



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

ALLANA CHRISTINA DE OLIVEIRA FRÓS

**Quantificação de BTEX utilizando medidas quantitativas de
RMN ^{13}C para estudos da seletividade de adsorção em
polímeros de coordenação.**

Recife

2019

ALLANA CHRISTINA DE OLIVEIRA FRÓS

**Quantificação de BTEX utilizando medidas quantitativas de
RMN ^{13}C para estudos da seletividade de adsorção em
polímeros de coordenação.**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Química.

Área de concentração: Química Inorgânica

Orientador(a): Joanna Elzbieta Kulesza

Coorientador(a): Fernando Hallwass

**Recife
2019**

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

F938q Frós, Allana Christina de Oliveira
Quantificação de BTEX utilizando medidas quantitativas de RMN ¹³C para estudos da seletividade de adsorção em polímeros de coordenação / Allana Christina de Oliveira Frós. – 2019.
172 f.: il. fig., tab.

Orientadora: Joanna Elzbieta Kulesza
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências e anexos.

1. Polímeros de coordenação. 2. Adsorção. 3. BTEX. 4. qRMN ¹³C. I. Kulesza, Joanna Elzbieta (orientador). II. Título.

546

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-107

ALLANA CHRISTINA DE OLIVEIRA FRÓS

**QUANTIFICAÇÃO DE BTEX UTILIZANDO MEDIDAS QUANTITATIVAS DE RMN
¹³C PARA ESTUDOS DA SELETIVIDADE DE ADSORÇÃO EM POLÍMEROS DE
COORDENAÇÃO.**

Tese apresentada ao programa de pós-graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em química.

Aprovado em: 17/07/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Joanna Elzbieta Kulesza (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof^a Glória Maria Vinhas

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Engenharia Química

Prof^a. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

Universidade Federal Rural de Pernambuco
Departamento de Química

Prof^a Giovannia Araújo de Lima Pereira

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

Prof^a. Maria Goreti Carvalho Pereira

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental

“Porque dEle e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.”

(Bíblia Sagrada, Romanos 11:36)

AGRADECIMENTOS

Ao meu Deus toda minha gratidão por ter me dado todo suporte necessário para chegar até aqui. Foi uma longa jornada de altos e baixos, mas pude ver sua mão auxiliadora em tudo, na coragem e força para não desistir e dando-me entendimento para continuar - **Até aqui nos ajudou o Senhor. - 1 Samuel 7:12.**

Ao meu esposo Adriano Frós por ser tão especial na minha vida, um companheiro que me apoia incondicionalmente. Muito obrigada pela sua paciência nos momentos de ausência e pelo seu amor que me cobriu em tudo que eu precisava, cuidando para que tudo ocorresse bem em nossa família, se alegrando comigo em tempos de vitória. Obrigada meu amor, essa vitória também é sua.

Ao meu filho Luís Felipe, que mesmo sendo tão pequeno, foi tão compreensivo e amoroso me dando sempre palavras de encorajamento e me incentivando a sempre buscar o meu melhor. Obrigada meu menino, amo você para todo sempre!!

A toda minha família, em especial **à minha mãe Graça e a minha avó Laurinete** por sempre investir nos meus estudos, na minha educação e no meu caráter me dando a base necessário para construir minha jornada até aqui. **As minhas tias Adriana, Teresa e Kátia** pelo amor e carinho sempre e por estar junto comigo mesmo que a distância física não permitisse. Amo cada uma de vocês, muito obrigada.

Aos meus amigos, mais chegados que irmãos, por ser meu suporte em oração segurando as cordas mesmo quando eu achei que não fosse possível, a companhia, as conversas, os conselhos e as risadas me deram animo, tudo isso fez a diferença! Obrigada, Grata a Deus pela vida de cada um, em especial **a minha amiga França Cléia** por me incentivar, me apoiar e me aconselhar na vida, por cuidar de mim espiritualmente e emocionalmente. À Deus minha gratidão por sua vida.

Agradeço aos meus professores, **Joanna e Fernando**, pelas orientações necessárias, pela ética incondicional, pelo apoio, paciência e ensinamentos. Assim como agradeço pela amizade construída, pelos conselhos e puxões de orelha, por

se preocupar comigo de forma integral e por sempre estar disponíveis a me ajudar. Grata a Deus pela vida de vocês e pelo trabalho que desenvolvemos.

Agradeço **aos meus amigos do SupraMMat**, pelo apoio nos experimentos e análises assim como também nas discussões dos resultados, pela amizade e conversas descontraídas. Em especial agradeço **a Maria Lia, Lyara, Daniel, Otávio Ana e Arthur** por estar comigo me ajudando a desenvolver este trabalho, obrigada.

Agradeço **aos técnicos da Central Analítica do DQF** pelos treinamentos e análises realizadas. Em especial **a minha amiga Eliete**, pela ajuda, paciência e ensinamentos no equipamento de RMN. Obrigada pela ajuda e incentivo acadêmico, querida!

À UFPE, ao PPGQ-DQF, em especial a Patrícia, pelo apoio e por estarem sempre disponíveis a ajudar. Ao CNPq pela concessão da bolsa e apoio financeiro para o desenvolvimento do projeto e apresentação de trabalho em Congressos.

A todos que contribuíram direta e indiretamente na conclusão deste trabalho, obrigada a todos.

RESUMO

Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), fazem parte de uma classe de compostos orgânicos voláteis (COVs) que são precursores muito importantes na indústria petroquímica. Dentre as diferentes abordagens utilizadas para o tratamento de BTEX, a tecnologia de adsorção utilizando materiais porosos, tem sido reconhecida como uma abordagem eficiente. Um dos materiais mais promissores são polímeros de coordenação (PCs). Os PCs são constituídos de subunidades inorgânicas (íons ou clusters metálicos) conectadas por ligantes orgânicos multidentados que conferem a eles propriedades para aplicação em processos de adsorção. Neste trabalho foi desenvolvido um protocolo de quantificação em qRMN de ^{13}C para adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs) em polímeros de coordenação, sendo ampliado para adsorção de moléculas de ibuprofeno, tiofeno e corantes. Foram avaliadas as capacidades adsorptivas de dez materiais adsorventes, os quais foram classificados em: (I) Zn-calix-PC; Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy, (II) Zn_MOFs; sintetizadas por diferentes métodos (Temperatura ambiente -TA; Assistido por Ultrassom – US e Eletroquímico – EQ); Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA e Zn_MOF_EQ. (III) Cu_MOFs Cu(1,4-BDC) (IV) Gd/Eu_MOF; $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEuBTC})$ e (V) óxidos de zinco; ZnO_US e ZnO_TA. Foram utilizados quatro sistemas de adsorção não – equivalentes (A; xilol, B; xilol/tolueno, C; xilol/benzeno, D; BTEX) e dois sistemas equivalentes – em volume – (E; tolueno/benzeno, F; BTEX). Zn-calix-PC e Zn_MOFs foram testadas em todos os sistemas propostos, enquanto, os óxidos de zinco, foram testados com o sistema B; Zn_MOF_EQ e Cu(1,4-BDC) testados no sistema D e Gd/Eu(BTC) e $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{Gd/Eu(btc)})$ testados para o sistema A. Os testes de adsorção foram realizados utilizando 30 mg do adsorvente imersos em uma solução contendo uma mistura de adsorbatos de composição conhecida, em um tempo de 2h, sem agitação e à temperatura ambiente. A quantidade dos compostos adsorvida foi calculada com base na intensidade de um sinal, que é diretamente proporcional ao número de núcleos de carbono que compõem o sinal. Além disso, a técnica de qRMN ^{13}C foi utilizada para estimar a polaridade de superfície de cada adsorvente e avaliar a seletividade dos adsorventes para as moléculas polares e apolares. A Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy, Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA, adsorventes apolares, exibiram maiores adsorções de benzeno (38,3; 41,1; 119,7 e 88,0 mmol/g). Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA e ZnO_US apresentaram significativas quantidades adsorvidas de tolueno (92,66; 34,70, 78,8 e 22,53 mmol/g) na ausência de benzeno. A Zn_MOF_US foi encontrado como o adsorvente mais seletivo na adsorção de benzeno. Sua adsorção notável de benzeno foi associada à escolha do método de síntese, que forneceu partículas pequenas e uniformes, aumentando a eficiência de adsorção. Além desses parâmetros, outros fatores como tamanho de poro, polaridade de superfície e área superficial afetaram diretamente a seletividade. Ficou constatado que a técnica de qRMN ^{13}C foi eficiente para a quantificação de COVs, ibuprofeno, corantes e tiofeno.

Palavras-chaves: Polímeros de coordenação. Adsorção. BTEX. qRMN ^{13}C

ABSTRACT

Benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) are in a class of volatile organic compounds (VOCs) that are very important precursors in the petrochemical industry. Among different approaches used for BTEX treatment, adsorption technology using porous materials has been recognized as an efficient approach. One of the most promising materials are coordination polymers (CPs). The CPs are consisted of inorganic subunits (ions or metal clusters) connected by multidentate organic binders that give them properties for application in adsorption processes. In this work, the ^{13}C qRMN quantification protocol for the adsorption of volatile organic compounds (VOCs) in coordination polymers was developed, and expanded for the adsorption of ibuprofen, thiophene and dyes molecules. The adsorptive capacities of ten adsorbent materials were evaluated, which were classified as: (I) Zn-calix-PC; Zn-calix-TAA and Zn-calix-TAA-bpy, (II) Zn_MOFs; synthesized by different methods (Ambient Temperature -TA; Ultrasound Assisted -US and Electrochemical -EQ); Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA, and Zn_MOF_EQ. (III) Cu_MOFs Cu(1,4-BDC) $_2$.H $_2$ O; (IV) Gd/Eu_MOF; (Fe $_3$ O $_4$) (GdEuBTC), and (V) zinc oxides; ZnO_US and ZnO_TA. Four non - equivalent adsorption systems (A; xylenes, B; xylenes/toluene, C; xylenes/benzene, D; BTEX) and two equivalent by volume systems - (E; toluene/benzene, F; BTEX) were used. Zn-calix-PC and Zn_MOFs were tested in all proposed systems, while zinc oxides were tested with system B; Zn_MOF_EQ and Cu(1,4-BDC) tested in system D and Gd/Eu (BTC) and (Fe $_3$ O $_4$) (Gd/Eu(btc)) tested for system A. The adsorption tests were performed using 30 mg of the adsorbent immersed in a solution containing a mixture of adsorbates of known composition, for 2h, without agitation and at room temperature. The amount of adsorbed compounds was calculated based on the intensity of the signal, which is directly proportional to the number of carbon nuclei present in the signal. In addition, the qRMN ^{13}C technique was used to estimate the surface polarity of each adsorbent and to evaluate the selectivity of adsorbents towards polar and nonpolar molecules. Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy, Zn_MOF_US and Zn_MOF_TA, non-polar adsorbents, exhibited high benzene adsorption (38.3; 41.1; 119.7 and 88.0 mmol/g). Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA, and ZnO_US showed significant toluene adsorption (92.66; 34.70, 78.8 and 22.53 mmol/g) in the absence of benzene. Zn_MOF_US was found as the most selective adsorbent for benzene adsorption. Its remarkable benzene uptake was associated with the choice of synthesis method, which provided small and uniform particles increasing the adsorption efficiency. In addition to these parameters, other factors such as pore size, surface polarity and surface area directly affected the selectivity. The qRMN ^{13}C technique was found to be an efficient method for the quantification of VOCs, ibuprofen, dyes and thiophene.

Keywords: Coordination polymers. Adsorption. BTEX. ^{13}C qNMR

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – a) Formação das redes 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação; b) Alguns clusters metálicos e ligantes orgânicos para a formação de várias estruturas e topologias.....	29
Figura 2 – a) Diferentes estruturas químicas para o mesmo grupo funcional; b) diferentes estruturas de MOFs formados pelos ligantes respectivamente.....	30
Figura 3 – Estrutura do Calix[4]areno.....	42
Figura 4– Tipos de conformação do para-terc-butilcalix[4]areno.	43
Figura 5 – Níveis de porosidade dos polímeros de coordenação à base de calix[4]areno.	44
Figura 6 – As duas orientações permitidas para o spin na presença de um campo magnético externo aplicado.	46
Figura 7 – Níveis de energia possíveis para núcleos com $\text{spin} = \frac{1}{2}$	47
Figura 8 – Direção do campo magnético.....	50
Figura 9 – Síntese do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno tetra-ácido (Calix-TAA).	58
Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno (calix), sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).....	65
Figura 11 – Espectro de RMN ^1H do calix-TE, sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).....	66
Figura 12 – Espectro de RMN ^1H do calix-TAA, sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).....	67
Figura 13 – Espectro de RMN ^1H de a) Calix-TAA não complexado (27 °C) ; complexos sintetizados e medidos à temperatura: b) 27 °C (Cálix-TAA-tol-27), c) 50 °C (Cálix-TAA-tol-50) (400 MHz, CDCl_3).	68
Figura 14 – Modelo das conformações adotadas pelos calix[4]arenos.....	69
Figura 15 – Conformação cone do <i>para-terc</i> -butilcalix[4]areno estabilizada por ligações de hidrogênio.	71
Figura 16 – Espectro de ^1H RMN do calix-tol (400 MHz, CDCl_3).....	72

Figura 17 – Espectro de ^1H RMN do calix-ben (400 MHz, CDCl_3).....	73
Figura 18 – Estrutura do complexo endo-calix com tolueno em dois ângulos diferentes: a) unidade de calix com tolueno, b) empacotamento molecular. Código de cores: cinza; carbono, vermelho; oxigênio. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.	74
Figura 19 – ^1H - ^1H ROESY do complexo de <i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno com tolueno. Código de cores: azul - troca química, vermelho: pontos de correlação do NOE.	77
Figura 20 – Espectro de RMNq de ^{13}C de DMF, 1,4-dioxano e n-hexano antes (azul) e após adsorção (marrom) (400 MHz, CDCl_3).....	79
Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H do xilol comercial (400 MHz, CDCl_3).....	81
Figura 22 – (a) Espectro de RMNq de ^{13}C do xilol comercial (100 MHz, CDCl_3). (b) ampliação do espectro na região de 16,4 e 22,0 ppm, correspondente aos grupos metila.	81
Figura 23 – Comparações das quantidades adsorvidas (%) em Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy e o ligante puro Calix-TAA. (A) xilol. (B) xilol e tolueno; (C) xilol e benzeno (D) BTEX.	85
Figura 24 – Micrografias das amostras a) Zn-calix-TAA e b) Zn-calix-TAA-bpy.....	87
Figura 25 – Proposta das estruturas dos polímeros de coordenação; Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy e dimensões moleculares de BTEX.	88
Figura 26 – Porcentagens de adsorção de (E) benzeno e tolueno; (F) BTEX em Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy.	89
Figura 27 – Unidade assimétrica (à esquerda) e a estrutura parcialmente expandida. Código de cores: Cinza; carbono, vermelho; oxigênio; azul; nitrogênio; roxo; zinco. Átomos de hidrogênio foram retirados para melhor visualização.	91
Figura 28 – Porcentagens de adsorção de (A) xilol; (B) xilol e tolueno; (C) xilol e benzeno; (D) BTEX para Zn_MOFs.	92
Figura 29 – Tamanhos moleculares de BTEX versus tamanho dos poros da MOF..	94
Figura 30 – Posições favoráveis para efetiva interação $\text{C}\cdots\text{H}\cdots\pi$	95
Figura 31 – Micrografias de a) Zn_MOF_TA e b) Zn_MOF_US.	97

Figura 32 – Porcentagens de adsorção de (E) benzeno e tolueno; (F) BTEX para Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA.	98
Figura 33 – Porcentagens de adsorção dos óxidos de zinco e sua comparação com as respectivas MOFs.	100
Figura 34 – Comparação entre as micrografias de a) Zn_MOF_US e b) ZnO_US, c) Zn_MOF_TA e d) ZnO_TA.....	101
Figura 35 – Empacotamento tridimensional das camadas na estrutura Cu(1,4 BDC). Código de cores: átomos de cobre - azul; oxigênio - vermelha; carbono – preta e hidrogênio – cinza.	102
Figura 36 – Estrutura cristalina da GdEubtc: (a) ambiente de coordenação cátions Ln^{3+} na estrutura cristalina da MOF, (b) estrutura parcialmente expandida ao longo do plano XY. Código de cores: cinza (carbono), vermelho (oxigênio), e rosa (gadolínio ou európio).	105
Figura 37 – Esquema de adsorção de BTEX.	109
Figura 38 – Gráfico unidimensional para adsorção de moléculas na fisiossorção em que Z_{ad} é a distância entre as moléculas e E_p é a energia potencial.	110
Figura 39 – Espectro de RMNq ^{13}C do Ibuprofeno (100 MHz, CDCl_3).	112
Figura 40 – Espectro de RMNq de ^{13}C de Ibuprofeno antes (linha vermelha) e depois (linha preta) adsorção em Zn_MOF_EQ (100 MHz, CDCl_3).	112
Figura 41 – Espectro de RMN ^{13}C de azul de metileno (100 MHz, CDCl_3).	114
Figura 42 – Espectro de RMN ^{13}C do alaranjado de metila (100 MHz, CDCl_3).	115
Figura 43 – Espectro de RMN de ^{13}C dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno (100 MHz, CDCl_3).	116
Figura 44 – Espectro de RMNq de ^{13}C da mistura de benzeno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, pentano e dibenzotiofeno (100 MHz, CDCl_3).	119
Figura 45 – Espectro de RMNq de ^{13}C da mistura de benzeno (128,5 ppm), tolueno (21,4 ppm), n-hexano (31,7 ppm), ciclohexano (27,3 ppm), pentano (20,7) e dibenzotiofeno (134,9 ppm) (100 MHz, CDCl_3).	121
Figura 46 – Porcentagens de adsorção de benzeno, tolueno, n-hexano, pentano, ciclohexano e dibenzenotiofeno em Cu(1,4 bdc).	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos COVs	23
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos COVs	24
Tabela 3 – Importância industrial do p-xileno.	26
Tabela 4 – Aplicação dos PCs como adsorventes de BTEX.	36
Tabela 5 – Capacidade de adsorção de tolueno em alguns PCs.	37
Tabela 6 – Adsorção de benzeno em Basolite 300, Basolite A100 e Basolite F300.	38
Tabela 7 – Capacidade máxima de adsorção de BTEX em UIO-66 e UIO-66-F4.	39
Tabela 8 – Propriedades magnéticas dos núcleos de ^1H e ^{13}C	52
Tabela 9 – Reagentes e solventes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.	56
Tabela 10 – Adsorventes utilizados nos testes de adsorção.	57
Tabela 11 – Sistemas testados para adsorção de compostos orgânicos voláteis	60
Tabela 12 – Variações dos deslocamentos químicos dos sinais referentes ao <i>p</i> - <i>terc</i> -butilcalix[4]areno (calix) e aos complexos com tolueno e benzeno.	73
Tabela 13 – Dados físico-químicos de 1,4-dioxano, DMF e n-hexano usados no estudo de superfície. de polaridades.....	78
Tabela 14 – Estimativa de polaridade de superfície dos adsorventes.	80
Tabela 15 – Deslocamento químico de ^{13}C (ppm) dos quatro componentes presentes no xilol.	82
Tabela 16 – Valores de T1 (s) medidos para grupos metila dos isômeros de xileno, etilbenzeno, tolueno e carbono aromático do benzeno.	83
Tabela 17 – Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol.	84

