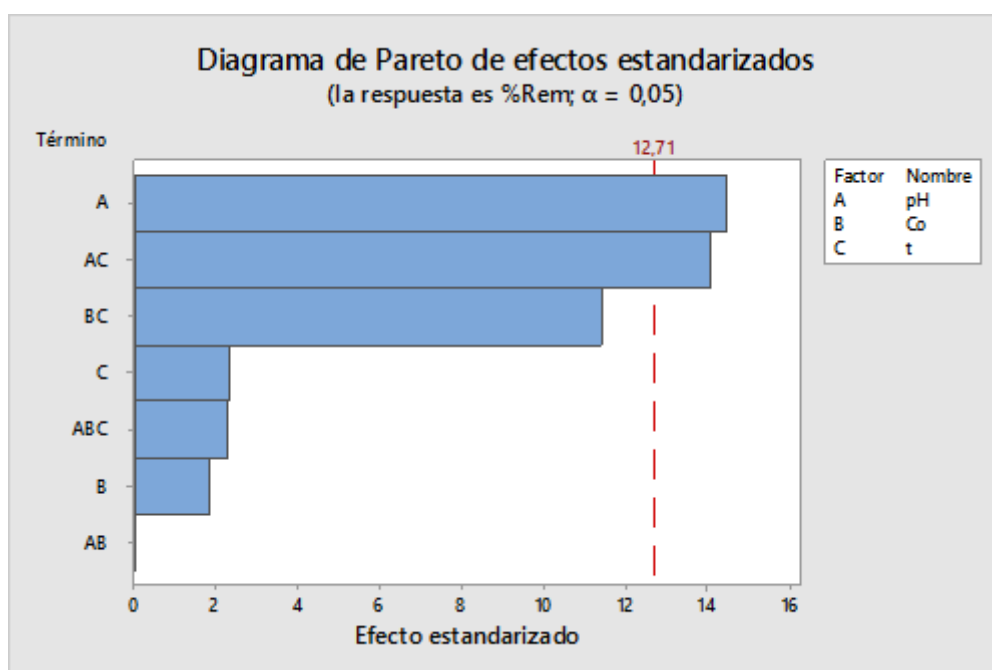
Figura 33. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de chumbo usando HKUST-1@GO.



Por outro lado, as interações lineares entre as variáveis independentes não tiveram efeito significativo. O Diagrama de Pareto para o processo de remoção de chumbo usando ZIF-8@GO é mostrado na Figura 34.

Como pode ser verificado no diagrama, o pH e a interação dele com o tempo de agitação tiveram efeito significativo positivo na remoção do chumbo. Um aumento nos valores desses dos parâmetros ocasionará como resposta o aumento na porcentagem de remoção usando o adsorvente ZIF-8@GO. No entanto, os demais parâmetros tais como concentração inicial do metal, tempo de agitação e suas combinações com os outros parâmetros não apresentaram um efeito significativo na variável resposta.

Figura 34. Diagrama de Pareto para o processo de remoção de chumbo usando ZIF-8@GO.



Dos resultados apresentados, pode-se concluir que o pH é o parâmetro mais importante a ser levado em consideração no processo de remoção dos metais analisados, pois afeta a solubilidade dos metais e a ativação dos grupos funcionais das redes metalorgânicas. O pH tem forte efeito na química aquosa do cátion metálico, dominado por aquo e hidroxocomplexos e condicionada pela acidez do próprio cátion. Os grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente também estão sujeitos ao efeito do pH devido à competição dos íons pelos sítios ativos ionizáveis (ABNEY et al, 2014). Em pH mais alto, o aumento nos íons OH^- causa uma diminuição na adsorção de íons metálicos na interface adsorvente-adsorvato. Na faixa de pH mais baixa, o metal está presente

predominantemente como íons metálicos na solução e existe uma competição entre íons H^+ e M^+ pelos sítios ativos do MOF, levando a uma baixa remoção de metal. A repulsão extensiva de íons metálicos devido à protonação da superfície adsorvente em pH mais baixo, pode ser outro motivo para diminuição na adsorção de metal em menor faixa de pH. Em valores baixos de pH a maioria dos grupos funcionais do material não são dissociados, no entanto, eles podem participar de reações complexas de formação. À medida que o pH aumenta, as cargas negativas no adsorvente também aumentam ocasionadas pelo estado iônico de alguns ligantes, como os grupos carboxila, favorecendo o estabelecimento de ligações com íons metálicos (BULUT et al, 2007; ARGUN et al ,2007). Íons de massa grande apresentam volume adequado que gera uma separação eficiente de cargas dentro do íon metálico, permitindo uma alta polarizabilidade dentro do íon que minimiza as repulsões elétron-elétron entre o adsorvente e o adsorvato. Em outras palavras, se tiver cátions isovalentes, o íon de peso atômico maior será melhor e mais eficientemente adsorvido em relação aos demais devido à sua acidez e sua interação com o adsorvente será favorecida. A heterogeneidade nas porcentagens de remoção pode ser atribuída à sensibilidade do adsorvente ao pH da sorção segundo os valores do ponto de carga zero, em contraste, os grupos funcionais de cada material, percebem a alteração, mas não na mesma intensidade segundo a polaridade de cada um (MOHAM, 2007; NAEIMI e FAGHIHIAN, 2017). É importante que um material adsorvente ofereça adsorção rápida para minimizar o tempo necessário para remover metais pesados, assim ajuda a reduzir. Usando o MOF HKUST-1@GO o equilíbrio de adsorção foi atingido em 1 h para os três metais pesados de estudo, o que sugere uma excelente afinidade do metal com a superfície do material adsorvente. Com o ZIF-8@GO só o Pb(II) teve um equilíbrio de adsorção de 1h, no entanto, para o Cd(II) e o Ba(II) o tempo de agitação necessário para obter as maiores porcentagens de remoção foi de 5h, provavelmente decorrente de processos de adsorção e desorção que ocorrem depois que os sítios ativos do material estejam saturados (WEN et al., 2018).