Tabela 18 – Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Cu(1,4 bdc) (sistema D).	103
Tabela 19 – Dados de ^{13}C qNMR para a quantificação dos componentes de xilol em $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEubtc})$ (sistema A).	105
Tabela 20 – Dados da quantificação por RMNq de ^{13}C de Ibuprofeno em Zn_MOF_EQ.	113
Tabela 21 – Valores de deslocamentos químicos do azul de metileno.	114
Tabela 22 – Valores dos deslocamentos químicos do alaranjado de metila. ...	115
Tabela 23 – Dados da quantificação por qRMN de ^{13}C de alaranjado de metila e azul de metileno em $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEu}(\text{btc}))$	116
Tabela 24 – Dados da quantificação por qRMN de ^{13}C de alaranjado de metila e azul de metileno em GdEu(btc).	117
Tabela 25 – Dados físico-químicos e quantidades iniciais usados para a quantificação.	118
Tabela 26 – Atribuição de sinais e valores de deslocamentos químicos.	119
Tabela 27 – Deslocamentos químicos escolhidos para a quantificação de cada componente.	121
Tabela 28 – Dados de RMNq de ^{13}C para a quantificação das moléculas de benzeno, tolueno, pentano, n-hexano, ciclohexano e dibenzotiofeno em Cu(1,4-bdc).	122

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μL	Microlitros
μ	Momento magnético
1,3,5- H_3BTC	Ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico
1,3- H_2BDC	Ácido 1,3-benzenodicarboxílico
1,4 – Dio	1,4 – dioxano
^{13}C	Carbono -13
^1H	Próton
ben	Benzeno
Bpy	4,4'-bipiridina
BTEX	benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
Bzim	Benzimidazol
Calix	<i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno
Calix-ben	Complexo de <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno com benzeno
Calix-tol	Complexo de <i>p-terc</i> -butilcalix[4]areno com tolueno
Calix-TAA	Calixareno modificado com os grupos ácidos carboxílicos
CDCl_3	Clorofórmio deuterado
c-hex	Ciclohexano
COVs	Compostos orgânicos voláteis
D_2O	Água deuterada
DBT	Dibenzotiofeno
DMF	Dimetilformamida

Ea	Energia de ativação
EB	Etilbenzeno
EQ	Eletroquímica
GDS	Global Spectrum Deconvolution
H	Hora
Hz	Hertz
I	Integração
IBU	Ibuprofeno
K _{assoc}	Constante de associação de complexos
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MHz	Mega-Hertz
mL	Mililitros
mmol	Milimol
<i>mX</i>	<i>meta</i> -xileno
N	Número de núcleos
<i>n</i> -hex	<i>n</i> -hexano
NOE	Efeito Nuclear Overhauser
<i>oX</i>	<i>orto</i> -xileno
PCs	Polímeros de coordenação
Pen	Pentano
ppm	Parte por milhão
<i>pX</i>	<i>para</i> -xileno
qRMN	Medidas quantitativas em Ressonância Magnética Nuclear

Rf	Radiofrequência
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
ROESY	Rotating frame Overhause Effect Spectroscopy
T_1	Tempo de relaxação
TA	Temperatura ambiente
TMS	Tetrametilsilano
tol	Tolueno
US	Ultrassom
Zad	Distância nuclear das moléculas na adsorção
γ	Razão giromagnético
δ	Deslocamento químico
$\Delta\delta$	Variação de deslocamento químico
p	Momento angular
B	Campo magnético
MOF	Metal – organic framework

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVOS	21
1.1.1	Objetivo Geral.....	21
1.1.2	Objetivos específicos.....	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	23
2.1.1	Importância industrial da matéria prima do BTEX	24
2.2	POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO.....	28
2.2.1	Aspectos Gerais.....	28
2.2.2	Polímeros de coordenação como materiais adsorventes	30
2.2.3	Fenômenos de adsorção.....	34
2.2.4	Polímeros de coordenação na adsorção de BTEX	36
2.2.5	Polímeros de coordenação à base de macrocíclicos	41
2.2.5.1	Calixarenos	41
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	45
3.1	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	45
3.1.1	Fundamentos de RMN	45
3.2	RMN DE ¹³ C	52
3.2.1	Aspectos quantitativos.....	53
4	MATERIAIS E METÓDOS	56
4.1	MATERIAIS	56
4.2	MÉTODOS.....	58
4.2.1	Síntese de complexos de <i>p-terc</i>-butilcalix[4]areno com tolueno e benzeno.....	58
4.2.2	Estudo da polaridade da superfície dos adsorventes.....	59
4.2.3	Adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs).....	59
4.2.4	Ressonância magnética nuclear.....	61
4.2.4.1	Tempo de relaxação longitudinal (<i>T</i> ₁)	61
4.2.4.2	Quantificação em qRMN ¹³ C	61
4.3	ESTUDOS PARALELOS	63
4.3.1	Adsorção de corantes.....	63
4.3.2	Adsorção de ibuprofeno	64

4.3.3	Adsorção de tiocomposto	64
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	SISTEMA BASEADOS EM <i>P-TERC</i> -BUTILCALIX[4]ARENO.....	65
5.1.1	Complexos de <i>p-terc</i>-butilcalix[4]areno com benzeno e tolueno	67
5.1.2	– ¹H-¹H ROESY (Rotating frame Overhauser Effect SpectroscopY)	76
5.2	ADSORÇÃO EM POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO (PC)	78
5.2.1	Estudo da polaridade de superfície.....	78
5.2.2	Testes de adsorção de COVs.....	80
5.2.2.1	Quantificação do xilol	80
5.2.3	Sistemas não equivalentes (A-D)	84
5.2.4	Sistemas não equivalentes (E-F).....	88
5.3	TESTE DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ZN_MOF	90
5.3.1	Sistema não equivalente (A-D)	91
5.3.2	Sistema equivalentes (E-F).....	97
5.4	ÓXIDOS DE ZINCO.....	99
5.4.1	Testes de adsorção utilizado óxidos de zinco.....	99
5.5	ADSORÇÃO EM MOF DE COBRE	102
5.6	ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS	104
5.7	COMPARAÇÕES DAS ADSORÇÕES NOS ADSORVENTES.....	106
5.8	MECANISMOS DE ADSORÇÃO ENTRE BTEX E ADSORVENTES...	108
5.9	ESTUDOS ADICIONAIS	110
5.9.1	Adsorção de ibuprofeno	111
5.9.2	Adsorção seletiva de corantes.....	113
5.9.3	Adsorção de tiocomposto	118
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	124
6.1	CONCLUSÕES	124
6.2	PERSPECTIVAS.....	124
	REFERÊNCIAS.....	125
	ANEXO A – MEDIDAS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO	136
	ANEXO B – POLARIDADE DE SUPERFÍCIE	137
	ANEXO C - ESPECTROS 2D: ROESY.....	139
	ANEXO D – CÁLCULOS PARA QUANTIFICAÇÃO	142

ANEXO E - ESPECTROS E TABELAS DAS MEDIDAS QUANTITATIVAS DE RMN

^{13}C.....	150
--	------------

1 INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos $C_6 - C_8$ classificados como compostos orgânicos voláteis (COVs), em particular BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos), estão associados a produtos derivados do petróleo, como por exemplo, a gasolina que apresenta cerca de 10 a 59% de compostos aromáticos. Contudo, esses hidrocarbonetos coexistem com outros hidrocarbonetos aromáticos que possuem propriedades físico-químicas muito semelhantes.

Estudos indicam que estes COVs são de grande importância industrial, e constituem uma classe muito importante de matéria prima em indústria de química orgânica. Eles são amplamente utilizados na fabricação de tintas, produtos químicos agrícolas, borracha artificial e intermediários químicos. Com isso, tem despertado grande interesse científico no desenvolvimento de métodos, técnicas ou materiais que torne o processo de separação viável desses COVs.

A separação de compostos BTEX por métodos convencionais, tal como destilação, é um problema para as indústrias orgânicas ou petroquímicas. A extração de solventes, cristalização e destilação fracionada, embora sejam muito utilizadas nas diversas instalações industriais, requerem equipamentos caros e solventes especiais, tornando-se, muitas vezes, economicamente inviáveis. Além disso, as propriedades muito semelhantes dos componentes, como por exemplo: ponto de ebulição, densidade, pressão de vapor, entre outros, dificulta a separação e purificação dos componentes. Em contrapartida, os BTEX podem ser separados através de processos físico-químicos, como a adsorção em materiais porosos.

Os materiais porosos mais promissores são os polímeros de coordenação (PCs). Estes materiais são constituídos de subunidades inorgânicas (íons ou clusters metálicos) conectadas por ligantes orgânicos multidentados. Há na literatura, uma diversidade de ligantes orgânicos que, quando coordenados aos centros metálicos, permitem a formação de uma variedade de estruturas poliméricas.

As propriedades tais como tamanho de poro, área superficial, tamanho e forma das partículas tornam os PCs um dos mais promissores materiais para o desenvolvimento de tecnologias de adsorção seletiva e separação de COVs, como a separação do benzeno e/ou tolueno na presença de outros componentes e a separação seletiva dos isômeros do xilol.

A adsorção consiste basicamente em um processo no qual uma substância gasosa, líquida ou sólida fica presa à superfície de um sólido. Na adsorção o fluído, que será chamado de **adsorbato**, se adere e é retido à superfície do material sólido, recebendo o nome de **adsorvente**.

Neste trabalho foi desenvolvido métodos para a aplicação da espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) para a quantificação dos componentes BTEX adsorvidos em polímeros de coordenação. Para as medidas de RMN, os isótopos mais comuns são ^1H e ^{13}C . A intensidade de um sinal I no espectro de RMN é diretamente proporcional ao número de núcleos N que compõem o sinal. Desse modo, a quantificação pode ser realizada pela medição da área sob um sinal representado pela integral.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver protocolos para medidas quantitativas por ressonância magnética nuclear (qRMN) de ^{13}C para estudo da seletividade dos componentes BTEX utilizando polímeros de coordenação como adsorventes.

1.1.2 Objetivos específicos

Dentro dos objetivos específicos podemos destacar:

- ✓ Caracterizar o ligante *para-terc-butil-calix*[4]areno funcionalizado na borda inferior com quatro grupos de ácido carboxílico por RMN;

- ✓ Usar a espectroscopia de RMN na investigação de interações hóspede – hospedeiro em complexos de *p-terc*-butilcalix[4]arenos com moléculas de tolueno e benzeno;
- ✓ Avaliar a capacidade adsortiva de BTEX em polímeros de coordenação;
- ✓ Desenvolver método em qRMN de ^{13}C para quantificação de BTEX adsorvidos em polímeros de coordenação;
- ✓ Aplicação do protocolo desenvolvido em qRMN de ^{13}C para quantificação de outros adsorbatos, tais como fármaco, tiocomposto e corantes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPOSTOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são uma classe de substâncias na qual o carbono está ligado ao hidrogênio ou a outros elementos. Como regra, os COVs podem ser definidos como líquido orgânico cuja pressão de vapor é maior do que 70 Pa (0,0007 atm) e cujo ponto de ebulição está entre 50-160 °C, ou seja, sendo facilmente vaporizados nas condições de temperatura e pressão ambiente (BELEM; VARGAS, 2008). A maior parte dos compostos orgânicos com menos de 12 átomos de carbono são considerados COVs (D.D. TUNICLIFF, R. ROBERT BRATTAIN, AND L, R, 1949). A natureza química dos COVs é tão variada que para facilitar os estudos e as aplicações são classificados em vários grupos de acordo com suas propriedades químicas (Tabela 1).

Tabela 1 – Classificação dos COVs

Composto de carbono e hidrogênio	Composto de carbono, hidrogênio e outros elementos (C1-C2)
Acetilenos	Álcool
Parafinas	Aldeído
Aromáticos	Cetonas
	Compostos sulfurados e nitrados

Apesar de suas composições químicas serem tão diversas, os COVs têm certas propriedades comuns: são compostos líquidos lipossolúveis, possuem grande volatilidade, são muito inflamáveis, e são tóxicos. Podemos encontrá-los em solventes em geral, repelentes, produtos de limpeza, maquiagem e cosméticos, pesticidas, roupas lavadas à seco, tintas, móveis, carpetes, papel carbono, cola, combustíveis, marcadores permanentes e até em pranchas de surf. (FINSY et al., 2008)(VIDAL; VOLZONE, 2012).

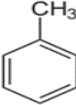
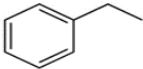
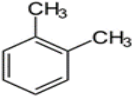
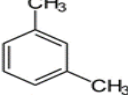
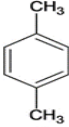
O grande interesse na determinação de COVs muitas vezes, se concentra nos compostos de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos. Também conhecidos por BTEX, estes são compostos monoaromáticos e têm como principal característica a

presença de uma única estrutura cíclica insaturada. A remoção em meio líquido destes hidrocarbonetos é de grande importância para as indústrias petroquímicas. A maioria das indústrias emprega esses BTEX como matéria prima em alguns de seus processos de fabricação. Fundamentalmente, são utilizados como veículos para aplicar determinados produtos, como pintura, vernizes, tintas, adesivos, etc., como também em processos de eliminação, como desengraxantes, agentes de extração, etc. Assim, os BTEX são utilizados como reativos de partida ou como compostos intermediários de sínteses químicas. (NEGREA et al., 2008)(FINSY et al., 2008)

2.1.1 Importância industrial da matéria prima do BTEX

A separação dos compostos de BTEX ainda é um problema enfrentado pelas indústrias químicas devido as suas propriedades físico-químicas serem muito semelhantes. A Tabela 2 apresenta as propriedades físico-químicas dos BTEX (GONZALEZ et al., 2018).

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas dos COVs

Nome	benzeno	tolueno	etilbenzeno	o-xileno	m-xileno	p-xileno
Estrutura						
Fórmula molecular	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	C ₈ H ₈	C ₈ H ₈	C ₈ H ₈	C ₈ H ₈
Massa molar (g.mol ⁻¹)	78,12	92,15	106,2	106,16	106,16	106,16
Ponto de ebulição (°C)	80,1	110,6	136,2	138,0	144,0	139,0
Pressão de vapor (atm)	0,1250	0,0325	0,0125	0,0115	0,0109	0,0115
Solubilidade em água (g.L ⁻¹)	0,7	0,5	0,2	0,2	0,2	0,2
Densidade (g.mL)	0,879	0,865	0,870	0,880	0,860	0,860

Benzeno

O benzeno ainda hoje é utilizado como solvente em laboratórios científicos, tintas industriais, adesivos, removedores de tinta, agentes desengraxantes, e couro artificial, indústrias de calçados, etc. Antigamente também foi muito usado na limpeza de carburadores, em cola de carpete, cera de móveis e detergentes líquidos. As emissões de benzeno ocorrem durante o processamento de derivados de petróleo e durante a produção de tolueno, xileno e outros compostos aromáticos, como fenol, estireno, ácido maléico, nitrobenzeno e compostos clorados (NEGRETA et al., 2008).

Tolueno

O tolueno é derivado de frações do petróleo contendo metilciclohexano desidrogenado cataliticamente. A purificação do tolueno pode ser feita por destilação azeotrópica com hidrocarbonetos parafínicos, hidrocarbonetos naftênicos ou álcool. Devido à existência de vários métodos de produção, a faixa de variação do grau de impurezas é ampla. O benzeno é uma das impurezas mais importantes e comuns. O tolueno purificado possui menos de 0,01% de benzeno, mas o produto industrial pode conter mais de 25%.

O tolueno também participa da composição de produtos químicos orgânicos, como o uretano, poliuretano, benzeno, e na fabricação de polímeros e borracha. O tolueno também está presente em colas, gasolina, tintas, removedores, agentes de limpeza, fumaça do cigarro. Já o tolueno puro é usado na produção de outras substâncias químicas, como solvente ou removedor de tintas, adesivos, tintas de impressão, produtos farmacêuticos e como aditivo de cosméticos. (VELLINGIRI et al., 2017a)

Componentes do xilol: xilenos e etilbenzeno

O xileno é um hidrocarboneto aromático de fórmula C_8H_{10} que possui três formas isoméricas: *orto*, *meta* e *para*. Xilenos, juntamente com o etilbenzeno (EB), constituem os chamados compostos aromáticos C_8 , que são usualmente obtidos como uma mistura de isômeros, chamado comercialmente de xilol. (CANNELLA, 2009)(LUSI; BARBOUR, 2012).

Os isômeros dos xilenos são usados em escalas industriais como solventes ou intermediários na produção de vários derivados. Cerca de 90% do xileno produzido é usado como aditivo na gasolina. Ele também é empregado como solvente, (LI et al., 2013) particularmente nas indústrias de fabricação de tintas para a imprensa e nos ateliês de pintura (YANG; BAI; GUO, 2017)(CANNELLA, 2009).

***p*-xileno**

O *p*-xileno (pX), 1,4-dimetil-benzeno, é o que tem o maior mercado entre os seus isômeros, principalmente devido à indústria moderna de poliésteres (VERMOORTELE et al., 2011). A Tabela 3 mostra algumas aplicações do pX nas indústrias.

Tabela 3 – Importância industrial do *p*-xileno.

Produção da escala industrial do <i>para</i>-xileno		
Produto formado	Linha industrial	Aplicação
Ácido tereftálico (PTA)	Produção de polietileno tereftalato (PET)	Filmes, fibras sintéticas, garrafas plásticas para bebidas
Ésteres de tereftalato – dimetil tereftalato (DMT)	Produção de Polipropileno tereftalato (PPT) Produção de Polibuteno tereftalato (PBT)	Fazem produtos similares ao PET com diferentes propriedades.
Dímero do <i>p</i> -xileno	Produção do parylene. [poli(<i>para</i> -xileno)].	Eletrônica: a deposição do vapor em baixa pressão forma uma fina camada de revestimento adaptativo com elevada resistividade elétrica que consiste na penetração de humidade. Medicinal: barreira inerte contra a humidade, substâncias químicas, bio-

		fluídos e bio-gases. Tem alto nível de biocompatibilidade, que é necessário para implante ou aplicações em longo prazo.
--	--	---

***m*-xileno**

O *m*-xileno (*mX*), 1,3-dimetil-benzeno, tem seu interesse comercial na produção de ácido isoftálico, ácido benzeno-1,3-dicarboxílico, obtido pela oxidação do *mX* com o ácido crômico. O ácido isoftálico é usado como copolímero para alterar as propriedades do PET, tornando o mesmo mais adequado para a fabricação de garrafas de refrigerantes (YANG; BAI; GUO, 2017).

***o*-xileno**

O *o*-xileno (*oX*), 1,2-dimetil-benzeno, é amplamente utilizado na produção de ácido ftálico, e pode ser este obtido pela oxidação catalítica do *oX* com oxigênio. O ácido ftálico na forma anidra é usado vastamente na indústria para a produção de tinturas, inseticidas, plastificantes e farmacêuticos, com aplicação de uso também na química analítica (GONZALEZ et al., 2018).

Etilbenzeno

O Etilbenzeno (EB) é um hidrocarboneto aromático com um substituinte etilênico. Sua importância é confirmada por ser um intermediário químico muito utilizado nas indústrias química, petroquímica, farmacêutica e de construção civil, como matéria prima na produção de solventes, tintas, gasolina, inseticidas, tabaco, nafta, asfalto, gasolina, etc. Porém, a principal utilidade do EB, enquanto matéria prima, está na produção do estireno, para posterior polimerização e produção do poliestireno. Diante de todos esses fatores fica evidente que o EB é um produto químico de extrema relevância no cenário mundial principalmente para as indústrias de polímeros que usufruem de forma acentuada o estireno em sua produção.(PENG et al., 2019)(KARPIŃSKA; DOMAŃSKA; WLAZŁO, 2016)

Portanto, para todo polo petroquímico, a tecnologia de separação é vital para fabricação em larga escala de compostos puros. Atualmente, uma grande fração de todos os processos de separação industrial são operados por meio de processos de destilação que demandam altas quantidades de energia, altos custos operacionais, podendo ocorrer a decomposição de produtos químicos e perda de material. (NUZH DIN; BUKHTIYAROVA, 2015) Uma das alternativas viáveis de substituição destes processos está na tecnologia de adsorção em materiais porosos (macro-, meso- e microporosos). Essa alternativa de separação de BTEX já se encontra em uso em vários processos industriais, principalmente devido à pressão das agências de proteção ambiental dos Estados Unidos (EPA) e do meio-ambiente (EEA) (STAVROS G. POULOPOULOS; VASSILIS J. INGLEZAKIS, 2006).

2.2 POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO

2.2.1 Aspectos Gerais

No decorrer dos anos, a sociedade tem presenciado uma série de problemas que, na maioria dos casos, necessitam de soluções específicas. Portanto, o incentivo pela busca das novas tecnologias é um ponto crucial nas estratégias da atualidade, buscando assim um aumento no desenvolvimento de novos materiais com funcionalidade e especificidades requeridas (ZHOU; KITAGAWA, 2014).

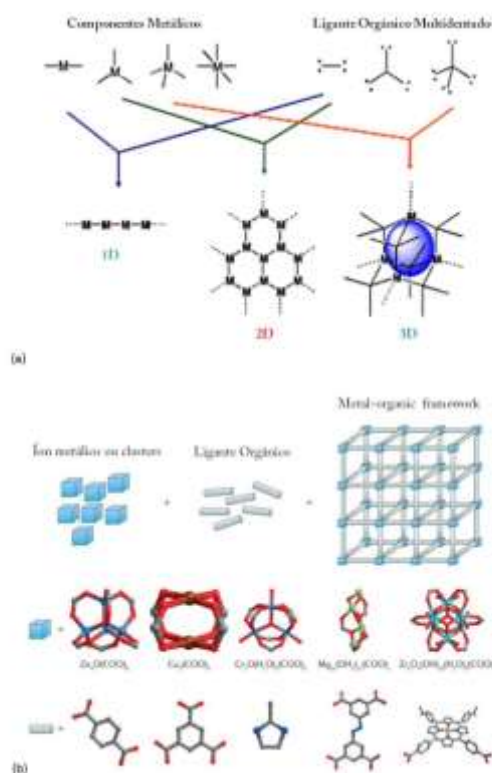
Assim como outros ramos da Ciência, a Química evoluiu ao longo dos tempos impulsionada por descobertas que abriram novas áreas do conhecimento. A Química Inorgânica, em particular a área da química de coordenação, recebeu na última década e meia um novo ímpeto criativo com a síntese e o estudo da estrutura e das propriedades dos polímeros de coordenação, frequentemente denominados redes metal-orgânicas (do inglês “*Metal-Organic Frameworks*” – MOFs) (ZHOU; KITAGAWA, 2014)(ROSTAMI et al., 2018)(ABEDNATANZI et al., 2019).

A formação dessas MOFs pode ser compreendida considerando duas unidades básicas de construção, os íons metálicos e os ligantes orgânicos. Os ligantes, em geral, são moléculas orgânicas relativamente rígidas, contendo pelo menos dois grupos funcionais capazes de coordenar os íons metálicos, geralmente a presença de grupos carboxílicos que permitem uma infinidade de modos

estruturais destes polímeros. Os íons metálicos são apresentados por um centro metálico ou por *clusters* metálicos, possuindo posições de coordenação disponíveis para se ligarem aos ligantes. Dependendo das condições reacionais utilizadas, pode obter-se vários compostos (ou redes) para a mesma estequiometria de íons e ligantes orgânicos, sendo que a dimensionalidade final pode também apresentar uma variedade de arquiteturas e topologias (ROBIN; FROMM, 2006)(BARROS et al., 2018)(DE LIMA NETO et al., 2019)

As estruturas resultantes pela formação da ligação do par metal-ligante incluem desde discretos complexos moleculares zero-dimensional (0-D) até infinitas redes com uma, duas ou três dimensões (Figura 1). Porém em 2013, a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) estabeleceu que apenas as redes 2D e 3D com poros em potencial devem ser nomeadas de MOFs (BATTEN et al., 2013).

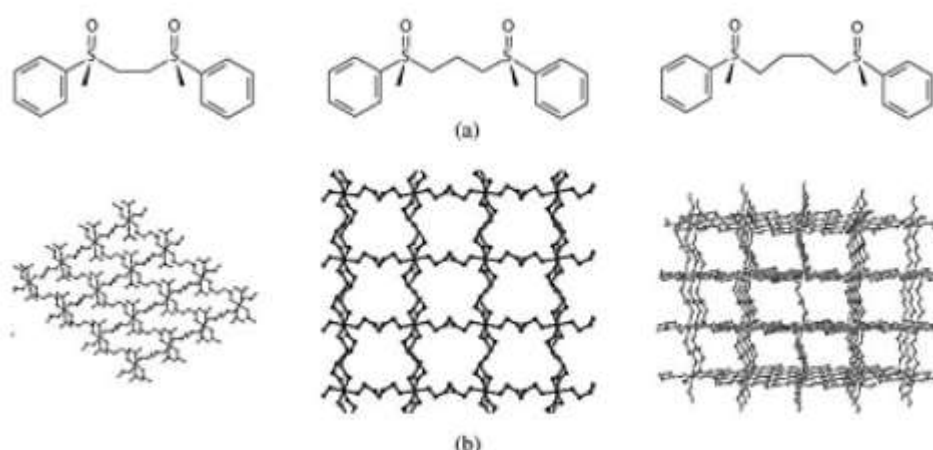
Figura 1 – a) Formação das redes 1D, 2D e 3D dos polímeros de coordenação; b) Alguns clusters metálicos e ligantes orgânicos para a formação de várias estruturas e topologias.



Fonte: BATTEN et al. 2013.

As propriedades físicas e químicas desses polímeros dependem em grande parte da disposição espacial dos seus átomos, íons e moléculas, da natureza da ligação química e do ligante orgânico escolhido. A elevada área superficial, o tamanho e a forma de poros, e ampla diversidade estrutural, são algumas das propriedades desses materiais porosos (REN et al., 2017). (Figura 2)

Figura 2 – a) Diferentes estruturas químicas para o mesmo grupo funcional; b) diferentes estruturas de MOFs formados pelos ligantes respectivamente.



Fonte: A AUTORA.

Uma característica específica das MOFs é a possibilidade de controle e ajustes das dimensões dos poros o que confere ao material características específicas para a finalidade da aplicação. A influência do ligante é fundamental nesse processo, pois é ele quem dimensiona os vértices da MOF. (JESSE L.C. ROWSELL; OMAR M. YAGHI, 2004) (XUAN, 2012).

2.2.2 Polímeros de coordenação como materiais adsorventes

O campo de adsorção tem evoluído incrivelmente desde a popularização dos polímeros de coordenação (PCs) nos anos 90. Estes materiais oferecem propriedades e modularidade que, em certa medida, faltam em adsorventes comuns,

como as zeólitas e os carvões ativados. Porém é necessário o conhecimento de alguns fundamentos para compreender e prever as propriedades adsorptivas dos PCs. Dentre estes temos (KHAN; HASAN; JHUNG, 2013):

1. Interações supramoleculares
2. Ligantes orgânicos
3. Clusters metálicos
4. Polaridade da superfície
5. Métodos de sínteses

Cada tópico listado contribui para escolha da finalidade dos adsorventes em diferentes sistemas de adsorção. Estes parâmetros podem alterar as propriedades tais como; áreas de superfície específicas, volume de poro e tamanho de poro. Devido a essas propriedades, os PCs, mais especificamente as MOFs, são materiais promissores para aplicações em processos de adsorção (ZHANG; CUI; QIAN, 2017) (ROBIN; FROMM, 2006). Porém poucos autores têm se concentrando na investigação de processos de adsorção em MOFs em fase líquida. Esse fato está relacionado a complexidade da adsorção em fase líquida no que diz respeito à adsorção em fase gasosa. Uma série de fatores adicionais, como polaridade e interação do hospedeiro e hóspede (*host-guest*), solubilidade do adsorbato (polaridade), temperatura, concentração do adsorvente, bem como a adsorção competitiva de solventes devem ser levadas em consideração (HENSCHEL; SENKOVSKA; KASKEL, 2011).

As propriedades de várias MOFs (polaridade, tamanho e volume de poro) aplicadas em adsorção de fase líquida foram examinados por Henschel, (HENSCHEL; SENKOVSKA; KASKEL, 2011). Ele classifica as diferentes MOFs em duas classes: (1) estruturas metal-orgânicas, onde a esfera de coordenação dos átomos do metal coordena água ou outras moléculas do solvente que podem ser removidas à vácuo ou temperaturas elevadas (o chamado sítios de metal aberto), e (2) estruturas metal-orgânicas com *clusters* metálicos coordenativamente saturados.

As MOFs com sítios de coordenação abertos são essenciais para reações catalíticas e adsorção de moléculas polares, assim como MOFs com sítios de

coordenação saturados são importantes para adsorção de moléculas com baixa polaridade. Em seus resultados, ele aponta que MOFs com estruturas hidrofílicas adsorvem um décimo a menos de *i*-octano do que as MOFs de estruturas hidrofóbicas. Além disso, mostra que a forma do poro, por exemplo esférica, e não o tamanho do poro é o passo determinante da taxa de adsorção e dessorção de algumas moléculas, bem como na eficiência da separação molecular.

Feng e colaboradores (FENG et al., 2013), aplicaram a MOF HKUST-1(LI et al., 2009) para adsorção em fase líquida de urânio HKUST-1 é formada por de íons Cu^{2+} conectados por ligantes benzenotricarboxilato (BTC). Assim, um grande número de átomos de oxigênio nesses grupos carboxílicos fornece locais de coordenação para espécies de urânio, embora a estrutura fosse eletricamente neutra, cargas negativas parciais localizadas no carboxilato proporcionaram a adsorção de urânio que estava presente na forma de íons positivos como $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ e UO_2^{2+} . Estes resultados sugeriram que as propriedades de adsorção de HKUST-1 deveriam ser determinadas não apenas pela coordenação, mas também por interações supramoleculares.

Outro ponto importante é a competição pelos poros; na adsorção em fase líquida, moléculas de soluto e de solvente disputam a adsorção nos poros. Dependendo das características do adsorvente, a adsorção pode ser mais seletiva a um determinado adsorbato (XUAN et al., 2012). Neste ponto, os PCs possuem características que permitem uma maior interação com os COVs, pois sua estrutura possui poros constituídos por ligantes orgânicos aromáticos que fornecem uma interação por forças de Van der Waals, fazendo com que haja uma adsorção seletiva.

Um outro ponto a ser levado em consideração na funcionalidade e potencialização do uso dos PCs é o método empregado na síntese. O método de síntese das redes metalorgânicas é de suma importância, pois a escolha dos parâmetros do processo, influenciam na morfologia e na topologia do material final, acarretando em propriedades diferentes. Os principais métodos de síntese de MOFs são listados a seguir (BARROS et al., 2015, 2018)(VAITSIS; SOURKOUNI;

ARGIRUSIS, 2019)(HU; MASOOMI; MORSALI, 2019)(TOPOLOGIES; STOCK; BISWAS, 2012)(AL-KUTUBI et al., 2015):

Método por difusão lenta: É um método de síntese baseado na difusão lenta dos reagentes da mistura inicial para formar de maneira lenta cristais do material desejado. Este método frequentemente leva à obtenção de monocristais utilizados na análise de difração de raios-X de monocristal.

Método hidro(solvo)térmico: O método hidro(solvo)térmico é o método mais utilizado para a síntese das redes metalorgânicas. A reação se dá em temperaturas moderadas, em geral de 120 °C até 220 °C, durante várias horas ou até mesmo vários dias, produzindo materiais com bom rendimento.

Método de síntese assistida por ultrassom: O ultrassom (US) é uma vibração cíclica de frequência na faixa de 20 kHz e 1 MHz. Quando tal radiação de alta energia interage com líquidos, um fenômeno de cavitação acústica é observado. Este processo baseia-se na formação, crescimento e colapso de bolhas (chamadas cavidades). As bolhas crescem sob pressão alternada através da difusão do vapor de soluto no volume da bolha (quando o produto é formado), e uma vez atingido seu tamanho máximo, elas se tornam instáveis e colapsam imediatamente (a duração da bolha é de cerca de alguns microssegundos) formando *hot spots* com temperaturas de até 5000 K e 1000 atm pressão. Tais condições favorecem a formação de pequenos cristalitos uniformes, principalmente devido à rápida nucleação.

Método mecanoquímico: É um método que se baseia em uma reação sem a adição de solventes, onde através da mistura de componentes pela ação mecânica, semelhante a uma moagem, ocorre a formação da MOF. É um método atrativo para ser utilizado em reações com ligantes com baixa solubilidade. Além disso, é um método rápido, não utiliza solventes, sendo ambientalmente correto.

Método de síntese assistida por micro-ondas: É um método de síntese importante devido à velocidade da reação frente aos demais métodos. A morfologia das partículas pode ser muito influenciada pela concentração e gradiente de

temperatura dentro do meio reacional. Estes parâmetros são praticamente impossíveis de controlar durante o aquecimento convencional solvotérmico. Por outro lado, o uso de aquecimento não convencional fornecido pela irradiação de micro-ondas é uma das técnicas que produz nanocristais mais uniformes.

Método eletroquímico: O método eletroquímico vem se mostrando como mais uma via sintética eficiente para a produção de MOFs. Existem dois principais métodos eletroquímicos para obter MOFs descritos como catódicos e anódicos. Na dissolução anódica, o ligante orgânico está presente na solução eletrolítica, e o cátion metálico é fornecido pela oxidação do eletrodo. No método catódico, cátions metálicos e ligantes orgânicos estão presentes na solução eletrolítica. Durante o processo, o aumento do pH provoca a desprotonação da ligante e subsequente formação de MOF. Métodos eletroquímicos têm várias vantagens sobre a síntese convencional de MOFs: tempo de reação mais curto (tipicamente entre minutos a 2 horas), condições mais brandas (geralmente condições ambientais), não há necessidade de usar sais metálicos (no caso do método anódico), ou equipamento especializado, e permite o controle da reação em tempo real.

2.2.3 Fenômenos de adsorção

Adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α -solução β (é um fenômeno de superfície e é relacionada a tensão superficial de soluções). Os sólidos apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície e esta propriedade pode ser bastante acentuada no caso de materiais porosos ou finamente divididos. As forças envolvidas podem variar desde as de natureza puramente física (fisiossorção) até as de natureza química (quimiossorção). (DONALD A. MCQUARRIE; JOHN D., 1997).

Fisiossorção (adsorção física): ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals ou interações do tipo π - π ou CH_3 - π), que tornam as moléculas fisicamente presas ao material poroso. Estas interações são de longo alcance, portanto são fracas. Este tipo de adsorção é

sempre exotérmico (0,1 kcal) e reversível. A fisiossorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a molécula e os átomos superficiais do sólido. Origina-se pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas.

Quimiossorção (adsorção química): corresponde a uma interação de tipo química. No entanto, a alteração eletrônica das ligações químicas nem sempre é completa, covalentes ou iônicos; pode ocorrer somente uma modificação ou deformação parcial dos orbitais. A entalpia de adsorção química é muito maior (10 kcal) que a da adsorção física. Com exceção de alguns casos, a adsorção química é exotérmica e irreversível.

Devido a capacidade de adsorção variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente, de uma mistura. Isto torna o fenômeno de adsorção importante em processos de separação e purificação de substâncias. Alguns parâmetros influenciam os processos de adsorção, tais como;

- Área da superfície específica (m^2/g)
- Porosidade
- Distribuição de tamanho de poro
- Temperatura

O comportamento do adsorbato é determinado por fatores como polaridade, hidrofobicidade, tamanho e geometria da molécula, solubilidade no meio fluido, acidez ou basicidade determinada pela natureza do grupo funcional presente. A adsorção depende principalmente das propriedades do adsorbato e da estrutura química da superfície do adsorvente.

2.2.4 Polímeros de coordenação na adsorção de BTEX

Os PCs apresentam potencial aplicação para armazenamento de gases, separação, catálise, sensores químicos, liberação controlada de fármacos e química forense. Porém, uma das aplicações mais promissoras para PCs é sua utilização como materiais porosos para adsorção molecular e separação.

As investigações sobre a absorção seletiva e separação de moléculas aromáticas em PCs são raras, especialmente para moléculas aromáticas, embora se saiba que a separação de compostos aromáticos C₆-C₈ tem sua grande relevância na indústria. Até a presente data foram sintetizadas poucos PCs capazes de adsorver e separar de forma eficaz os COVs. A Tabela 4 apresenta os trabalhos citados na literatura e os principais resultados obtidos.

Tabela 4 – Aplicação dos PCs como adsorventes de BTEX.

Autor	Adsorvente	Aplicação	Resultado
Yang et al., 2015	Cu(II)-MOF	Adsorção de BTEX em 2 dias	6,8% de benzeno; 8,8% de tolueno; 12,5% etilbenzeno; 15,5%, 9,6% e 13% de xilenos (<i>o</i> , <i>m</i> e <i>p</i> -xilenos respectivamente).
Dong et al., 2009	Cd(II)-MOF	Adsorção de BTEX por 24 horas.	Apenas tolueno e benzeno foram adsorvidos
Dong et al., 2014	Ag(I)-MOF		Maior seletividade pelo benzeno e tolueno em compostos orgânicos análogos.
Huang et al., 2015	Zn(II)-MOF	Adsorção seletiva de benzeno ou tolueno com isômeros de	1,08 mg.g ⁻¹ de benzeno; 1,79 mg.g ⁻¹ de tolueno; 1,04 mg.g ⁻¹ de <i>p</i> -xileno; à temperatura ambiente e 4,14 mg.g ⁻¹ de <i>p</i> -xileno à 40

		xilenos em 7 dias.	°C.
Omary et al., 2011	Ag(I)-MOF	Adsorção de benzeno e tolueno em n- hexano, ciclohexano e <i>p</i> - xileno.	190 kg.m ³ de n-hexano; 300 kg.m ³ de ciclohexano; 290 kg.m ³ benzeno; 270 kg.m ³ de tolueno; 265 kg.m ³ de <i>p</i> -xileno.

Além desses trabalhos, Kim et al., 2017 mostrou a adsorção de BTEX em alguns PCs, utilizando zeólitas como referência. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos.

Tabela 5 – Capacidade de adsorção de tolueno em alguns PCs.

Polímero de coordenação	Capacidade de adsorção de tolueno (mg. g ⁻¹)
UIO-66	166
UIO-66(NH ₂)	252
ZIF-67	224
MOF-199	159
MIL-101	98
MOF-5	32,9
Zeólita	30,7

Fonte: Kim et al (2017).