6 CONCLUSÕES

- Os materiais porosos obtidos neste estudo sintetizados pelo método solvotermal, empregando a estrutura do MOF e óxido de grafeno como precursores, mostrou-se como uma promissora estratégia na funcionalização e seletividade do óxido de grafeno como adsorvente, em soluções aquosas de metais pesados
- Ficou demonstrado neste trabalho a síntese e caracterização dos compósitos HKUST-1@GO e ZIF-8@GO. Os quais apresentaram uma boa seletividade frente a processos de remoção de metais pesados em um ambiente aquoso
- A realização desse trabalho mostrou que os MOFs HKUST-1@GO com porcentagens de remoção de 93,2%, 79,4% e 54,3% e o ZIF-8@GO com %Rem de 96,4%, 85,6% e 71,1% são capazes de remover satisfatoriamente metais pesados tais como bário, cádmio e chumbo, respectivamente.
- A modelagem e análise estatística, através da realização de um planejamento fatorial 2^3 , permitiram a geração de modelos que descrevem o processo de remoção dos três metais. Tais modelos foram considerados estatisticamente significativos e preditivos.
- A análise dos parâmetros tempo, pH, concentração inicial do metal e o tempo de agitação dos metais estudados, mostraram que usando os adsorventes HKUST-1@GO e o ZIF-8@GO, o pH e a concentração inicial do metal são parâmetros favoráveis à remoção do metal enquanto que o tempo de agitação, não apresenta significância relevante na variável resposta na maioria dos experimentos.

7 PERSPECTIVAS

- Investigar a capacidade de remoção desses materiais frente a outros metais pesados, podem também fornecer resultados interessantes.
- Realizar estudos cinéticos para avaliar que tipo de equação (Isoterma de Langmuir, Freundlich, etc) o sistema obedece.
- Construir modelo cinético usando quimiometria MCE - ALS

REFERÊNCIAS

ABNEY, C.W., GILHULA, J.C., LU, K., LIN, W. A water-stable inorganic sorbents for rapid and efficient extraction of heavy metals. Adv. cationic metalorganic framework as a dual adsorbent of oxoanion pollutants. *Mater.* 26, 7993e7996. *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 7811e7815, 2014.

ALBANIS, T. A.; HELA, D. G.; SAKELLARIDES, T. M.; KONSTANTINOY, I. K. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disk and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 823, p. 59-71, 1998.

AGUILERA-SIGALAT, J., BRADSHAW, D. Synthesis and applications of metal-organic frameworkndashquantum dot (QD@MOF) composites, *Coordination Chemistry Reviews* (2015),

ARGO, D. G., AND CULP, G. L., "Heavy Metals Removal in Wastewater Treatment Processes: Part 1." *Water b- Sew. Works*, 119, 8, 62; 1972.

ARGUN, M.E., DURSUN, S., OZDEMIR, C. AND KARATAS, M. Heavy Metal Adsorption by Modified Oak Sawdust: Thermodynamics and Kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 77-85, 2007.

ATA-UR-REHMAN, TIRMIZI, S. A., BADSHAH, A., AMMAD, H. M., JAWAD, M., ABBAS, S. M., KHAN, S. U.-D. Synthesis of highly stable MOF-5@MWCNTs nanocomposite with improved hydrophobic properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(1), 26–33, 2018.

AUTIE, G., CASTRO, M, AUTIE, A., RODRIGUEZ-CASTELLON, E., AGUIRRE, C., AND REGUERA, E. Cu-BTC and Fe-BTC metal– organic frameworks: role of the materials structural features on their performance for volatile hydrocarbons separation, *Colloids Surf., A*, 2015, 481, 351–357

AZAD F. N., GHAEDI M., DASHTIAN K., HAJATI S. AND PEZESHKPOUR V. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon–HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: Taguchi optimization. *Ultrason. Sonochem*; 31: 383-393, 2016.

AZEVEDO, D. A.; LACORTE, S.; VINHAS, T.; VIANA, P.; BARCELÓ, D. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 879, p. 13-26, 2000.

BAIRD, C. Química ambiental. Trad. M.A.L. Recio e L.C.M. Carrera. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002

BANDOSZ, T. J., & PETIT, C. MOF/graphite oxide hybrid materials: exploring the new concept of adsorbents and catalysts. *Adsorption*, 17(1), 5–16, 2010.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 4ª ed. Porto Alegre - RS: Bookman, 2010, 414 p.