Além disso Kim et al., utilizou a MOF MIL-125-NH₂ na adsorção de *p*-xileno, tolueno, benzeno, acetona e isopropanol. As quantidades adsorvidas foram significativas: *p*-xileno 301 mg.g⁻¹; tolueno 293 mg.g⁻¹; benzeno 317 mg.g⁻¹; acetona 355mg.g⁻¹ e isopropanol 321 mg.g⁻¹. Ele explica que, no geral, a capacidade de adsorção da MOF MIL-125-NH₂ aumenta com a ordem crescente de polaridade, sendo acetona e isopropanol com adsorção preferencial. (KIM et al., 2018).

Nuzhdin et al. mostrou a eficiência de três MOFs comercialmente disponíveis, Basolite C300 (HKUST1), Basolite A100 [MIL53 (Al)] e Basolite F300, na adsorção e separação de benzeno dos hidrocarbonetos alifáticos saturados em fase líquida. A

Tabela 6 mostra a relação das MOFs com suas capacidades de adsorção de benzeno. (NUZHDIN; BUKHTIYAROVA, 2015)

Tabela 6 – Adsorção de benzeno em Basolite 300, Basolite A100 e Basolite F300.

MOF	Característica do Material	Resultado da adsorção
Basolite C300	Consiste em clusters de cobre metálico em <i>paddle-wheel</i> ligados por benzeno-1,3,5-tricarboxilato (HKUST-1)	exibiu uma alta capacidade de adsorção de benzeno (0,25 g de benzeno por grama de Basolite C300 a temperatura ambiente)
Basolite A100	Contém infinitas cadeias octaédricas formadas pela coordenação de Al(III) para os grupos tereftalato e OH ⁻ . (MIL-53(Al))	A capacidades de adsorção foi de 0,12 g de benzeno por grama de adsorvente a temperatura ambiente
Basolite F300	Consiste em material poroso de Fe(III) benzeno-1,3,5-tricarboxilato	A capacidade de adsorção de 0,14 g de benzeno por grama de adsorvente a temperatura ambiente

Fonte:(NUZHDIN; BUKHTIYAROVA, 2015)

Nuzhdin supõe que a adsorção de benzeno em Basolite A100 e Basolite F300 ocorre principalmente devido a interações π - π com as unidades aromáticas de MOFs; e a adsorção de benzeno no Basolite C300 ocorre devido às ligações π - complexação entre moléculas de benzeno e locais de coordenação insaturados de cobre, além de adsorção através das interações π - π .(NUZHDIN; BUKHTIYAROVA, 2015)

Saini no seu estudo aplicou a MOF-199-([Cu₃(btc)₂(H₂O)₃] incorporada com zeólita (referidas como ZMF), uma Zeólita (referida como ZF), e a MOF-199 pura (referida como MOF) para testar a seletividade do material na adsorção de benzeno na mistura de ciclohexano, benzeno e hexano. A capacidade de adsorção da ZMF

com diferentes COVs seguiu a ordem de benzeno > n-hexano > ciclohexano. Em comparação com MOF-199 e ZF, a estrutura ZMF mostrou melhora na seletividade de benzeno em relação aos outros dois COVs. Apesar da sua melhor seletividade de benzeno os resultados indicam que a capacidade de adsorção destes materiais é diferente uns dos outros e estão em ordem de sua área de superfície específica, MOF-199 ($1538 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > ZMF ($957 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) > ZF ($363 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). (SAINI; PIRES, 2016)

Saini et al., aplicou em outro estudo uma MOF de estrutura hidrofóbica, chamada MIL(Cr) aprimorada com alta capacidade de adsorção e seletividade para benzeno em COVs capturados de ar altamente úmido. Esta MOF apresentou uma adsorção de benzeno de $\sim 7,0 \text{ mmol g}^{-1}$ e alta difusividade de benzeno (30-40 vezes mais rápido que moléculas de água). Assim, a alta capacidade de adsorção e seletividade para os compostos voláteis de benzeno tornam a MIL(Cr) uma candidata promissora para capturar benzeno dos COVs em ambientes de alta umidade. (SAINI; PIRES, 2016)

Amador et al.; utilizou uma estrutura metalorgânica com base em Zr, UiO-66 e UIO-66-F4 (sua equivalente isoestrutural tetrafluorada). Estes materiais de coordenação foram testados para a adsorção dos poluentes orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) em fase aquosa e ambos os materiais apresentaram capacidade de adsorver todos os poluentes (Tabela 7).

Tabela 7 – Capacidade máxima de adsorção de BTEX em UIO-66 e UIO-66-F4.

	Solvente	Capacidade de adsorção (mg.g^{-1})
UIO-66	benzeno	34,1
	tolueno	58,5
	xilenos	147,1
	etilbenzeno	51,3
UIO-66-F4	benzeno	76,3

tolueno	22,5
xilenos	59,2
etilbenzeno	41,5

Fonte: (NAVARRO AMADOR et al., 2018)

As capacidades adsorptivas apresentadas em UIO-66 e UIO-66 está relacionada a diferença da polaridade na superfície. A UIO-66-F4 tem caráter mais hidrofóbico que a UIO-66 portanto, tem maior capacidade de adsorver benzeno, molécula apolar, devido ao aumento das interações hidrofóbicas entre o MOF e o benzeno. (NAVARRO AMADOR et al., 2018)

Além dos PCs, outros materiais têm sido desenvolvidos para aplicações em processos de adsorção de COVs: tais como zeólitas, alumina ativada, sílica gel e carvão ativado, organosílica mesoporosa. A faixa típica de área superficial é de 100 até 3000 m²/g, mas os materiais mais utilizados comercialmente exibem uma área superficial na faixa de 300 até 1200 m²/g. O carvão ativado tem sido um dos mais empregados, principalmente por apresentar grande capacidade de adsorção e por apresentar custo mais viável. (KHAN; HASAN; JHUNG, 2013).

Lopes, mostrou que o carvão ativado tem uma eficiência aproximada de 90% na remoção de benzeno e tolueno em água (LOPES, 2012). Moura demonstrou uma eficiência de 50% de remoção dos componentes de BTEX por organosílica mesoporosa (PMO), sendo 3,93 g.mL⁻¹ de benzeno, 2,5 g.mL⁻¹ de tolueno, 1,25 g.mL⁻¹ de *p*-xileno e 1,86 de *o*-xileno (MOURA, 2012). KIELING mostrou a adsorção de BTEX em casca de arroz com 2,48 mg.L⁻¹ de benzeno, 1,36 mg.L⁻¹ de tolueno, 0,148 mg.L⁻¹ de etilbenzeno e 0,721 mg.L⁻¹ de xilenos (KIELING, 2016).

Wang, aplicou carbonos mesoporosos na adsorção de COVs, apresentando adsorção de 17,34 mmol.g⁻¹ de benzeno, 14,19 mmol.g⁻¹ de ciclohexano e 11,97 mmol.g⁻¹ de hexano. Além disso ele mostrou que o tamanho de poro do adsorvente é maior do que os adsorbatos e totalmente acessíveis. Portanto, o volume total de poros pode ser usado completamente, apesar de suas diferenças de tamanho moleculares. (WANG et al., 2012)

2.2.5 Polímeros de coordenação à base de macrocíclicos

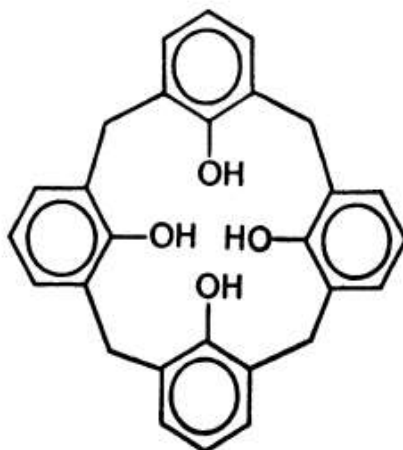
As propriedades dos polímeros de coordenação dependem, em grande parte, das propriedades dos ligantes orgânicos, assim como pela forma a qual eles estão conectados através do metal. Sendo assim, a escolha adequada do ligante permite a obtenção de novas estruturas com diferentes topologias e consequentemente novas propriedades. Portanto, a busca por novos ligantes destinada a preparação de híbridos orgânico-inorgânicos com propriedades únicas e interessantes tem sido alvo de intensas pesquisas. A maioria dos PCs relatados até o momento é composta de metais de transição e ligantes orgânicos mais comuns (ácido benzenocarboxílico e seus derivados).

PCs à base de macrociclos como, éteres de coroa, ciclodextrinas, calixarenos, curcubiturilas e pilarenos estão sendo sintetizados para potencializar as aplicações desses PCs em sensores, armazenamento e separação de gás e adsorção. Esses novos PCs estão sendo sintetizados devido às propriedades interessantes dos macrociclos em aplicações, os quais tiveram desempenho ainda melhor do que alguns materiais porosos. Neste trabalho foram aplicados os adsorventes à base de calixarenos e, portanto, nos deteremos na explanação apenas das propriedades dos calixarenos no uso da formação de PCs, e nas suas propriedades quanto a adsorção de compostos orgânicos voláteis.

2.2.5.1 Calixarenos

Os Calixarenos possuem grande potencial de aplicações tecnológicas por serem moléculas extremamente versáteis. Estas moléculas macrocíclicas são compostas de unidades fenólicas ligadas por pontes metilênicas nas posições *orto* à hidroxila. Os calixarenos possuem uma parte apolar representada pelos anéis benzênicos e uma parte polar representada pelas hidroxilas fenólicas (Figura 3). Os calixarenos pertencem à família de ligantes macrocíclos hospedeiros que são chamados de cavitandos (GUTSCHE, 2008a).

Figura 3 – Estrutura do Calix[4]areno.



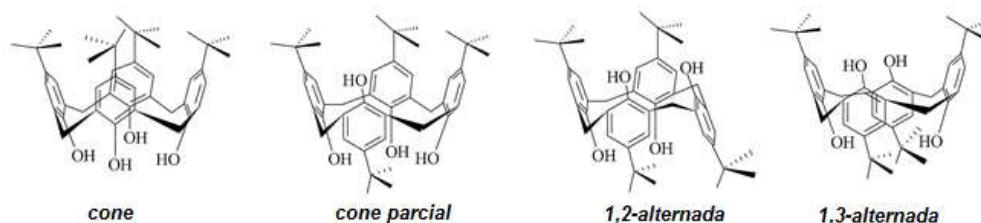
Fonte: (GUTSCHE, 2008b)

A síntese dos calixarenos depende em grande parte da razão molar entre os reagentes, uma base alcalina escolhida, o solvente usado e a temperatura de reação. Calixarenos com 4 até 20 anéis aromáticos podem ser preparados, porém os calixarenos com quatro, seis e oito unidades fenólicas são os mais comuns e podem ser sintetizadas com rendimentos satisfatórios. Contudo, para este estudo, o calixareno de interesse é o *para-terc-butil-calix[4]areno* (R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI; UGOZZOU, 1994).

Os calixarenos são caracterizados por terem pontos de fusão muito elevados, geralmente acima de 300 °C, são insolúveis em água, mesmo em condições básicas, e têm baixa solubilidade em solventes orgânicos. A solubilidade pode também ser significativamente alterada pelos substituintes introduzidos na coroa superior. Os calixarenos possuem ainda as ligações de hidrogênio intramoleculares existentes entre os grupos OH que são ligações particularmente fortes e estabilizam a parte inferior dos calixarenos. Outro aspecto muito interessante dos calixarenos consiste na variedade de modificação da sua estrutura (introdução de grupos funcionais na borda inferior e/ou superior da estrutura) e de conformações que eles podem adotar. Por exemplo, no caso de calix[4]areno, quatro conformações mais

estáveis são possíveis, designadas como: *cone*, *cone parcial*, *1,3-alternada* e *1,2-alternada* (Figura 4), (GUTSCHE; BAUER, 1985)(GUTSCHE, 2008b).

Figura 4– Tipos de conformação do para-terc-butilcalix[4]areno.



Fonte: (GUTSCHE; BAUER, 1985)

Os calixarenos têm capacidade para incluir diversas espécies químicas, mas não possuem cavidades rígidas devido a serem conformacionalmente móveis. Todos os calixarenos contendo grupos OH livres têm certa mobilidade conformacional em solução e à temperatura ambiente. É necessário fixá-los, impedindo a inversão conformacional pelas pontes metilênicas.

O nome dos calixarenos provém da sua forma de cone truncado, que permite a inclusão de vários substratos. Esta propriedade aliada a uma funcionalização adequada, torna os calixarenos receptores muito interessantes em estudos de adsorção seletiva ou reconhecimento molecular. Entre outras, suas aplicações podem ser em catálise, transporte de íons metálicos ou moléculas e complexos hóspede-hospedeiro com moléculas neutras (VOGTLE; WEBER, 1985).

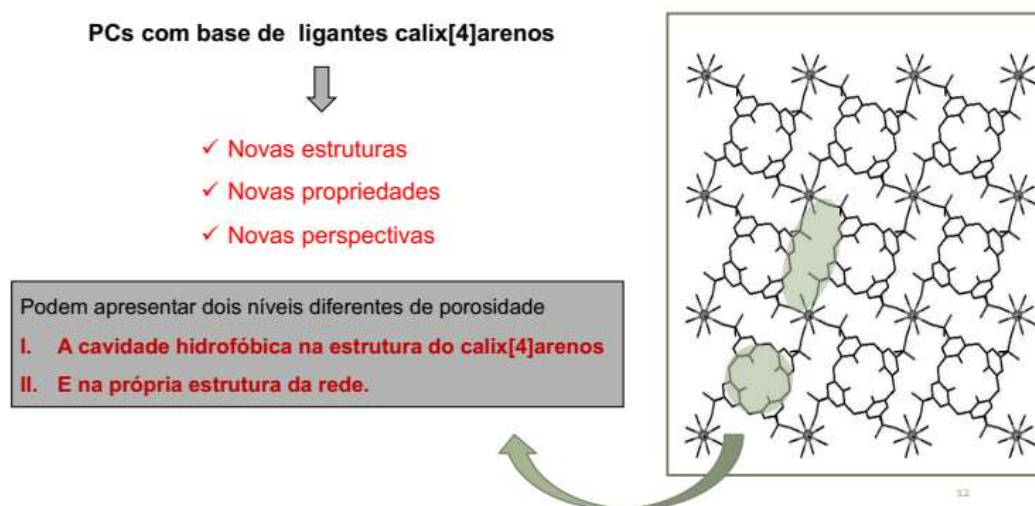
A habilidade de formar os complexos de inclusão aumentou o interesse nas últimas duas décadas para o uso dos calixarenos no campo de biomedicina e farmacêutica, principalmente no encapsulamento e/ou carregamento de fármacos e na tecnologia de liberação controlada de drogas.

A formação de complexos de inclusão dos calixarenos e moléculas neutras, como o tolueno, já tem sido relatada (ANDRETTI; UNGARO; POCHINI, 1979)(ARDUINI et al., 1998)(R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI;

UGOZZOU, 1994)(LEMLI et al., 2006)(KUMAR; CHAWLA; ZOU, 2017)(GUTSCHE, 2008b).

Devido às propriedades únicas e promissoras de materiais contendo calixarenos, a síntese de polímeros de coordenação à base destes ligantes começou a atrair atenção e alguns exemplos de preparação de tais materiais têm sido reportados (BEW et al., 2012)(LIU et al., 2009)(VIANA et al., 2017) Espera-se que a síntese de materiais porosos a partir de ligantes calix[4]arenos abra a possibilidade de obtenção de novos materiais multifuncionais. Estes híbridos irão apresentar dois níveis diferentes de porosidade, associados especificamente ao ligante (presença de cavidade hidrofóbica na estrutura do calixareno) e também a própria estrutura da rede (Figura 5) (BEW et al., 2012), o que torna estes materiais candidatos promissores no reconhecimento molecular seletivo e eficiente de BTEX.

Figura 5 – Níveis de porosidade dos polímeros de coordenação à base de calix[4]areno.



Fonte: A autora

Embora as propriedades complexantes dos calixarenos com tolueno e benzeno terem sido estudadas, nenhum PC baseado em calixareno foi usado na adsorção de BTEX até o presente momento.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

3.1.1 Fundamentos de RMN

A espectroscopia de RMN é uma das técnicas mais utilizadas para determinação da estrutura de moléculas orgânicas, tanto aquelas de baixo peso molecular, quanto as macromoléculas como polímeros. Além da química orgânica, a RMN também é empregada em muitas outras aplicações, como por exemplo: em ciência de materiais, na química inorgânica, em alimentos, em análises químicas *in vivo*, metabolômica, petróleo, determinação estrutural de proteínas, entre outras (BLÜMICH, 2016)(SILVERSTAIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, 2005).

O núcleo atômico possui momento magnético μ , gerado por sua carga, e momento angular p devido a sua rotação. Estas duas grandezas são relacionadas por uma constante de proporcionalidade γ , chamada razão giromagnética.

$$\mu = \gamma p$$

O valor de γ é uma característica de cada tipo de núcleo. A teoria quântica diz que os valores do momento magnético e momento angular do núcleo são quantizados. Assim, a componente z do momento angular é representada por:

$$p_z = \hbar m$$

Onde $\hbar = h/2\pi$, sendo h a constante de Planck e m o número quântico magnético.

O m pode assumir os seguintes valores:

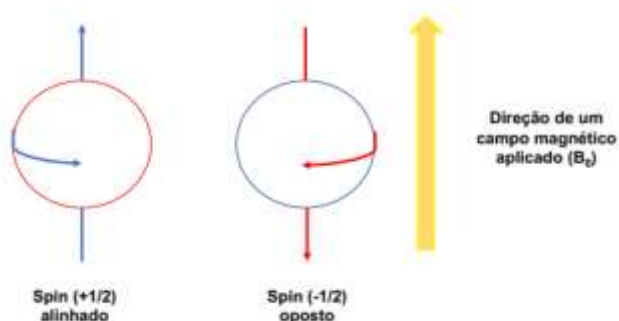
$$m = I, I - 1, \dots, -I$$

Os núcleos de ^1H e ^{13}C que possuem $I=1/2$. Portanto, a componente z do momento magnético pode assumir os seguintes valores:

$$\mu_z = \gamma \hbar m = \pm \gamma \frac{\hbar}{2}$$

Os momentos magnéticos nucleares nos dois casos apontam em direções opostas. Em um campo magnético externo aplicado, todos os prótons têm seus momentos magnéticos alinhados com o campo (perpendicular ou paralelo) (KEELER, 2002)(GERALDES, 1987). A Figura 6 mostra os sentidos dos momentos magnéticos (μ).

Figura 6 – As duas orientações permitidas para o spin na presença de um campo magnético externo aplicado.