BEHERA B. C.; MISHRA R. R.; PATRA J. K.; DUTTA S. K.; THATOI, H. N. Physico chemical properties of water sample collected from Mangrove Ecosystem of Mahanadi river delta, Odisha, India. *American Journal of Marine Science*, v. 2, n. 1, p. 19-24, 2014.

BELLAROSA, L., CALERO, S., & LÓPEZ, N. Early stages in the degradation of metal–organic frameworks in liquid water from first-principles molecular dynamics. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(20), 7240, 2012.

BÉTARD, A., & FISCHER, R. A. Metal–Organic Framework Thin Films: From Fundamentals to Applications. *Chemical Reviews*, 112, 2011.

BISWAL, D.; KUSALIK, P. G. Probing Molecular Mechanisms of Self-Assembly in Metal– Organic Frameworks. *ACS Nano*, v. 11, n. 1, p. 258–268, 24 jan. 2017.

BLANTON, T.N.; MAJUMDAR, D. X-ray diffraction characterization of polymer intercalated graphite oxide. *Powder Diffraction*, v. 27, p. 104-107, 2012.

BOA MORTE, E. S.; COSTA, L. M.; NÓBREGA, J. A.; KORN, M. G. A. Multielement determination in acid-digested soy protein formulations by inductively coupled plasma–optical emission spectrometry. *Food Additives and Contaminants Part A*, v. 25, n. 5, 2008, p. 616 – 621.

BOONYAPOOKANA B, UPATHAM ES, KRUATRACHUE M, POKETHITIYOOK P, SINGHAKAEW S. Phytoaccumulation and phytotoxicity of cadmium and chromium in duckweed *Wolffia globosa*. *Int J Phytoremed* 4:87–100, 2010.

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. 2^a ed. The Perkin-Elmer Corporation, 1997.

BRITO FILHO, Dilermando. *Toxicologia Humana e Geral*. Curitiba: Itaipu, 1983

BRUM, R. F.; MARINUCHI, R.; GOMES, J. M.; OSTROSKI, I. C.; ARROYO, P. A.; TAVARES, C. R. G.; BARROS, M. A. S. D.; Equilibrium Studies of Mn(II), Pb(II) and Cr(III) in Bone Char. *Chemical Engineering Transactions*; v. 21, 2010;

BULUT, Y., & TEZ, Z. Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19(2), 160–166, 2007.

BUTHER, D. J. Advances in inductively coupled plasma optical emission spectrometry for environmental analysis. *Instrumentation Science and Technology*, v. 38, 2010, p. 458 – 469.

CANLAN JIANG, BOMING FU, HAO CAI & TIANMING CAI. Efficient adsorptive removal of Congo red from aqueous solution by synthesized zeolitic imidazolate framework-8, *Chemical Speciation & Bioavailability*, 28:1-4, 199-208, 2016.

CANTU, D. C.; MCGRAIL, B. P.; GLEZAKOU, V.-A. Formation Mechanism of the Secondary Building Unit in a Chromium Terephthalate Metal–Organic Framework. *Chemistry of Materials*, v. 26, n. 22, p. 6401–6409, 25 nov. 2014.

CAPITANI, E. M. et. al. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. *Revista de Medicina Ribeirão Preto*. São Paulo; Vol. 42, nº 03. p. 311-318, 2009.

CHATTERJEE, A., & ABRAHAM, J. Desorption of heavy metals from metal loaded sorbents and e-wastes: A review. *Biotechnology Letters*. P 34 -39. 2019.

CHEN, B., YANG, Z., ZHU, Y., & XIA, Y. Zeolitic imidazolate framework materials: recent progress in synthesis and applications. *J. Mater. Chem. A*, 2(40), 16811–16831. 2014

CHEN, S.; BAO, P.; WANG, G. Synthesis of Fe₂O₃–CNT–graphene hybrid materials with an open three-dimensional nanostructure for high capacity lithium storage. *Nano Energy*, v. 2, p. 425–434, 2013.

CHOW, T.J., J.L. EARL, J.H. REED, N. HANSEN AND V. ORPHAN. Barium content of marine sediments near drilling sites: A potential pollutant indicator. *Mar. Pollut. Bull.*, 9: 97-99, 1978.

CHUI, S. S. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science*, 283(5405), 1148–1150, 1999.

CLEGG W. Current developments in small-molecule X-ray crystallography. *Comments Inorg.*; 26: 165-182. Chem. 2006.

COHEN, S. Z.; WAUCHOPE, R. D.; KLEIN, A. W.; EADSFORTH, C. V.; GRANEY, R. Offsite transport of pesticides in water mathematical models of

pesticide leaching and runoff. International Union of Pure and Applied Chemistry, v. 67, n. 12, p. 2109-2148, 1995.

CZAJA, A. U., TRUKHAN, N., & MÜLLER, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. Chemical Society Reviews, 38(5), 1284, p. 123-135. 2009.

DA SILVA, G. G. et al. Sonoelectrochemical synthesis of metal-organic frameworks. Synthetic Metals, v. 220, p. 369–373, out. 2016.

DHAKSHINAMOORTHY, A., & GARCIA, H. Metal–organic frameworks as solid catalysts for the synthesis of nitrogen-containing heterocycles. Chem. Soc. Rev., 43(16), 5750–5765. 2014.

DONG, Y. et al. Dual-Emission of Lanthanide Metal–Organic Frameworks Encapsulating Carbon-Based Dots for Ratiometric Detection of Water in Organic Solvents. Analytical Chemistry, v. 88, n. 3, pp. 1748–1752, 2 fev. 2016.

DURUIBE, J. O., OGWUEGBU, M. O., EGWURUGWU, J. N. Heavy metal pollution and human biotoxic effects, International Journal of Physical Sciences Vol. 2 (5), pp. 112-118, 2007

FRANZ, D.; FORREST A.K.; PHAM, T.; SPACE, B. Accurate H₂ Sorption Modeling in the rht-MOF NOTT-112 Using Explicit Polarization. Crystal Growth & Design 16 10 6024-6032; 2016.

FEREY, G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. Science, 309(5743), 2040–2042, 2005.

FERGUSON, J. E. The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects. 1^o ed. New York, Pergamon Press. pp 234-247. 1990.

FERNER, D.J. Toxicity, heavy metals. eMed. Journal, 2(5), 2001.

FERNANDES, L.H., MAINIER, F. B. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio, *Sistemas & Gestão* 9, pp 194-199, 20014.

FISCHER, R. A. Metal–Organic Frameworks—The New Jack of All Trades for (Inorganic) Chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 23, p. 5716–5717, 2014.

FISCHER, R. A.; WÖLL, C. Layer-by-Layer Liquid-Phase Epitaxy of Crystalline Coordination Polymers at Surfaces. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 34, p. 6205–6208, maio 2009.

FUJITA, M.; KWON, Y, J.; WASHIZU, S.; OGURA, K.; *J. AM. Chem.*,116, 1151. Soc. p 132-142. 1994

GANGU, K. K. et al. A review on contemporary Metal–Organic Framework materials. *Inorganica Chimica Acta*, v. 446, p. 61–74, maio 2016.

GE, J.; WU, Z.; WANG, Q.; YANG, S. Postsynthesis of titanium incorporated with amino-functionalization uio-66 for enhancing CO₂ uptake. School of Material and Chemistry Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, P. R. China. *Quím. Nova* vol.42 no.2 São Paulo, 2019

GIANNETTO, G.; MONTES, A.; RODRÍGUEZ, G.; *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*; Editorial Innovación Tecnológica; Caracas 2000

GOTTHARDT, M. A., SCHOCH, R., WOLF, S., BAUER, M., & KLEIST, W. Synthesis and characterization of bimetallic metal–organic framework Cu–Ru-BTC with HKUST-1 structure. *Dalton Transactions*, 44(5), 2015.

GONG, X., WANG, Y., KUANG, T., ZIF-8-Based Membranes for Carbon Dioxide Capture and Separation. *ACS Sustainable Chem* 51211204-11214. Eng. p 432-436. 2017.

GUO, M.; CAI, H.-L.; XIONG, R.-G. Ferroelectric metal organic framework (MOF). *Inorganic Chemistry Communications*, v. 13, n. 12, p. 1590–1598, dez. 2010

HAMON, L., JOLIMAITRE, E., AND PIRNGRUBER, G.D., CO₂ and CH₄ separation by adsorption using Cu-BTC metal–organic framework, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49, 7497–7503.

HAWKES J. S. What Is a "Heavy Metal"?, *Journal of Chemical Education*; American Chemical Society, v. 74, n. 11, p. 1374, 1997.

HELLER, L. Abastecimento de água, Sociedade e Ambiente. In: HELLER, L.; PÁDUA, V. L. (Org.) Abastecimento de água para Consumo Humano – Material didático para a disciplina Sistema de Abastecimento de Água do curso de Engenharia Civil da UFMG. Minas Gerais, DESA, 247 p, 2005.

HONGYE YUAN. Growth of Metal Organic Frameworks (MOFs) layers on functionalized surfaces. *Material chemistry*. Université Paris-Saclay, 2017.

HORCAJADA, P. et al. Colloidal Route for Preparing Optical Thin Films of Nanoporous Metal-Organic Frameworks. *Advanced Materials*, v. 21, n. 19, p. 1931–1935, 2009.

HOSKINS, B. F.; ROBSON, R. Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments. *Journal of the American Chemical Society*, v. 111, n. 15, p. 5962–5964, 1989.

HU, H. et al. Microwave-assisted covalent modification of graphene nanosheets with chitosan and its electrorheological characteristics. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 7, p. 2637–2642, 2011

HUANG, W., ZHOU, X., XIA, Q., PENG, J., WANG, H., & LI, Z. Preparation and Adsorption Performance of GrO@Cu-BTC for Separation of CO₂/CH₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(27), 11176–11184, 2014.

HUANG, Y.-B. et al. Multifunctional metal–organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions. *Chem. Soc. Rev.*, v. 46, n. 1, p. 126–157, 2017.