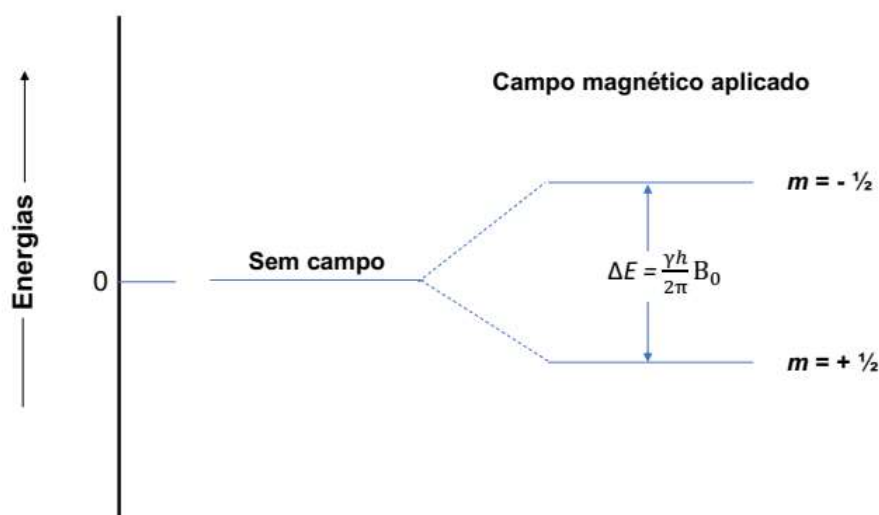


Fonte: A autora

O torque de um ímã em um campo magnético tem energia correspondente a $E = \mu B_0$, onde B_0 é o campo magnético aplicado. Portanto, o spin nuclear alinhado com o campo apresenta dois estados de energia possíveis (Figura 7):

$$E_{+1/2} = -\frac{\gamma \hbar}{2} B_0 \quad \text{e} \quad E_{-1/2} = \frac{\gamma \hbar}{2} B_0$$

Figura 7 – Níveis de energia possíveis para núcleos com spin = $\frac{1}{2}$.



Fonte: A autora

A diferença de energia ΔE entre os dois estados será:

$$\Delta E = \frac{\gamma \hbar}{2} B_0 - \left(-\frac{\gamma \hbar}{2} B_0 \right) = \gamma \hbar B_0$$

Uma vez que o sistema apresenta dois estados de energia distintos pode ocorrer absorção ou emissão de energia. Substituindo ΔE pela relação de Planck $\Delta E = h\nu_0$ pode-se encontrar a radiação eletromagnética de frequência ν_0 que corresponda em energia a ΔE (DIEHL, 2008).

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Portanto, a frequência eletromagnética da transição entre os níveis de energia é proporcional à intensidade do campo aplicado B_0 . Quanto maior for a intensidade do campo magnético externo aplicado, maior será a diferença de energia entre os estados de *spin*.

A distribuição das populações de spins nos estados de energia é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{N_{-1/2}}{N_{+1/2}} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

Onde k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e N a população dos spins nos diferentes estados de energia (ATIKINS, PETER; DE PAULA, 2008; HOLLER, F. JAMES; SKOOG, A. DOUGLAS; CROUCH, 2009).

Absorção de energia

O fenômeno de RMN ocorre quando núcleos alinhados com um campo aplicado são induzidos a absorver energia e mudar de orientação. Quando um núcleo é exposto a uma radiação eletromagnética de frequência apropriada, ocorre absorção de energia devido à um ligeiro excesso de núcleos no estado de baixa energia ($+1/2$). Estes são promovidos para o estado de alta energia ($-1/2$).

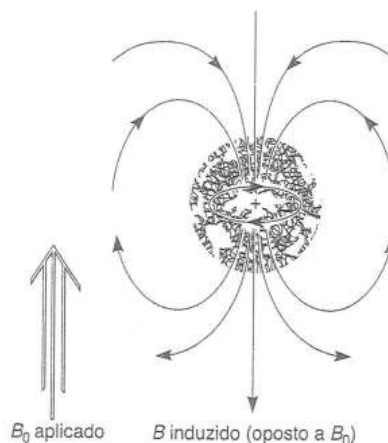
Como a diferença de energia entre os estados de spin é muito pequena, a radiação eletromagnética requerida para provocar as transições está na região da radiofrequência (rf) do espectro eletromagnético. Quando os núcleos voltam ao estado de equilíbrio (processo de relaxamento) emitem sinais eletromagnéticos cuja frequência depende da diferença de energia ΔE entre os estados de spin. No espectro de RMN são observados diretamente três parâmetros: (i) deslocamento químico; (ii) multiplicidade e (iii) integração (ATIKINS, PETER; DE PAULA, 2008; KEELER, 2002).

Deslocamento químico

Quando uma amostra em um campo magnético é irradiada com radiação rf, de frequência apropriada, cada próton em uma substância orgânica fornece um sinal numa frequência que depende da diferença de energia (ΔE). Se todos os prótons de uma substância estivessem no mesmo ambiente, todos forneceriam sinais na mesma frequência, mas não é esse o observado. A variedade de sinais se deve ao fato de que prótons de uma molécula estão rodeados de elétrons e estão em ambientes eletrônicos levemente diferentes em relação aos outros. Um núcleo, no entanto, está envolvido em uma nuvem de elétrons que o blindo parcialmente do campo magnético aplicado (PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVIAN, 2010).

Em um campo magnético aplicado, os elétrons de valência dos prótons circulam ao redor do núcleo, essa circulação gera um campo magnético que geralmente se opõem ao campo aplicado (*corrente diamagnética local*) e que são menores do que o campo aplicado. Assim, núcleo sente um campo magnético efetivo (B_{efetivo}). A figura 8 ilustra este efeito, que é chamado de *blindagem diamagnética ou anisotropia*.

Figura 8 – Direção do campo magnético.



Fonte: (PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVIAN, 2010)

Quanto maior a densidade eletrônica ao redor do núcleo, maior é o B_{local} mais desblindado está o núcleo ao redor, assim, núcleos em ambiente de maior densidade eletrônica sentem o campo efetivo menor. Portanto, precisarão de uma frequência mais alta para entrarem em ressonância, porque o ΔE é maior. De modo contrário, quando a densidade eletrônica ao redor do núcleo é menor, o campo efetivo sentido é maior e precisarão de uma frequência menor para entrarem em ressonância pois apresentam ΔE menor.

$$B_{efetivo} = B_{aplicado} - B_{local}$$

Portanto, núcleos em ambientes de alta densidade eletrônica são mais desblindados e aparecem em frequência mais alta (lado esquerdo do espectro), e núcleos em ambientes em baixa densidade eletrônica aparecem em frequência mais baixa (lado direito do espectro) (HOLLER, F. JAMES; SKOOG, A. DOUGLAS; CROUCH, 2009).

A frequência de ressonância de cada núcleo é medida em relação a uma referência. A substância de referência normalmente usada é o tetrametilsilano (CH_3)₄Si – TMS. Quando um composto é analisado, a resposta da frequência de ressonância é informada em termos de deslocamento em (Hertz) em relação ao TMS.

O deslocamento químico é a medida da distância entre o sinal observado e o sinal de TMS de referência, o que é observado no espectro de RMN. A escala para os deslocamentos químicos é o delta (δ) e o TMS é definido como zero na escala. Assim, o deslocamento químico é determinado pela medida da distância do sinal do TMS (em Hertz) dividido pela frequência operacional do instrumento (em mega-Hertz). Como as unidades estão em Hz/MHz, o deslocamento químico possui unidades de partes por milhão (ppm) da frequência operacional (SILVERSTAIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, 2005).

$$\delta \text{ (ppm)} = \frac{\text{distância em direção a campo baixo do TMS (Hz)}}{\text{frequência operacional do espectrômetro (MHz)}} \cdot 10^6$$

Multiplicidade (ou padrão dos desdobramentos)

Um outro tipo de informação contido no espectro de RMN é derivado do fenômeno de acoplamento escalar spin-spin. A multiplicidade (ou padrão de desdobramento) de cada sinal nos diz sobre o número de prótons nos átomos adjacentes àquele conjunto cujo sinal está sendo medido. Para o núcleo de ^1H , a multiplicidade de um sinal é dado pela regra **N + 1**, onde N é o número de prótons equivalentes ligados aos carbonos adjacentes (PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVIAN, 2010; SILVERSTAIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, 2005).

Integração dos sinais de RMN

O espectro de RMN distingue não somente os diferentes tipos de núcleos em uma molécula, mas revela também a proporção relativa entre os núcleos contidos na molécula. A área de um sinal é diretamente proporcional ao número de núcleos N que compõem o sinal. A integração é a medida desta área de cada sinal do espectro (KEELER, 2002; SILVERSTAIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, 2005).

3.2 RMN DE ^{13}C

As propriedades do núcleo de ^1H são diferentes do ^{13}C . A baixa abundância natural (1,1 %) do ^{13}C faz com que o tempo de aquisição dos espectros seja mais longo. A menor relação giromagnética faz com que a frequência de ressonância seja menor, e conseqüentemente, a relação entre as populações nos dois estados de energia é menor, diminuindo a sensibilidade do ^{13}C . Outro problema para aquisição dos espectros de ^{13}C está ligado ao tempo de relaxamento T_1 . Este parâmetro está relacionado ao tempo necessário para que o sistema retorne ao equilíbrio após a excitação dos spins. A Tabela 8 apresenta as principais diferenças entre o ^1H e ^{13}C (HOLLER, F. JAMES; SKOOG, A. DOUGLAS; CROUCH, 2009).

Tabela 8 – Propriedades magnéticas dos núcleos de ^1H e ^{13}C .

Propriedade	^1H	^{13}C
Spin nuclear	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Razão giromagnética	26	6,5
Frequência de ressonância	100 MHz	25 MHz
Abundância natural	>99%	1,1%
Janela espectral (largura do espectro)	10 ppm	200 ppm
Integração de sinais	Rotina	Sob condições especiais
Dupla ressonância (desacoplamento)	Homonuclear	Heteronuclear
Informação sobre grupos funcionais	indireta	direta

Contudo, a RMN de ^{13}C apresenta uma série de vantagens sobre a RMN de ^1H (STOTHERS, 1972)(PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVIAN, 2010; SILVERSTAIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, 2005):

- i) Fornece informações sobre o esqueleto da molécula;
- ii) Permite observar as ressonâncias individuais para cada átomo de carbono de cada composto, diminuindo as sobreposições;

- iii) O acoplamento *homonuclear* spin-spin entre átomos de carbono não é observado, porque em amostras com abundância natural a probabilidade de encontrar dois átomos de ^{13}C adjacentes é pequena;
- iv) Muitos métodos aplicados podem desacoplar a interação entre ^{13}C e os ^1H , com esse desacoplamento o espectro para cada tipo de carbono geralmente exibe somente uma única linha.

3.2.1 Aspectos quantitativos

Como o objetivo deste trabalho é aplicação de qRMN de ^{13}C quantitativo a explanação teórica será apenas para este núcleo.

Experiências de qRMN foram primeiramente relatados em 1963 por Jungnickel e Forbes e Hollis. No primeiro caso, as relações intramoleculares de prótons em 26 substâncias foram determinadas (JUNGNICKEL; FORBES, 1963), enquanto Hollis determinava as proporções de aspirina, fenacetina e cafeína em uma mistura (HOLLIS, 1963). Atualmente qRMN mostra-se bastante útil e interessante, pois a técnica não requer tratamento prévio da amostra, sendo os limites de detecção de 10^{-9} a 10^{-11} mol, permite acesso simultâneo aos aspectos qualitativos da amostra, além de dispensar a separação prévia da fase a ser quantificada, possibilitando a quantificação de vários analitos em uma mesma análise (BHARTI; ROY, 2012)(BENCSIK et al., 2008).

Para que um composto possa ser quantificado por RMN é necessário que alguns parâmetros sejam estabelecidos. A relação fundamental de qRMN a quantificação é realizada por simples medição da área sob um sinal, representado pela integral, relacionando a intensidade do sinal do padrão de referência interno (EUROLABS, 2014; MALZ, [s.d.]; MALZ; JANCKE, 2005).

Um dos pré-requisitos para a qRMN é escolher uma parte do espectro que seja clara para a identificação dos sinais, para que os valores das integrais sejam precisos e a quantificação confiável. A análise quantitativa de ^{13}C é limitada pela baixa abundância natural do ^{13}C , mas tem a vantagem da possibilidade de sobreposição dos sinais ser menor. Alguns ajustes nos parâmetros experimentais

de aquisição dos espectros de qRMN devem ser levados em consideração (MÄKELÄ; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2010)(U. HOLZGRABE, 2009)(MÄKELÄ; KILPELÄINEN; HEIKKINEN, 2010):

- Para obter uma boa relação sinal/ruído no espectro de ^{13}C é necessário acumular vários espectros antes de transformá-lo devido à baixa abundância natural e ao pequeno momento magnético dos núcleos de ^{13}C .
- É preferível que a medição do espectro seja sem a rotação do tubo de amostra.
- Tempo de relaxação longitudinal dos núcleos (T_1) e o tempo de espera entre uma aquisição e outra (d1) são fatores fundamentais na quantificação de ^{13}C qNMR. O tempo d1 tem que ser suficiente para garantir que todos os núcleos retornem ao seu estado de equilíbrio. Quando o tempo de espera não obedece a esse requisito, o espectro de ^{13}C não é confiável para sua integração. Portanto, é necessário um conhecimento prévio do valor de T_1 para a substância a ser quantificada.
- Após a aquisição de dados, os cuidados com os processamentos são fundamentais. Deve ser aplicada uma correção de fase no espectro para que todos os picos tenham uma forma de linha de absorção pura; rigor para este requisito dependerá em parte da relação sinal-ruído, podendo ser automatizado pelo próprio software escolhido – a linha de base precisa estar cuidadosamente corrigida. Em alguns casos há algumas sobreposições espectrais que podem ser corrigidas com a aplicação do GDS (Global Spectrum Deconvolution). GSD consiste na completa deconvolução do espectro no domínio da frequência, a fim de obter uma lista confiável de sinais e seus parâmetros de deslocamento químico, área do sinal, largura da linha e formato da linha, em situações em que ocorre a sobreposição dos sinais.

A área de integração que deve ser livre da sobreposição de sinais, além da obtenção de uma linha de base sem deformações, o que pode comprometer a integração.

- BHARTI; ROY, 2012, listou alguns parâmetros de aquisição importantes para obtenção do espectro quantitativo de ^{13}C qNMR:
 - a. Ganho do receptor (RG): é importante manter uma ótima configuração do RG, pois uma alta configuração causa distorção da linha de base, enquanto uma configuração muito baixa provoca perda de sinal do analito ou uma diminuição da razão sinal-ruído (S/N).
 - b. Resolução Digital: a análise quantitativa também exige que os espectros tenham boa resolução digital. Dados de RMN adquiridos em 32 K pontos de dados são suficientes para a análise quantitativa.
 - c. Pulso de excitação: ângulo de pulso de 90° ou inferior pode ser utilizado para registrar os espectros.
 - d. Shimming: ferramenta disponível para otimizar a homogeneidade do campo magnético na amostra.
 - e. Tuning e matching da sonda (probe): o ajuste inadequado desses dois parâmetros pode afetar a efetividade do pulso de 90° , resultando em variações na intensidade dos sinais.
 - f. Precisão do tubo de RMN: deve-se utilizar tubos de RMN de qualidade com diâmetro preciso e espessura uniforme.

4 MATERIAIS E METÓDOS

4.1 MATERIAIS

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho estão listados na Tabela 9, e os adsorventes utilizados nos testes de adsorção estão listados na Tabela 10.

Tabela 9 – Reagentes e solventes utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Reagentes e solventes	Pureza	Fornecedor	Fórmula molecular
água destilada			H ₂ O
água deuterada	99,9%	Tédia Brasil	D ₂ O
alaranjado de metila	PA	Vetec	C ₁₄ H ₁₄ N ₃ NaO ₃ S
azul de metileno	PA	Labsynth	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
benzeno	PA	Dinâmica	C ₆ H ₆
<i>p</i> -terc-butilcalix[4]areno	99%	Alfa Aesar	C ₄₄ H ₅₆ O ₄
ciclohexano	PA	Sigma Aldrich	C ₆ H ₁₂
clorofórmio deuterado	99,8%	CIL*	CDCl ₃
dibenzotiofeno	99%	Sigma Aldrich	C ₁₂ H ₈ S
<i>N,N</i> – dimetilformamida	PA	Dinâmica	C ₃ H ₇ NO
1,4-dioxano	99%	Sigma Aldrich	C ₄ H ₈ O ₂
etilbenzeno	99%	Sigma Aldrich	C ₈ H ₁₀
<i>n</i> -hexano	PA	Neon	C ₆ H ₁₄
ibuprofeno	99%	Sigma Aldrich	C ₁₃ H ₁₇ O ₂ Na
pentano	PA	Sigma Aldrich	C ₅ H ₁₂
tolueno	PA	Dinâmica	C ₇ H ₈
<i>m</i> -xileno	99%	Sigma Aldrich	C ₈ H ₁₀

<i>o</i> -xileno	99%	Sigma Aldrich	C ₈ H ₁₀
<i>p</i> -xileno	99%	Sigma Aldrich	C ₈ H ₁₀
Xilol	PA	Dinâmica	C ₈ H ₁₀

*cambridge isotope Laboratories, Inc

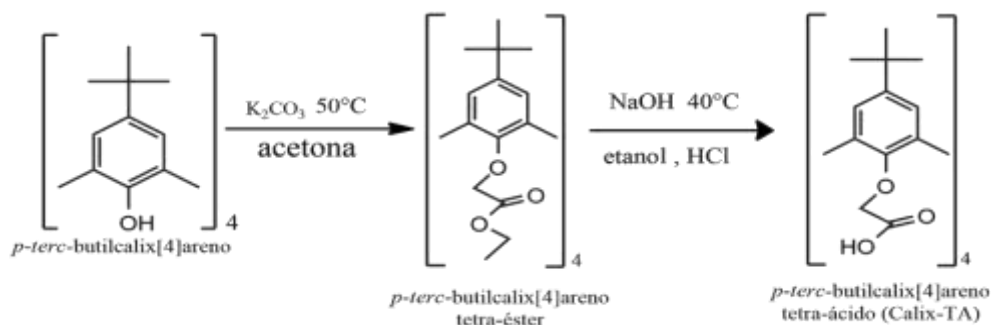
Os adsorventes foram sintetizados pelos membros do nosso grupo de pesquisa SUPRAMMAT e devidamente caracterizados pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (IV), microscopia eletrônica de varredura (MEV), área superficial e polaridade de superfície. Todos os adsorventes escolhidos para estudo deste trabalho estão listados na tabela 10.

Tabela 10 – Adsorventes utilizados nos testes de adsorção.

Adsorvente	Ligante orgânico	Íon metálico	Método de sínteses
Zn-calix-TAA	Calix-TAA*	Zn ²⁺	Solvotermal
Zn-calix-TAA-bpy	Calix-TAA*/bipiridina	Zn ²⁺	Solvotermal
Zn_MOF_TA	Ácido isoftálico (1,3-H ₂ BDC)/benzimidazol (bzim)	Zn ²⁺	Difusão lenta à temperatura ambiente (TA)
Zn_MOF_US	Ácido isoftálico (1,3-H ₂ BDC)/benzimidazol (bzim)	Zn ²⁺	Ultrassom (US)
Zn_MOF_EQ	Ácido isoftálico (1,3-H ₂ BDC)/benzimidazol (bzim)	Zn ²⁺	Eletroquímico (EQ)
Cu(1,4-BDC) ₂ ·H ₂ O	Ácido tereftálico (1,4-H ₂ BDC)	Cu ²⁺	Eletroquímico
Gd/Eu(BTC)	Ácido trimésico (1,3,5-BTC)	Gd ³⁺ , Eu ³⁺	Solvotérmico
(Fe ₃ O ₄)(GdEuBTC)	Ácido trimésico (1,3,5-BTC)	Gd ³⁺ Eu ³⁺	Solvotérmico
ZnO_US	-----	Zn ²⁺	Calcinação
ZnO_TA	-----	Zn ²⁺	Calcinação

*O derivado tetra-ácido do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno (Calix-TAA) foi sintetizado em nosso laboratório de pesquisa. Foi de responsabilidade deste trabalho apenas a caracterização dos compostos de cada etapa da síntese por ¹H RMN. A figura 9 mostra as etapas de reações da formação do derivado tetra-ácido do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno.