HUGHES, S.R.; KAY, P.; BROWN, L.E., *Environ. Sci. Technol.* 47, p. 661–677, 2013

HUMMERS, W.S., OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide.. *Am. Chem. Soc.*1958, 80,61, 339

JAURIS, I.M.; MATOS, C.F.; SAUCIER, C.;et al. Adsorption of sodium diclofenac on graphene: a combined experimental and theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.18, p.1526-1536, 2016.

KARAGIARIDI, O., LALONDE, M. B., BURY, W., SARJEANT, A. A., FARHA, O. K., & HUPP, J. T. Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45), 18790–18796. 2012

KHAN, N. A.; JHUNG, S. H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 285, p. 11–23. 2015.

KITAGAWA, S.; KONDO, M. Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 71, n. 8, p. 1739–1753. 1998.

KWON, J.; LEE, B. Bisphenol A adsorption using reduced graphene oxide prepared by physical and chemical reduction methods. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 104, p. 519-529, 2015

KUMAR, P. et al. Coordination polymers: Opportunities and challenges for monitoring volatile organic compounds. *Progress in Polymer Science*, v. 45, p. 102–118. 2015.

LALITHA, A., SHIN, J. E., BONAKALA, S., OH, J. Y., PARK, H. B., & MAURIN, G. Unraveling the Enhancement of the Interfacial Compatibility between Metal–Organic Framework and Functionalized Graphene Oxide. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 72 p. 340, 2019.

LAMBERTI, V. V. B. AND M. A. S. AND A. A. G. AND K. A. L. AND C. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, v. 85, n. 3, p. 280, 2016.

LANGNER, ERNST & TSAI, CHIH-WEI. The effect of synthesis temperature on the particle size of nano-ZIF-8. *Microporous and Mesoporous Materials*. Volume 221. Pages 8–13. 2016.

LARINI. L. *Toxicologia*. 3. ed., Barueri: Manole, 1997.

LEE, Y.-R. R.; KIM, J.; AHN, W.-S. S. Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 30, n. 9, p. 1667–1680, 17 set. 2013.

LEE, C. X.WEI, J. W. H. KYSAR, JAMES. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*. v. 31, p. 385-388, 2008.

LI, H. et al. Establishing Microporosity in Open Metal–Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate). *Journal of the American Chemical Society*, v. 120, n. 33, p. 8571–8572. 1998.

LI, H. et al. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Materials Today*, 2017.

LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal–Organic Frameworks for Separations. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 869–932. 2012.

LI, S.; HUO, F. Metal-organic framework composites: from fundamentals to applications. *Nanoscale*, v. 7, n. 17, p. 7482–7501, 2015.

LIAN, X., FANG, Y., JOSEPH, E., WANG, Q., LI, J., BANERJEE, S., ZHOU, H.-C. Enzyme–MOF (metal–organic framework) composites. *Chemical Society Reviews*, 46(11), 3386–3401, 2017.

LIN, K. S.; ADHIKARI, A. K., KU, C. N., CHIANG, C. L. AND KUO, H. Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal– organic frameworks for hydrogen storage, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2012, 37, 13865–13871

LIU, J. et al. Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 16, p. 6011–6061, 2014.

LIU, X.-W. et al. Composites of metal–organic frameworks and carbon-based materials: preparations, functionalities and applications. *J. Mater. Chem. A*, v. 4, n. 10, p. 3584–3616, 2016.

LIU, Z., ZHANG, K., WU, Y., & XI, H. New functionalized IRMOF-10 with strong affinity for methanol: A simulation study. *Applied Surface Science*, 440, 351–358, 2018.

LIU, G., LI, L., HUANG, X., ZHENG, S., XU, D., XU, X., LIN, H. Determination of triazole pesticides in aqueous solution based on magnetic graphene oxide functionalized MOF-199 as solid phase extraction sorbents. *Microporous and Mesoporous Materials*, 270, 258–264, 2018.

LIU, M., QIAN, Y., DENG, Z., ZHAO, P., AND SHEN, J. Multifunctional Core/Shell Hybrid Fe₃O₄@TiO₂@ZIF-8 Nanoparticles as a pH-responsive Vehicle Advances in Targeted Cancer Therapeutics. *Am J Nanotechnol Nanomed.* 2018; 1(1): 016-027.

LOERA-SERNA, S., OLIVER-TOLENTINO, M., LÓPEZ-NÚÑEZ, L., SANTANA-CRUZ, A., GUZMAN, A., CABRERA-SIERRA, R., BELTRAN, H., FLORES,.

Electrochemical behavior of [Cu₃(BTC)₂] metal–organic framework: The effect of the method of synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 540. 113-120, 2012.

MA, L., ABNEY, C., & LIN, W. Enantioselective catalysis with homochiral metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, 38(5), 1248, 2009.

MA, L.; LIN, W.; Em *Functional Metal-Organic Frameworks: Gas Storage, Separation and Catalysis*; Schröder, M., ed.; Springer: Berlin, 2010, 175-205

MCDONALD, K. A., FELDBLYUM, J. I., KOH, K., WONG-FOY, A. G., & MATZGER, A. J. Polymer@MOF@MOF: “grafting from” atom transfer radical polymerization for the synthesis of hybrid porous solids. *Chemical Communications*, 51(60), 11994–11996, 2015.