Figura 9 – Síntese do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno tetra-ácido (Calix-TAA).



Fonte: A autora

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Síntese de complexos de *p*-*tert*-butilcalix[4]areno com tolueno e benzeno

Os complexos de *p*-*tert*-butilcalix[4]areno ou seu derivado calix-TAA com as moléculas neutras foram preparados da seguinte maneira: em um béquer de 25 mL, foram solubilizados 20 mg de calix-TAA e 10 mL de tolueno, sob agitação à temperatura de $27^\circ C$ (temperatura ambiente). Este béquer foi colocado dentro de um vidro com tampa. Dentro do vidro foi adicionado tolueno (ou benzeno), até aproximadamente a metade do béquer. O vidro foi fechado e selado. A reação seguiu em atmosfera de tolueno ou benzeno por 3 dias. Após esse tempo, o béquer interno com a reação foi retirado e a reação seguiu em repouso por uma semana. Os cristais resultantes foram filtrados e secos à temperatura ambiente. O mesmo procedimento para o calix-TAA foi repetido com a solubilização à $50^\circ C$.

Os complexos com o *p*-*tert*-butilcalix[4]areno e benzeno foram sintetizados à temperatura de $27^\circ C$ (temperatura ambiente).

A formação dos complexos foi investigada através das técnicas 1H RMN e RMN 2D Homonuclear (1H - 1H) ROESY. As análises de 1H RMN foram realizadas em duas temperaturas para o calix-TAA, $27^\circ C$ e $50^\circ C$ e para o *p*-*tert*-butilcalix[4]areno apenas uma medida foi realizada à $27^\circ C$. A análise de ROESY (1H - 1H) foi realizada para os complexos de *p*-*tert*-butilcalix[4]areno.

4.2.2 Estudo da polaridade da superfície dos adsorventes

Os estudos da polaridade de superfície dos adsorventes foram realizados à 25 °C através da técnica de ^{13}C qNMR. Foram utilizados todos os adsorventes listados na Tabela 10. Para este estudo, 20 mg de um adsorvente foram imersos em uma solução de DMF, 1,4-dioxano e n-hexano de 200 μL cada. A solução permaneceu em contato com o adsorvente por 2h. Logo em seguida, foi retirada uma alíquota de 0,5 mL e imediatamente analisada por qNMR ^{13}C .

Estimativa da polaridade: Adsorção seletiva entre DMF e n-hexano em fase líquida pode caracterizar a superfície de polaridade do material, podendo ser calculada através da constante de proporcionalidade α :

$$\alpha \frac{DMF_{ads}}{HEX_{ads}} = 1$$

considerando que 1 é o equilíbrio, temos;

- menor que 1, seletividade na adsorção de hexano (maior adsorção de hexano), superfície apolar
- maior que 1, seletividade na adsorção de DMF (maior adsorção de DMF), superfície polar.

4.2.3 Adsorção de compostos orgânicos voláteis (COVs)

Antes dos experimentos de adsorção, os adsorventes à base de *p-terc-butilcalix[4]areno* foram ativados à 120 °C e os demais adsorventes secos à 200 °C. Para os estudos de seletividade dos componentes de BTEX foram selecionadas duas classes de sistema de acordo com as quantidades de volume (mL) utilizados em cada um. Portanto, os sistemas foram divididos em não equivalentes em volume e equivalentes em volume. Os sistemas não – equivalentes possuem quatro classes (A-D) e os equivalentes duas classes (E-F) conforme listado na Tabela 11.

Tabela 11 – Sistemas testados para adsorção de compostos orgânicos voláteis

Sistema	Composição
Não equivalente	
A	0,5 mL de xilol
B	0,5 mL de xilol e 0,5 mL de tolueno
C	0,5 mL de xilol, 0,5 mL de tolueno e 0,5 mL de benzeno
D	0,5 mL de xilol, 0,5 mL de tolueno e 0,5 mL de benzeno
Equivalente	
E	0,3 mL de tolueno, 0,3 mL de benzeno
F	0,2 mL de cada adsorbato (<i>o</i> -xileno, <i>m</i> -xileno, <i>p</i> -xileno e de etilbenzeno, tolueno e benzeno)

Para os adsorventes: Zn-Calix-TAA, Zn-Calix-TAA-bpy, Zn_MOF_TA e Zn_MOF_US foram testados quatro sistemas não – equivalentes (A-D) e dois sistemas equivalentes (E,F). Os óxidos de zinco derivados de Zn-MOFs, ZnO_TA e ZnO_US, foram testados apenas com o sistema B. Zn_MOF_EQ e Cu(1,4-BDC)₂·H₂O foram testados no sistema D e (Fe₃O₄)Gd/Eu(BTC) foram testados com o sistema A.

Tipicamente, 30 mg do adsorvente foram imersos em uma solução contendo uma mistura de adsorbatos de composição conhecida por 2h, sem agitação e a temperatura ambiente. As adsorções foram realizadas em fase líquida. A quantidade dos compostos adsorvidos foi determinada pela técnica de ¹³C qNMR. Soluções de referência (sem o adsorvente) foram preparadas para todos os sistemas e analisadas sob as mesmas condições das soluções de adsorção.

Após 2h, todo sobrenadante foi retirado e adicionou-se 300 µL de clorofórmio deuterado. Nos sistemas equivalentes foram adicionados, além do clorofórmio deuterado, 200 µL de 1,4-dioxano.

4.2.4 Ressonância magnética nuclear

Os espectros de ^1H e ^{13}C RMN foram adquiridos no equipamento Agilent 400 MHz à 25 °C em um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro. Espectros de qNMR foram adquiridos com largura espectral de 23,6 kHz, tempo de aquisição de 1,39 s, 32k pontos de memória, intervalo entre os pulsos de 50 s, pulso de excitação de 45° e 16 transientes. Clorofórmio deuterado (CDCl_3), água deuterada (D_2O) e 1,4 -dioxano foram usados como solventes de referência interna. Todos os sinais das integrais foram computados de acordo com o protocolo GSD (BERNSTEIN et al., 2013), usando o software Mnova 11.04.

4.2.4.1 Tempo de relaxação longitudinal (T_1)

Tempos de relaxação (T_1) de ^{13}C foram medidos usando sequência de pulso padrão inversão-recuperação (*inversion recovery*). Através do software Mnova 11.04 foi possível construir um gráfico semilog de $\ln(M_0 - M_z)$ versus o tempo. Os valores de $1/T_1$ foram obtidos através do coeficiente angular da reta. Os experimentos de quantificação foram realizados aplicando 5 vezes o T_1 . Os tempos de relaxação foram calculados, previamente, antes das medidas de quantificação de qNMR ^{13}C (todas as medidas de tempo de relaxação estão apresentadas no anexo A)

4.2.4.2 Quantificação em qRMN ^{13}C

A quantificação da adsorção de COVs foi realizada indiretamente, utilizando a solução do sobrenadante de cada adsorção. Primeiramente, foram determinadas as quantidades de cada componente antes das adsorções (Espectro 1 – padrão), sem adsorvente e logo em seguida foram analisados os sobrenadantes da solução da adsorção (Espectro 2).

A quantidade adsorvida de COVs foi calculada a partir das áreas das integrais, uma vez que a intensidade de um sinal I é diretamente proporcional ao número de núcleos N que compõem o sinal. Para qualquer espécie, sua concentração é proporcional às integrais de qualquer sinal. Como a quantificação é uma medida indireta, a quantidade adsorvida está relacionada à diferença entre as

quantidades dos componentes do espectro 1 (solução de referência) e do espectro 2 (após adsorção). O número de mols de um componente x (n_x) presente em um sistema pode ser calculado usando a equação 1 (MALZ; JANCKE, 2005)(SHOOLERY, 1977)(EUROLABS, 2014):

$$n_x = \frac{I_x}{I_y} \frac{N_y}{N_x} n_y \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde, I_x corresponde a integral de um sinal do componente x , e N_x é o número de núcleos do carbono na molécula x presente nesse sinal. Da mesma forma, I_y é a integral de um sinal do componente y , que tem uma concentração conhecida na solução (usada como referência para quantificação), n_y é o número de mols do componente y , e N_y é o número de núcleos do carbono na molécula y presente neste sinal. Consequentemente, o número de mols adsorvido ($n_{\text{adsorvido}}$) é a diferença do número de mols de cada componente no espectro 1 (n_{x1}) e espectro 2 (n_{x2}) dado por:

$$n_{\text{adsorvido}} = n_{x_1} - n_{x_2} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{I_{x_1}}{I_y} \frac{N_y}{N_x} n_y - \frac{I_{x_2}}{I_y} \frac{N_y}{N_x} n_y \quad (\text{Eq. 3})$$

$$n_{\text{adsorvido}} = n_y \frac{N_y}{N_x} \left(\frac{I_{x_1}}{I_y} - \frac{I_{x_2}}{I_y} \right) \quad (\text{Eq. 4})$$

considerando $I_{x_1} - I_{x_2}$ como ΔI_x , temos:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{\Delta I_x}{I_y} \frac{N_y}{N_x} n_y \quad (\text{Eq. 5})$$

Onde,

ΔI_x , é a diferença da integral do espectro de ^{13}C , antes e depois da adsorção.

N_y , é o número de núcleos de carbono presente no sinal da referência (1,4 – dioxano ou etilbenzeno)

N_x , é o número de núcleos de carbono presente no sinal do composto a ser quantificado.

n_y , é o número de mmol inicial do componente y (referência).

A equação 5 foi utilizada neste trabalho para quantificar os componentes de todos os sistemas estudados. O etilbenzeno, presente no xilol, foi utilizado como referência para quantificação nos sistemas de A à D e o 1,4 – dioxano foi utilizado como referência nos sistemas E e F.

Todos os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata, e a área da integral corresponde à média das integrais medidas dez vezes.

4.3 ESTUDOS PARALELOS

4.3.1 Adsorção de corantes

Azul de metileno e alaranjado de metila foram utilizados para testar a capacidade de adsorção dos materiais, Gd/Eu(BTC) e $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{Gd_Eu_BTC}$. Tipicamente, foram preparadas duas soluções; uma solução de 10 mg de azul de metileno em 10 mL de água destilada (1mg/mL) e uma solução de 10 mg de alaranjado de metila em 10 mL de água destilada (1mg/mL). Dessas soluções foi retirado 1 mL de cada solução e transferido a um vidro com capacidade de 5 mL. Logo em seguida, 30 mg do material foram imersos na mistura de corantes. O material permaneceu em contato com a solução por 2h, sob agitação. Após este tempo, o sobrenadante foi separado do adsorvente por centrifugação (Gd_Eu_BTC) ou com auxílio de um ímã ($(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{Gd_Eu_BTC}$). Foi retirada uma alíquota de 1 mL e transferidas a um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro e adicionadas 300 μL de água deuterada. A solução foi analisada por qRMN de ^{13}C . A quantidade adsorvida

dos corantes foi calculada através da equação 5 e o 1,4 – dioxano foi utilizado como padrão de referência.

4.3.2 Adsorção de ibuprofeno

O teste de adsorção de Ibuprofeno foi conduzido da seguinte forma: 20 mg de Zn_EQ foram imersos em uma solução etanólica de Ibuprofeno (30 mg/mL de Na-IBU). A suspensão resultante foi agitada durante 1 dia num tubo selado de vidro de 5 mL cuidadosamente protegido contra a luminosidade devido à fotossensibilidade do fármaco. O sistema sem o adsorvente (experimento em branco) foi também conduzido nas mesmas condições. Posteriormente, o sobrenadante foi separado do material sólido por centrifugação (5000 rpm, 10 minutos) e a solução foi analisada por qRMN de ^{13}C , para determinar o restante do Ibuprofeno não adsorvido.

Para a quantificação de IBU, foram transferidos 500 μL da solução de IBU centrifugada para um tubo de RMN de 5 mm e foram adicionados 300 μL da solução do padrão interno (1,4-dioxano) dissolvida em CDCl_3 (600 μL). O mesmo procedimento foi usado para o experimento em branco. A quantidade de IBU adsorvida foi calculada através da equação 5.

4.3.3 Adsorção de tiocomposto

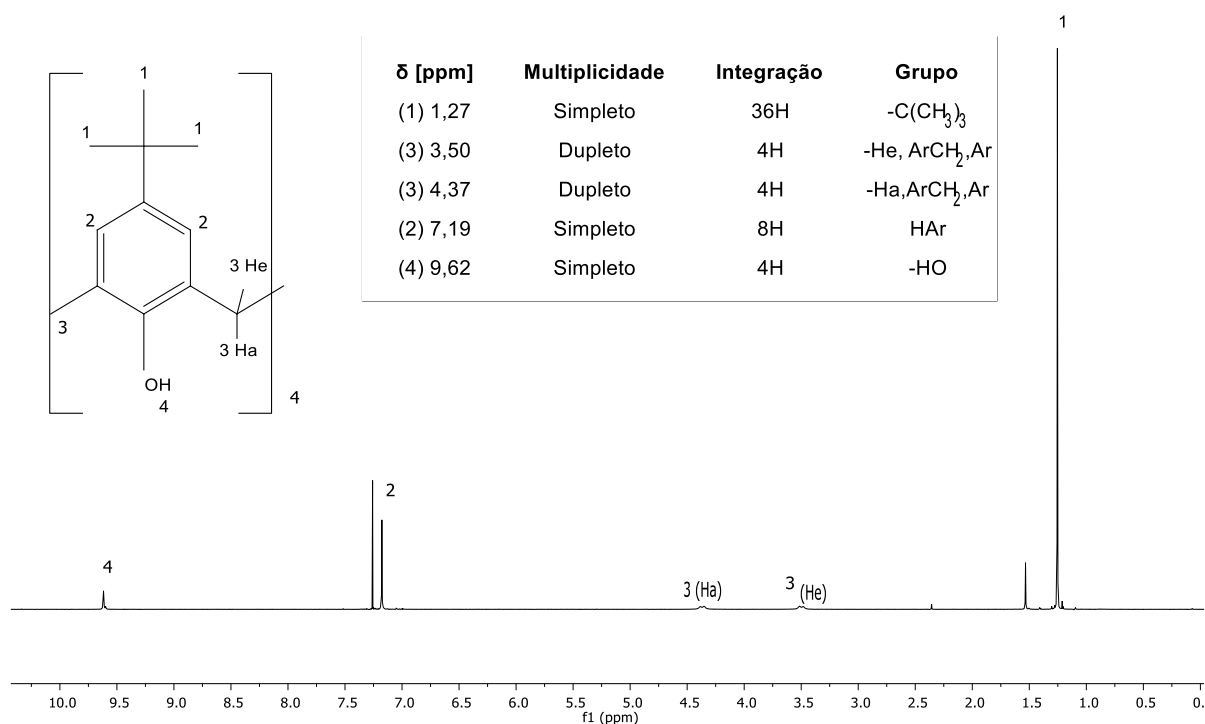
O teste de dessulfurização foi realizado utilizando $\text{Cu}(1,4\text{-BDC})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ como adsorvente e uma mistura de compostos contendo benzeno, tolueno, *n*-hexano, pentano, ciclohexano e dibenzotiofeno de 200 μL cada. Tipicamente, 30 mg do adsorvente foram imersos em uma mistura de componentes, por 2 h sob agitação e temperatura ambiente. Após esse tempo, a solução do sobrenadante foi centrifugada e logo após retirada uma alíquota de 0,5 mL. A alíquota foi transferida a um tubo de RMN de 5 mm de diâmetro, foram adicionados 300 μL de 1,4 – dioxano e 300 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Em seguida, a solução foi analisada por ^{13}C qRMN. A quantidade adsorvida dos compostos foi calculada usando a equação 5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SISTEMA BASEADOS EM *p*-TERC-BUTILCALIX[4]ARENO

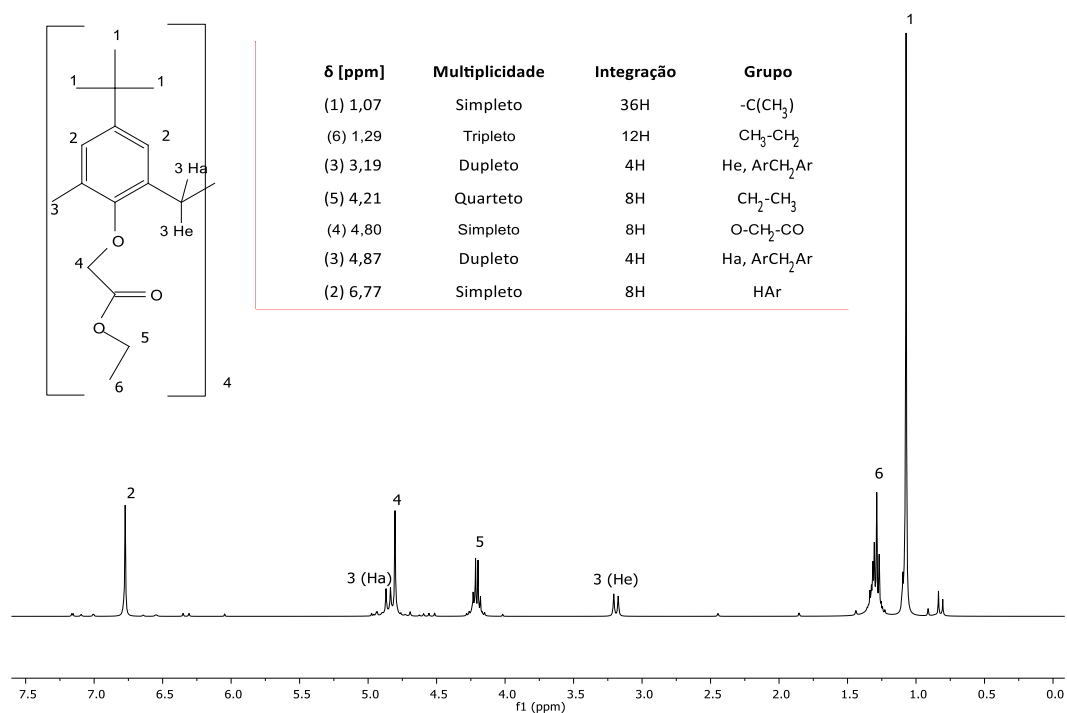
O *p*-*tert*-butilcalix[4]areno foi funcionalizado na borda inferior com quatro grupos ácidos carboxílicos (calix-TAA) para posterior preparação de polímeros de coordenação. A síntese do calix-TAA foi realizada em duas etapas; a primeira consistiu na substituição da borda inferior do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno por grupos ésteres, calix-TE. Já na segunda etapa, a hidrólise básica do éster forneceu o ácido carboxílico, calix-TAA. As etapas de preparação do calix-TAA foram acompanhadas e caracterizadas por RMN ^1H e estão representadas nas Figuras 1, 11 e 12, respectivamente.

Figura 10 – Espectro de RMN ^1H do *p*-*tert*-butilcalix[4]areno (calix), sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).