MEHL, H., MATOS, C.F., NEIVA, G., DOMINGUES, S.H., ZARBIN, A., Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR, Brasil, 2014

MEILIKHOV, M., YUSENKO, K., ESKEN, D., TURNER, S., VAN TENDELOO, G., & FISCHER, R. A. Metals@MOFs - Loading MOFs with Metal Nanoparticles for Hybrid Functions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, (24), 3701–3714.

MINGBAO FENG, PENG ZHANG, HONG-CAI ZHOU, VIRENDER K. SHARMA, Waterstable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides: A review, *Chemosphere* (2018).

MOHAN, D., & PITTMAN, C. U. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 142(1-2), 1–53, 2007.

MU, L., LIU, B., LIU, H., YANG, Y., SUN, C., AND CHEN. G. A novel method to improve the gas storage capacity of ZIF-8. *J. Mater. Chem.*, 2012,22, 12246-12252, 2012.

MURRAY, L.J, DINCĂ, M., LONG JR. Hydrogen storage in metal-organic frameworks. Department of Chemistry, University of California, *Chem Soc Rev.* 2009.

NAEIMI, S.,FAGHIHIAN, H., Performance of novel adsorbent prepared by magnetic metal-organic framework (MOF) modified by potassium nickel hexacyanoferrate for removal of Cs⁺ from aqueous solution. *Separation and Purification Technology* 175 255–265, 2017.

NAGAJYOTI, P. C., LEE, K. D., & SREEKANTH, T. V. M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), p. 199–216, 2010.

NI, Z., & MASEL, R. I. Rapid Production of Metal–Organic Frameworks via Microwave-Assisted Solvothermal Synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128(38), 2006.

PAGIS, C. et al. Lanthanide-Based Metal Organic Frameworks: Synthetic Strategies and Catalytic Applications. *ACS Catalysis*, v. 6, n. 9, p. 6063–6072, 2 set. 2016.

PIPELZADEH, E., RUDOLPH, V., HANSON, G., NOBLE, C., WANG, L. Photoreduction of CO₂ on ZIF-8/TiO₂ nanocomposites in a gaseous photoreactor under pressure swing, *Applied Catalysis B, Environmental*, 2017.

PRESTIPINO, C., REGLI, L., VITILLO, J.G., BONINO, F., DAMIN, A., LAMBERTI, C., ZECCHINA, A., SOLARI, P.L., KONGSHAUG, K.O. AND BORDIGA, S. Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: spectroscopic characterization upon activation and interaction with adsorbates, *Chem. Mater.*, 2006, 18, 1337–1346

PERRY IV, J.J.; BAUER, C.A.; ALLENDORF, M.D. "Luminescent Metal-Organic Frameworks", in *Metal-Organic Frameworks: Applications from Catalysis to Gas Storage*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., Ch. 12, 267-308, 2011.

RACKE, K. D.; SKIDMORE, M. W.; HAMILTON, D. J.; UNSWORTH, J. B.; MIYAMOTO, J.; COHEN, S. Z. Pesticides fate and tropical soils. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, v. 69, n. 6, p. 1349-1371, 1997.

RAO C. N. R., CHEETHAM A. K. AND THIRUMURUGAN A. Hybrid Inorganic-Organic materials: A New Family in Condensed Matter Physics. *J. Phys.: Condens. Matter*; 20: 1-21.2008.

REINSCH, H. "Green" Synthesis of Metal-Organic Frameworks. *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2016, n. 27, p. 4290–4299, 2016.

REN, Y.-X. et al. Unusual (4,6)-connected lanthanide 1,3-phenylenediacetate coordination frameworks displaying lanthanide contraction effect and 1D and 2D mixed self-weaving architecture. *Inorganic Chemistry Communications*, v. 14, n. 1, p. 231–234, 2011.

ROSI, N. L., ECKERT, J., EDDAOUDI, M., VODAK, D. T., KIM, J., O'KEEFFE, M. & YAGHI, O. M. *Science* 300, 1127, 2003.

ROCHA, A. J. *Perfil Analítico do Chumbo*. Rio de Janeiro: DNPM, p.12, 1973.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes* New York: Wiley, p. 32. 1984

SAVAZZI, E. A., *Determinação da presença de Bário, Chumbo e Crômio em amostras de água subterrânea coletadas no Aquífero Bauru*. Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto, p.18-21, 2009.

SCHEJN, A. et al. Cu²⁺-doped zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8): efficient and stable catalysts for cycloadditions and condensation reactions. *Catalysis Science & Technology*, v. 5, n. 3, p. 1829–1839, 2015.

SCHLICHTE, K., KRATZKE T., KASKEL, S. “Improved synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of The Metal-Organic Framework Compound Cu₃(BTC)₂” *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 73, No. 1-2, 2004, pp. 81-88

SHEN, L.; LIANG, R.; WU, L. Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 36, n. 12, p. 2071–2088. 2015.

SILVA, P. et al. Multifunctional metal–organic frameworks: from academia to industrial applications. *Chemical Society Reviews*, v. 44, n. 19, p. 6774–6803, 2015.

SILVA, D. D. Produção de reforços a partir do grafite natural para aplicação em nanocompósito poliméricos de matriz epóxi. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC, p 221.224, 2011

SILVA, F. V.; TREVIZAN, L. C.; SILVA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Evaluation of inductively coupled plasma optical emission spectrometers with axially and radially viewed configurations. *Spectrochimica Acta Part B – Atomic Spectroscopy*, v. 57, 2002, p. 1905 – 1913.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J., NIEMAN, T.A “principles of instrumental analysis”.5th ed., 1998.

SOIN, N; ROY, S; O’KANE, C.; et al. Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction. *CrystEngComm*, v. 13, p. 312-318, 2011.

SONG, Y., HU, D., LIU, F., CHEN, S., & WANG, L. Fabrication of fluorescent SiO₂@zeolitic imidazolate framework-8 nanosensor for Cu²⁺ detection. *The Analyst*, 140(2), 2015.

SOUSA, J. C. G., RIBEIRO, A. R., BARBOSA, M. O., PEREIRA, M. F. R., & SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. *Journal of Hazardous Materials*, p. 146–162, 2018

STOCK, N.; BISWAS, S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, v. 112, n. 2, p. 933–969, 2012.

STAVILA, V.; TALIN, A. A.; ALLENDORF, M. D. *Chem. Soc. Rev.*, 43, 2014, 5994–6010.

TANG, X. et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure study of two novel 3-D mellitates {Nd₂[C₆(COO)₆](H₂O)₆} and {Ho₂[C₆(COO)₆](H₂O)₆}. *Journal of Rare Earths*, v. 26, n. 6, p. 800–803, 2008.

TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. “Avaliação da exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Reconcavo Baiano”. *Química Nova*, v. 15, n. 2, pp. 147-154, 1992.

TCHOUNWOU, P. B., YEDJOU, C. G., PATLOLLA, A. K., & SUTTON, D. J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, p 133–164, 2012

TIMOFEEVA, M., LYKOYANOVVALENTINA, I. A., PANCHENKOKRISTINA, N., SHEFERBISWA, I., BHADRASUNG, N., JHUNG, H. Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-8 and MAF-5 as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts for Synthesis of 1-Methoxy-2-propanol from Methanol and Propylene Oxide. *nd. Eng. Chem. Res.* 2019.

TREVIZAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, v. 18, n. 4, 2007, p. 678 - 690.

TONG, X. L. et al. Recent advances as materials of functional metal-organic frameworks *Journal of Nanomaterials*, 2013.

TOYAO, T. et al. Positioning of the HKUST-1 metal-organic framework (Cu₃(BTC)₂) through conversion from insoluble Cu-based precursors. *Inorg. Chem. Front.*, v. 2, n. 5, p. 434–441, 2015.

VALLET-RÉGÍ, M.; BALAS, F.; ARCOS, D.; ANGEW. Chem. Int. Ed. 2007, 46, 7548.

VARDHAN, H.; YUSUBOV, M.; VERPOORT, F. Self-assembled metal-organic polyhedra: An overview of various applications. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 306, p. 171–194, 2016.

WANDERLEY, K.A.; ALVES JÚNIOR, S.; SANTOS, C.O.P. *Quim. Nova*, 34, 2011, 434-438.

WANG, C. et al. Applications of water stable metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, v. 45, n. 18, p. 5107–5134, 2016.

WANG, K. et al. Rational construction of defects in a metal-organic framework for highly efficient adsorption and separation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, v. 289, p. 486– 93, 2016.

WEN, J., FANG, Y., GUANGMING ZENG, Progress and prospect of adsorptive removal of heavy metal ions from aqueous solution using metal-organic frameworks: a review of studies from the last decade, *Chemosphere* 2018.

YAGHI, O. M., LI, H., DAVIS, C., RICHARDSON, D., & GRODY, T. L. Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids†. *Accounts of Chemical Research*, 31(8),1998.

YANG, P., ZHAO, W., SHKURENKO, A., BELMABKHOUT, Y., EDDAOUDI, M., DONG, X., KHASHAB, N. M. Polyoxometalate–Cyclodextrin Metal–Organic Frameworks: From Tunable Intrinsic Microporosity to Customized Storage Functionality. *Journal of the American Chemical Society*, 2019.

ZUBIETA J. Solid State Methods, Hydrothermal. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2003; 1: 697-709.

ZHU, Q.-L.; XU, Q. Metal–organic framework composites. *Chem. Soc. Rev.*, v. 43, n. 16, p. 5468–5512, 2014.

ZHU, W. et al. In-situ biopreparation of biocompatible bacterial cellulose/graphene oxide composites pellets. *Applied Surface Science*, v. 338, p. 22–26, 2015.