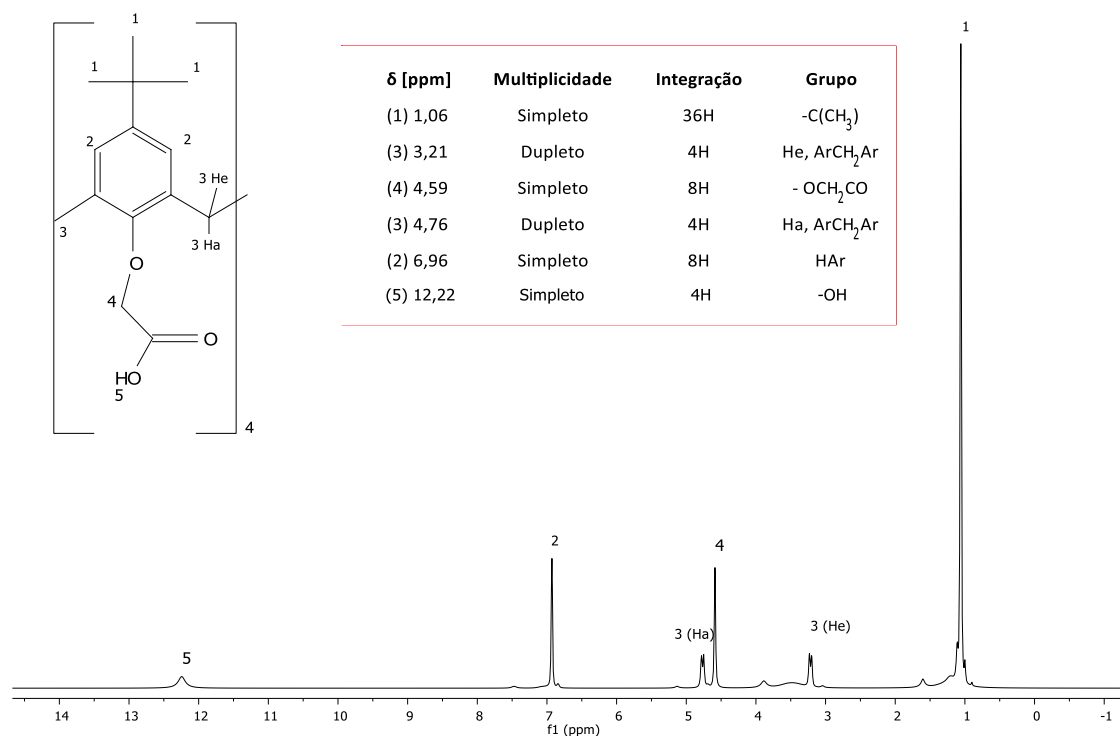
Fonte: A autora

Figura 11 – Espectro de RMN ^1H do calix-TE, sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Figura 12 – Espectro de RMN ^1H do calix-TAA, sua estrutura e tabela com valores de deslocamento químico e grupos atribuídos (400 MHz, CDCl_3).



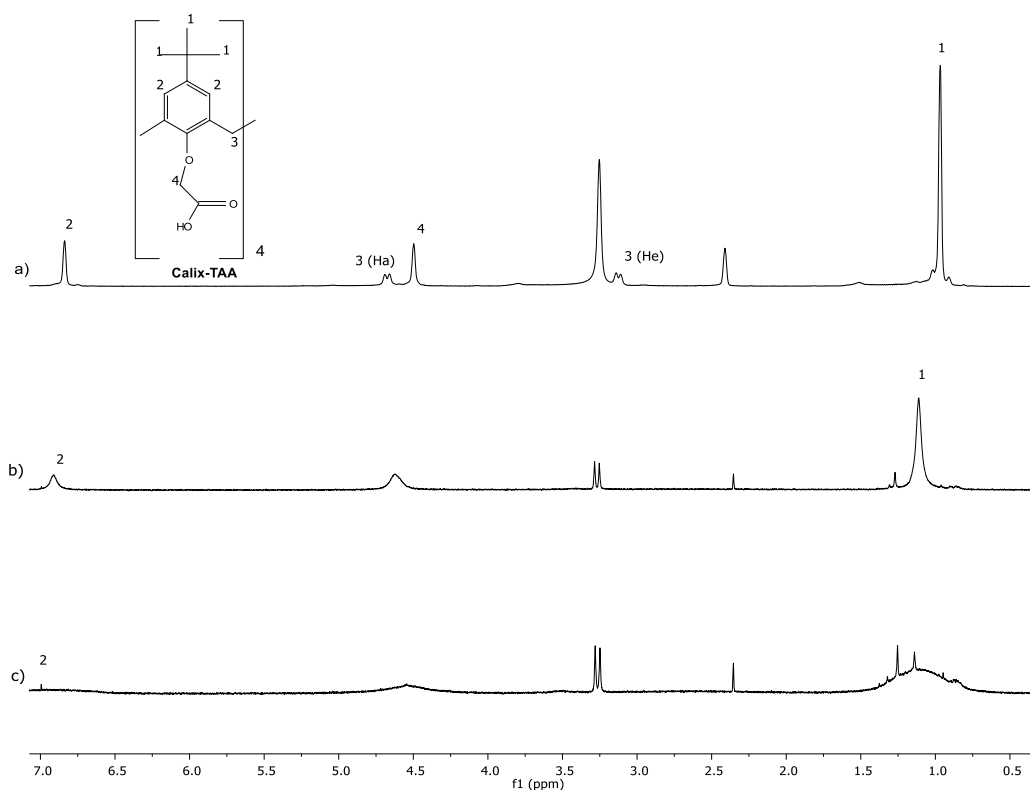
Fonte: A autora

Ao comparar o espectro do calix-TAA (Figura 13) com o espectro do calix-TE (Figura 12), observa-se a ausência dos sinais quarteto e triplete referentes aos hidrogênios CH_2 e CH_3 dos grupos etila. Isto indica que houve a completa hidrólise dos grupos éster e sua transformação em grupos ácido carboxílico. A presença do simpleto (1,06 ppm) e dupletos em 3,21 e 4,76 ppm representam a tetra substituição do produto e conformação *cone* do composto, mostrando que não houve alteração da conformação do produto final.

5.1.1 Complexos de *p*-terc-butilcalix[4]areno com benzeno e tolueno

Os complexos com tolueno e benzeno foram inicialmente sintetizados com o calix-TAA. A formação dos complexos foi estudada por espectroscopia de ressonância magnética de próton (RMN ^1H). Os espectros de ^1H foram adquiridos em duas temperaturas de análises, 27 °C (Figura 13b) e 50 °C (Figura 13c).

Figura 13 – Espectro de RMN ^1H de a) Calix-TAA não complexado (27 °C) ; complexos sintetizados e medidos à temperatura: b) 27 °C (Calix-TAA-tol-27), c) 50 °C (Calix-TAA-tol-50) (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

O espectro do calix-TAA-tol-27 (espectro b) apresenta sinal dos hidrogênios do grupo terc-butil (1,24 ppm) com menor intensidade e mais alargado comparado ao do espectro do calix-TAA; além disso, o sinal em 1,27 ppm indica ser do grupo $-\text{CH}_3$ do tolueno. No espectro do calix-TAA-tol-50 (espectro c) não há observação de sinal específico na região das metilas pela presença de uma banda larga entre 0,5-1,5 ppm. Tanto no espectro de calix-TAA-27 quanto no calix-TAA-50 não há observação dos sinais dos hidrogênios metilênicos axiais e equatoriais.

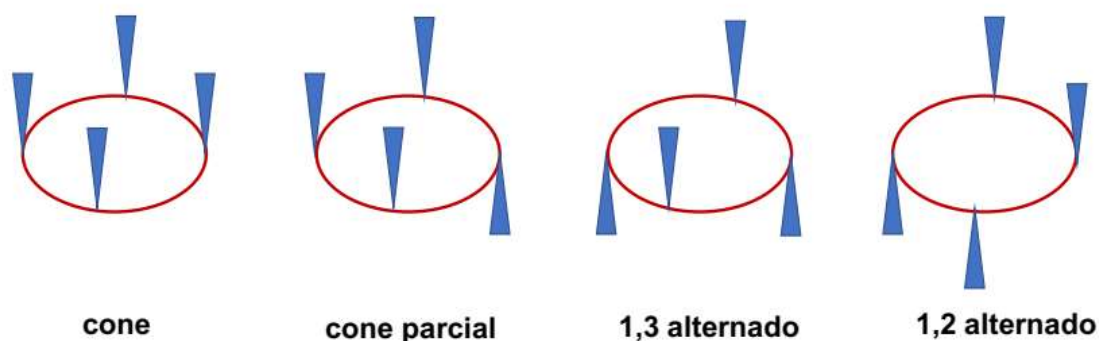
Os sinais do grupo $-\text{OCH}_2\text{CO}$, observado em 4,49 ppm, não é visualizado no espectro de calix-TAA-tol-27 nem no espectro de calix-TAA-tol-50. Contudo, o que se observa é a presença de uma banda de sobreposição entre o sinal do hidrogênio axial e o grupo $-\text{OCH}_2\text{CO}$ o qual ainda se apresenta menos intenso em calix-TAA-tol-50. Na região entre 3,14 – 3,20 ppm não há uma identificação clara dos sinais de hidrogênios equatoriais em nenhum dos espectros. Os sinais de hidrogênios aromáticos em torno de 7,0 ppm se apresentam no espectro b e c

deslocados em relação ao espectro a, o que pode indicar a formação dos complexos; sendo ainda no espectro de calix-TAA-tol-27 este sinal está mais alargado e de menor intensidade que no caso do calix-TAA-tol-50.

Os complexos de calix-TAA com tolueno não podem ser visualizados de forma clara nos espectros de ^1H o que inviabiliza o estudo da formação dos complexos de tolueno com calix-TAA por RMN ^1H . Do mesmo modo, os complexos de calix-TAA com benzeno não foram observados à base dos espectros de RMN ^1H .

Uma possível explicação para este fato é que com a introdução dos grupos ácido carboxílico no calix, a mobilidade conformacional do calix-TAA aumenta quando comparado ao calix[4]areno não modificado (R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI; UGOZZOU, 1994). O *p*-*terc*-butilcalix[4]areno e seus derivados podem adotar diferentes conformações na sua estrutura (figura 14) e essa mobilidade conformacional se dá pela rotação dos hidrogênios metilênicos entre os anéis aromáticos.

Figura 14 – Modelo das conformações adotadas pelos calix[4]arenos.



Fonte: A autora

A ausência dos sinais metilênicos configura que os complexos de calix-TAA tem uma dinâmica de movimento maior que o calix, e nesse processo de movimento, as mudanças nos sinais apresentados nos espectros de calix-TAA-tol-27 e calix-TAA-tol-50 podem ser explicados pelo processo de troca química, quando o núcleo está em equilíbrio entre dois sítios magneticamente não equivalentes. Em um dado momento os hidrogênios estão em uma frequência de ressonância ν_a e em outro momento em frequência de ressonância ν_b e essa passagem de $\nu_a \leftrightarrow \nu_b$ depende do

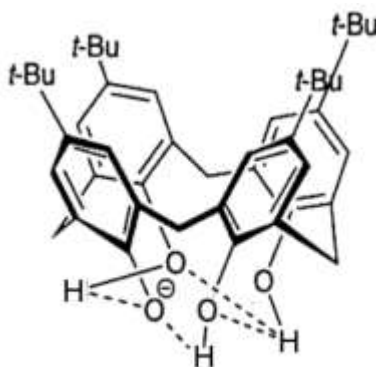
movimento rápido ou lento dos núcleos. Entre os sítios ν_a e ν_b existe um tempo de permanência médio, τ , em cada sítio que configura dois casos: (HALLWASS, [s.d.])

1. A troca rápida, onde $\nu_a \leftrightarrow \nu_b$ é visualizado com a média dos movimentos entre os dois sítios (cada núcleo passa um tempo muito curto em cada sítio) e neste caso observa-se somente um sinal intermediário com frequência $\nu_a \leftrightarrow \nu_b/2$.
2. A troca lenta, onde $\nu_a \leftrightarrow \nu_b$ passam um tempo maior em cada sítio e então são observadas é observada duas linhas separadas com frequência ν_a e ν_b . (HARRIS, 1996)

Por isso, a banda larga na região dos sinais dos hidrogênios metilênicos é uma média dos movimentos dos átomos na molécula. O calix-TAA-tol-27 ainda apresenta sinais mais definidos que o calix-TAA-tol-50, evidenciando a influência da temperatura no processo de mobilidade conformacional. Estes resultados podem ser justificados através da literatura (MOLINS et al., 1992) que comprova o processo de troca química em moléculas de calix[6]arenos. Esse mesmo processo pode ser esperado para os calix[4]arenos mesmo apresentando menor flexibilidade do que os calix[6]arenos.

Diante disso, não foi possível confirmar a formação dos complexos com o ligante calix-TAA e logo em seguida foram realizados estudos com o *p-terc-butilcalix[4]areno* (calix). O calix, com grupos fenólicos na borda inferior, é uma estrutura menos flexível que o calix-TAA, devido à formação das ligações de hidrogênio entre os grupos -OH, deixando a estrutura mais estável na conformação *cone* em temperatura ambiente (Figura 15).

Figura 15 – Conformação cone do *para-terc-butilcalix[4]areno* estabilizada por ligações de hidrogênio.

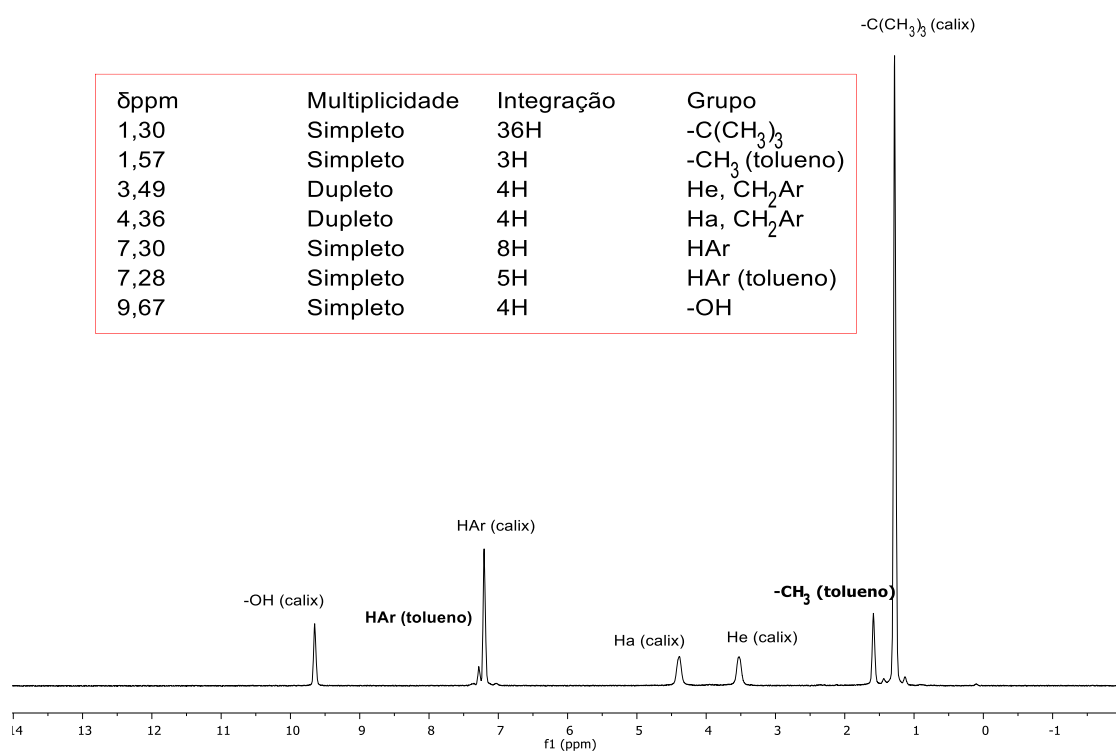


Fonte: VOGTLE; WEBER, 1985

A formação de complexos hóspede-hospedeiro entre o calix e tolueno ou benzeno foi avaliada por ^1H RMN e ROESY (^1H - ^1H). As primeiras indicações da formação dos complexos foram obtidas através de ^1H RMN, analisando os valores de deslocamento químico. A variação dos deslocamentos químicos ($\Delta\delta$) confere informações sobre a intensidade das interações entre o hóspede e hospedeiro (complexo forte ou fraco), os sítios de ligações envolvidos e o tipo de complexo formado (endo ou exo-calix). Os valores das integrações das áreas sobre os sinais informam sobre a estequiometria dos complexos formados (VOGTLE; WEBER, 1985).

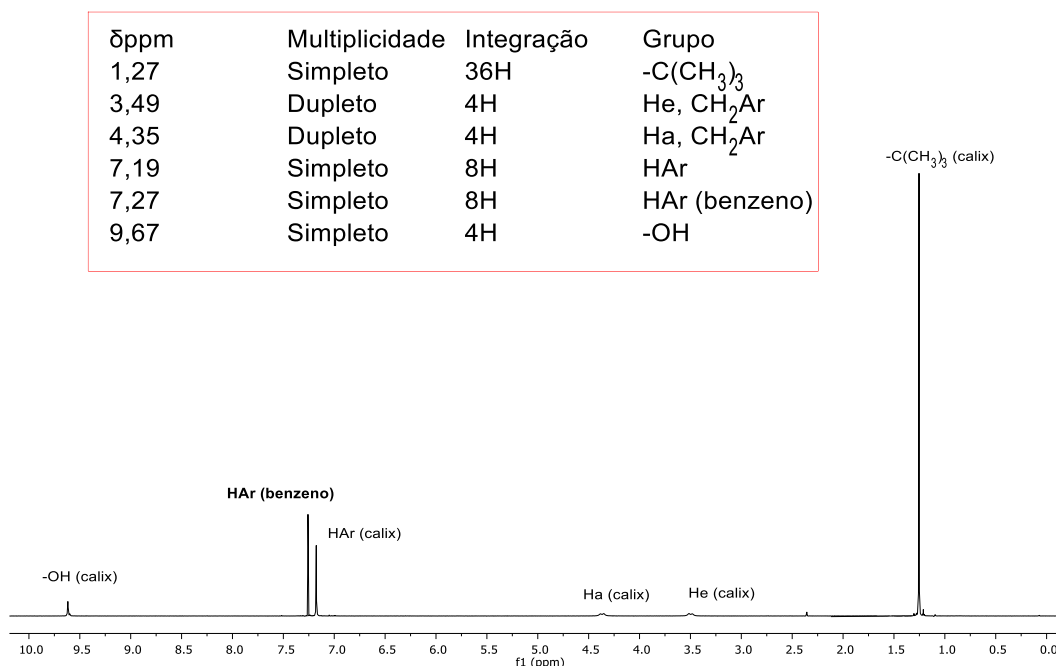
As variações $\Delta\delta$ foram obtidas comparando os deslocamentos químicos (δ) referentes aos sinais do calix livre e na sua forma complexada com tolueno (calix-tol) ou benzeno (calix-ben). O espectro do calix-tol (Figura 16) apresenta um simpleto em 1,30 ppm referente ao grupo $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, dupletos em 3,49 e 4,36 ppm referentes aos hidrogênios equatoriais e axiais, respectivamente, um simpleto em 7,30 ppm referentes aos hidrogênios aromáticos e um simpleto em 9,67 ppm atribuído ao grupo $-\text{OH}$ do calix. Além disso, o espectro de calix-tol apresenta um simpleto de menor intensidade em 1,57 ppm referente ao grupo CH_3 do tolueno e um simpleto em 7,28 ppm referente aos hidrogênios aromáticos do tolueno. Esses sinais de tolueno presentes no espectro do calix-tol podem indicar a formação de complexo hóspede-hospedeiro entre o calix e tolueno.