APÊNDICE A - TABELA ANOVA

Tabela 10. ANOVA, percentual removido de Bário usando HKUST-1@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	8	3475,49	434,44	443,30	0,037
Lineal	3	3298,42	1099,47	1121,91	0,022
Ph	1	223,66	223,66	228,23	0,042
Co	1	2976,06	2976,06	3036,80	0,012
t	1	98,70	98,70	100,72	0,063
Combinação de dos parâmetros	3	8,93	2,98	3,04	0,394
pH*Co	1	8,20	8,20	8,37	0,212
pH*t	1	0,28	0,28	0,29	0,687
Co*t	1	0,45	0,45	0,46	0,620
Combinação de três parâmetros	1	31,60	31,60	32,25	0,111
pH*Co*t	1	31,60	31,60	32,25	0,111
Curvatura	1	136,53	136,53	139,32	0,054
Error Puro	1	0,98	0,98		
Total	9	3476,47			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9997$

Tabela 11. ANOVA, percentual removido de Bário usando ZIF-8@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	8	7026,46	878,31	426,27	0,037
Lineal	3	5884,62	1961,54	952,00	0,024
Ph	1	4478,84	4478,84	2173,72	0,014
Co	1	1286,51	1286,51	624,38	0,025
t	1	119,27	119,27	57,89	0,083
Combinação de dos parâmetros	3	676,40	225,47	109,43	0,070
pH*Co	1	567,00	567,00	275,18	0,038
pH*t	1	105,92	105,92	51,41	0,088
Co*t	1	3,47	3,47	1,68	0,418
Combinação de três parâmetros	1	2,15	2,15	1,04	0,493
pH*Co*t	1	2,15	2,15	1,04	0,493
Curvatura	1	463,28	463,28	224,85	0,042
Error Puro	1	2,06	2,06		
Total	9	7028,52			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9997$

Tabela 12. ANOVA, percentual removido de cádmio usando HKUST-1@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	8	5657,09	707,14	1746,01	0,019
Lineal	3	4622,24	1540,75	3804,31	0,012
Ph	1	1255,26	1255,26	3099,40	0,011
Co	1	1801,50	1801,50	4448,15	0,010
t	1	1565,48	1565,48	3865,39	0,010
Combinações de 2 parâmetros	3	515,12	171,71	423,97	0,036
pH*Co	1	16,22	16,22	40,04	0,100
pH*t	1	48,76	48,76	120,39	0,058
Co*t	1	450,15	450,15	1111,48	0,019
Combinações de três parâmetros	1	102,60	102,60	253,34	0,040
pH*Co*t	1	102,60	102,60	253,34	0,040
Curvatura	1	417,12	417,12	1029,93	0,020
Error Puro	1	0,41	0,41		
Total	9	5657,49			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9994$

Tabela 13. ANOVA, percentual removido de cádmio usando ZIF-8@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Fonte	8	4602,47	575,31	281,99	0,046
Modelo	3	3292,16	1097,39	537,88	0,032
Lineal	1	2272,05	2272,05	1113,64	0,019
Ph	1	323,34	323,34	158,49	0,050
Co	1	696,76	696,76	341,52	0,034
t	3	1305,38	435,13	213,28	0,050
Combinações de 2 parâmetros	1	116,28	116,28	57,00	0,084
pH*Co	1	15,40	15,40	7,55	0,222
pH*t	1	1173,70	1173,70	575,29	0,027
Co*t	1	4,00	4,00	1,96	0,395
Combinações de três parâmetros	1	4,00	4,00	1,96	0,395
pH*Co*t	1	0,92	0,92	0,45	0,624
Curvatura	1	2,04	2,04		
Error Puro	9	4604,51			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9996$

Tabela 14. ANOVA, percentual removido de chumbo usando HKUST-1@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	8	7265,16	908,14	2837,95	0,015
Lineal	3	6779,54	2259,85	7062,02	0,009
Ph	1	3606,98	3606,98	11271,80	0,006
Co	1	1018,58	1018,58	3183,08	0,011
t	1	2153,98	2153,98	6731,18	0,008
Combinações de 2 parâmetros	3	51,40	17,13	53,54	0,100
pH*Co	1	16,05	16,05	50,14	0,089
pH*t	1	13,34	13,34	41,68	0,098
Co*t	1	22,01	22,01	68,79	0,076
Combinações de 3 parâmetros	1	168,64	168,64	526,99	0,028
pH*Co*t	1	168,64	168,64	526,99	0,028
Curvatura	1	265,59	265,59	829,96	0,022
Error Puro	1	0,32	0,32		
Total	9	7265,48			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9996$

Tabela 15. ANOVA, percentual removido de chumbo usando ZIF-8@GO

Fonte	GL	SQ	MQ	F	p
Modelo	8	6415,19	801,90	26,36	0,150
Lineal	3	5459,05	1819,68	59,82	0,095
Ph	1	3709,19	3709,19	121,93	0,057
Co	1	1637,06	1637,06	53,82	0,086
t	1	112,80	112,80	3,71	0,305
Combinações de 2 parâmetros	3	395,37	131,79	4,33	0,336
pH*Co	1	272,14	272,14	8,95	0,205
pH*t	1	115,06	115,06	3,78	0,302
Co*t	1	8,16	8,16	0,27	0,696
Combinações de 3 parâmetros	1	0,07	0,07	0,00	0,970
pH*Co*t	1	0,07	0,07	0,00	0,970
Curvatura	1	560,70	560,70	18,43	0,146
Error Puro	1	30,42	30,42		
Total	9	6445,61			

Coeficiente de Determinação $R^2 = 0,9995$