Figura 16 – Espectro de ^1H RMN do calix-tol (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

O espectro de calix-ben (Figura 17) apresenta um simpleto em 1,27 ppm referente aos grupos *terc*-butil, dupletos em 3,49 e 4,35 ppm referentes aos sinais de hidrogênios equatoriais e axiais, respectivamente, um simpleto em 7,19 ppm para os hidrogênios aromáticos de calix e um simpleto em 9,67 ppm referentes aos grupos OH. O espectro de calix-ben, além dos sinais do calix, apresenta um simpleto em 7,27 ppm referente aos hidrogênios aromáticos do benzeno o que pode confirmar a formação do complexo hóspede hospedeiro entre o calix e benzeno.

Figura 17 – Espectro de ^1H RMN do calix-ben (400 MHz, CDCl_3).

Fonte: A autora

Como uma investigação preliminar foram avaliadas as $\Delta\delta$ nos espectros de ^1H com calix-tol e calix-ben e o espectro de calix puro. Os sinais que sofreram variações de deslocamento químico foram os sinais dos hidrogênios do grupo *terc*-butil, hidrogênios axiais e equatoriais e hidrogênios aromáticos do calix. Foram calculadas as $\Delta\delta$ para os grupos *terc*-butil de 0,04 ppm e 0,01 ppm para calix-tol e calix-ben respectivamente, as $\Delta\delta$ de 0,04 para hidrogênios equatoriais e 0,05 para os hidrogênios axiais para o calix-tol e uma variação de $\Delta\delta$ de 0,04 para os hidrogênios axiais e equatoriais do calix-ben. Em relação aos hidrogênios aromáticos foram calculadas $\Delta\delta$ de 0,16 e 0,05 para calix-tol e calix-ben respectivamente. Os deslocamentos químicos e as variações estão listadas na tabela 12.

Tabela 12 – Variações dos deslocamentos químicos dos sinais referentes ao *p-terc*-butilcalix[4]areno (calix) e aos complexos com tolueno e benzeno.

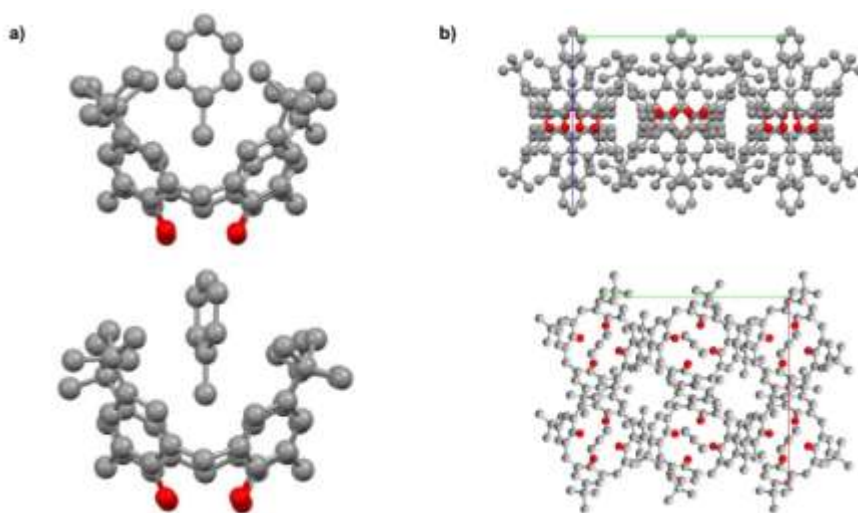
Deslocamento	Variação do deslocamento	Integração	H dos
--------------	--------------------------	------------	-------

químico (δ)	químico ($\Delta \delta$)		grupos	
calix	calix-tol	calix-ben		
1,26	0,04	0,01	36H	-C(CH ₃) ₃
3,45	0,04	0,04	4H	He, ArCH ₂ Ar
4,31	0,05	0,04		Ha, ArCH ₂ Ar
7,14	0,16	0,05	8H	HAr

*O sinal do OH não foi levado em consideração devido a sua mobilidade o que impossibilita a sua utilização como referência na estimativa de formação dos complexos.

A presença dos hóspedes aumenta a densidade eletrônica no interior do calix causando uma desblindagem do campo magnético dos prótons do grupo CH₂ e anéis aromáticos. Contudo, isto nos aponta que os hóspedes, tolueno ou benzeno estão localizados dentro da cavidade do calix formando o complexo do tipo *endo*-calix através de interações do tipo π - π para benzeno e interações CH₃- π para tolueno, conforme está descrito na literatura. (CHOI; NAM, 1999)(KUNSÁGI-MÁTÉ; NAGY; KOLLÁR, 2001) A figura 18 representa um complexo *endo*-calix com tolueno.

Figura 18 – Estrutura do complexo *endo*-calix com tolueno em dois ângulos diferentes: a) unidade de calix com tolueno, b) empacotamento molecular. Código de cores: cinza; carbono, vermelho; oxigênio. Átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: ARDUINI et al., 1998

Uma pequena variação do deslocamento químico indica a formação de complexo fraco. Sendo ainda, os complexos de calix-tol-27 ($\Delta\delta = 0,16$) mais fortes que os calix-ben-27 ($\Delta\delta = 0,05$). Os valores de K_{assoc} para complexos de *p*-terc-butilcalix[4]areno e moléculas neutras geralmente são muito pequenos (K_{assoc} é $1,1 \text{ M}^{-1}$ em CHCl_3), (GUTSCHE, 2008b) comparados aos complexos com outras moléculas que variam de $4,9 \text{ M}^{-1}$ a 49 M^{-1} por exemplo, para o complexo de calix com 4-nitrofenol ($K_{\text{assoc}} 12 \text{ M}^{-1}$) (GUTSCHE, 2008b). O calix-ben, possivelmente deve apresentar uma $K_{\text{assoc}} \ll 1,1 \text{ M}^{-1}$, devido as suas $\Delta\delta$ serem 20 vezes menor que a $\Delta\delta$ do calix-tol.

Com K_{assoc} muito pequena, o equilíbrio de formação do complexo hóspede/hospedeiro também é pequeno com uma cinética de encapsulamento muito rápida e difícil de visualizar. E este fato explica as variações de deslocamentos pequenas dos complexos de benzeno e tolueno e adicionalmente, pode ser explicado pela formação de ligações de hidrogênio (figura 15) na parte inferior do calix dificultando a encapsulação de moléculas na cavidade superior do hospedeiro.

Pode-se imaginar, através destes resultados, que os complexos de calix com moléculas neutras não têm energia suficiente para gerar interações fortes. Esses estudos de RMN de ^1H foram realizados em estado líquido, que dificulta a visualização da formação dos complexos devido às influências das ligações de hidrogênio.

Além dessas informações, o espectro de ^1H nos fornece informação sobre a estequiometria dos complexos. Cálculos da estequiometria podem ser realizados dividindo o valor da integração dos sinais dos hospedeiros sobre o valor da integração do sinal do hóspede. Para os complexos de tolueno e benzeno a proporção é de 1:1 (uma molécula de calix para uma molécula de hóspede). A estequiometria do complexo hóspede-hospedeiro e o perfil de complexação são definidas pela mobilidade conformacional de calix e pela natureza do grupo terc-butil (neste caso) presente na borda superior. Os grupos presentes na borda superior permitem estender a cavidade apolar desses macrociclos o que facilita a entrada de benzeno ou tolueno (mesmo sendo uma molécula fracamente polar) na cavidade do calix.

Estudos de complexos de calix com benzeno ou tolueno têm sido reportados na literatura através de análises de RMN em estado sólido. Estes estudos mostram que os complexos de calix com benzeno e tolueno exibem alta estabilidade e confirmam as moléculas hospedeiras dentro da cavidade do calix, *endo*-calix, com interações supramoleculares $\text{CH}_3\text{-}\pi$ ou $\pi\text{-}\pi$. Além disso, os dados da literatura confirmam que em uma mistura de calix com benzeno, tolueno e xilenos, a complexação tem preferência pelas moléculas de benzeno seguido de *para*-xileno, *meta*-xileno, *orto*-xileno e tolueno. (ARDUINI et al., 1998). O calix mostra uma tendência de complexação que possivelmente segue uma ordem de polaridade; benzeno = *para*-xileno ($\mu=0$ D) < *meta*-xileno ($\mu = 0,30$ D) < tolueno ($\mu =0,43$ D) e *orto*-xileno ($\mu= 0,51$ D). Adicionalmente, os resultados apresentados na literatura indicam que a estabilidade de complexos de calix com benzeno ou tolueno está diretamente ligada a propriedade específica de cavidade (hidrofóbica ou hidrofílica) criadas pelas bordas superiores.

Os complexos de calix com xilol comercial foram sintetizados e analisados por RMN ^1H , porém não foi possível obter nenhum dado a respeito dessa complexação. Os espectros de RMN não apresentaram nenhuma variação de deslocamento químico, indicando, possivelmente que não há formação de complexos. Porém, na literatura já foram reportados complexos de calix com xilenos. (R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI; UGOZZOU, 1994) Os autores mostraram que o *p-terc*-butilcalix[4]areno forma complexos com xilenos de preferência na complexação do *para*-xileno seguidos de *meta* e *orto*-xileno com estequiometria 1:1 e formação de complexos do tipo *endo*-calix.

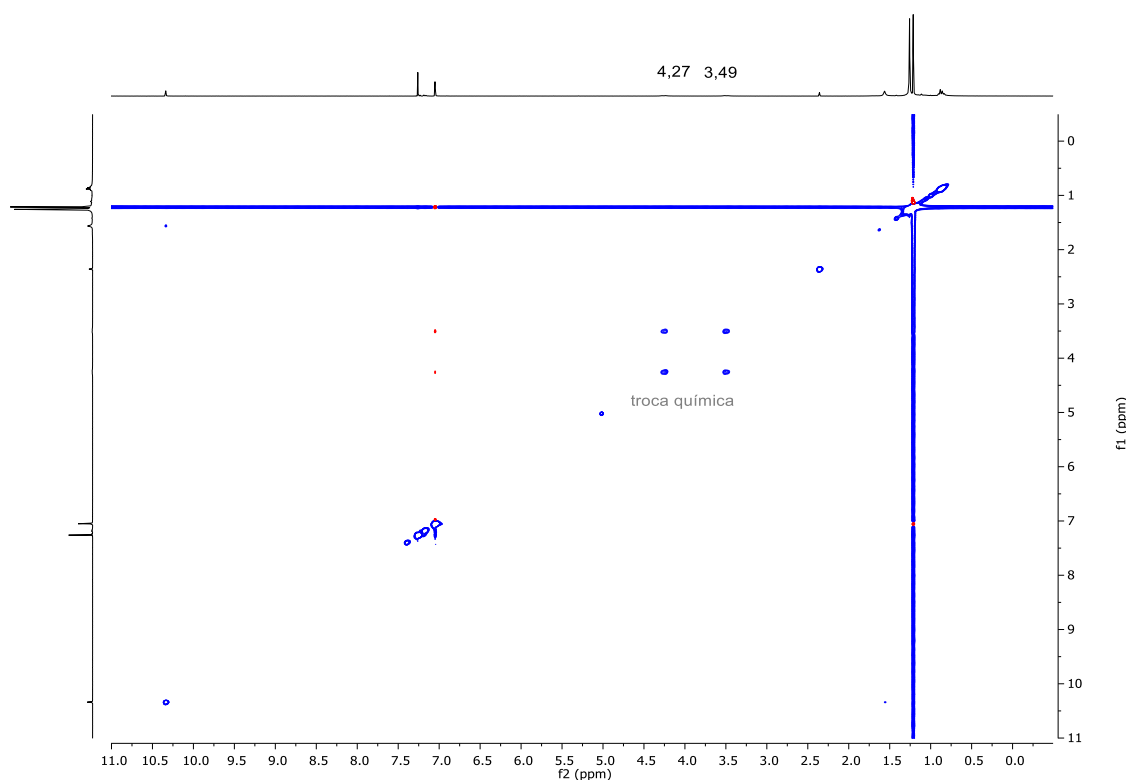
Não foi possível realizar medidas de RMN em estado sólido devido ao equipamento de RMN do Departamento de Química Fundamental estar com a sonda de estado sólido inoperante.

5.1.2 – ^1H - ^1H ROESY (Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy)

O experimento ^1H - ^1H ROESY permite correlacionar hidrogênios que estão espacialmente próximos. Para estas análises foram utilizados os complexos de calix com tolueno e benzeno.

No espectro ^1H - ^1H ROESY (Figura 19) podemos observar as correlações espaciais entre os prótons de tolueno e prótons dos calix. Apenas foi observado um sinal de correlação entre a metila do tolueno e os prótons aromáticos calix, evidenciando uma interação do tipo $\text{CH}_3\text{-}\pi$. Esse sinal de correlação mostra que há interações presentes entre o calix e tolueno, porém este sinal é de fraca interação (sinal fraco) o que comprova a formação de um complexo tolueno-calix fraco. Este fato pode ser comprovado pelo valor de K_{assoc} ($< 1,1 \text{ M}^{-1}$) ser pequeno para complexos de calix com tolueno e benzeno.

Figura 19 – ^1H - ^1H ROESY do complexo de *p*-*tert*-butilcalix[4]areno com tolueno. Código de cores: azul - troca química, vermelho: pontos de correlação do NOE.



Fonte: A autora

A mesma análise foi realizada para o complexo de benzeno, porém nenhum sinal de correlação foi observado entre calix e o benzeno. Isto pode evidenciar que a

constante de associação K_{assoc} dos complexos com benzeno é menor que o K_{assoc} do tolueno. Esse K_{assoc} menor está associado ao tipo de interação presente no complexo de benzeno com calix. As interações do tipo π - π são mais fracas do que a CH_3 - π . Esses resultados corroboram com os resultados obtidos por RMN ^1H em que as variações dos deslocamentos químicos para os complexos de benzeno ($\Delta\delta = 0,04$) são menores do que os complexos de tolueno ($\Delta\delta = 0,16$).

5.2 ADSORÇÃO EM POLÍMEROS DE COORDENAÇÃO (PC)

5.2.1 Estudo da polaridade de superfície

Em adsorção de fase líquida, a seletividade da adsorção depende fortemente da polaridade de superfície dos adsorventes, portanto a caracterização dessa superfície determina ou prediz qual melhor adsorvente a ser usado nas adsorções. Estudos da estimativa de polaridade de superfície foram realizados por qRMN de ^{13}C . Os parâmetros físico-químicos dos solventes usados nestes estudos estão apresentados na tabela 13.

Tabela 13 – Dados físico-químicos de 1,4-dioxano, DMF e *n*-hexano usados no estudo de superfície.

Molécula	Polaridade (μ)	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	Volume utilizado (μL)	Massa inicial (g)
1,4 - dioxano	0,45	88,11	1,034	100	0,1034
DMF	3,82	73,09	0,944	300	0,2832
<i>n</i> -hexano	0,00	86,18	0,655	300	0,1965

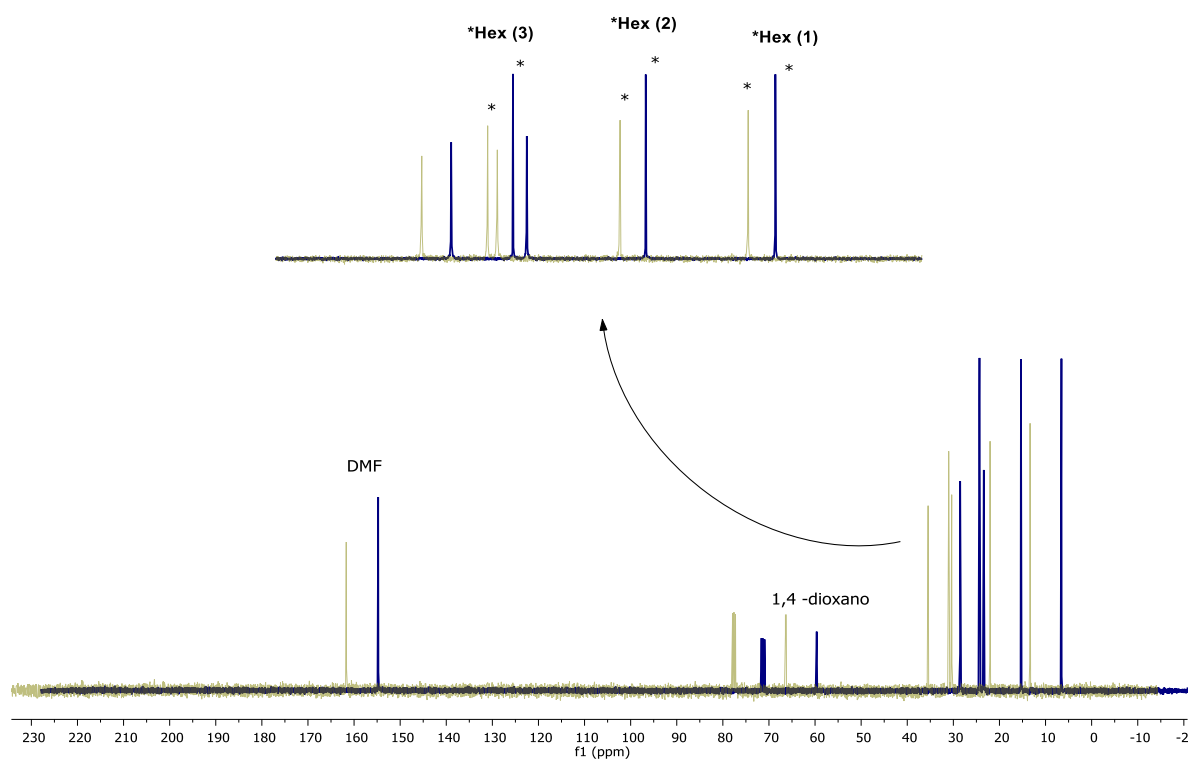
de polaridades.

Primeiramente foram realizadas medidas de RMN de ^{13}C para a solução padrão (DMF; 1,4 -dioxano; *n*-hexano) afim de obter o espectro padrão antes das adsorções. Para os cálculos quantitativos de qRMN é necessário adquirir todos os sinais do espectro e escolher os sinais mais confiáveis para a quantificação. Os sinais em 6,4, 154,5 e 59,4 ppm foram escolhidos para o *n*-hexano, DMF e 1,4-dioxano, respectivamente.

Os cálculos das adsorções foram realizados de forma indireta, ou seja, retirando todo sobrenadante e calculando a diferença do número dos mmol antes e depois da adsorção; $\Delta n = n_{\text{final}} - n_{\text{inicial}}$, onde; n é o número de mmol e Δn é a diferença de número de mmol antes e depois da adsorção.

Para os estudos das estimativas da polaridade de superfície foram utilizados os parâmetros da Tabela 13. A Figura 20 apresenta o espectro de 1,4-dioxano, DMF e *n*-hexano antes e depois da adsorção e esse perfil de espectro será o mesmo para todos os estudos de polaridade de superfície.

Figura 20 – Espectro de RMNq de ^{13}C de DMF, 1,4-dioxano e *n*-hexano antes (azul) e após adsorção (marrom) (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

A tabela 14 mostra os resultados da polaridade de superfície de todos os adsorventes com base no item 4.2.2. Todas as tabelas com os dados para estudo da polaridade de superfície estão apresentadas no anexo B.

Tabela 14 – Estimativa de polaridade de superfície dos adsorventes.

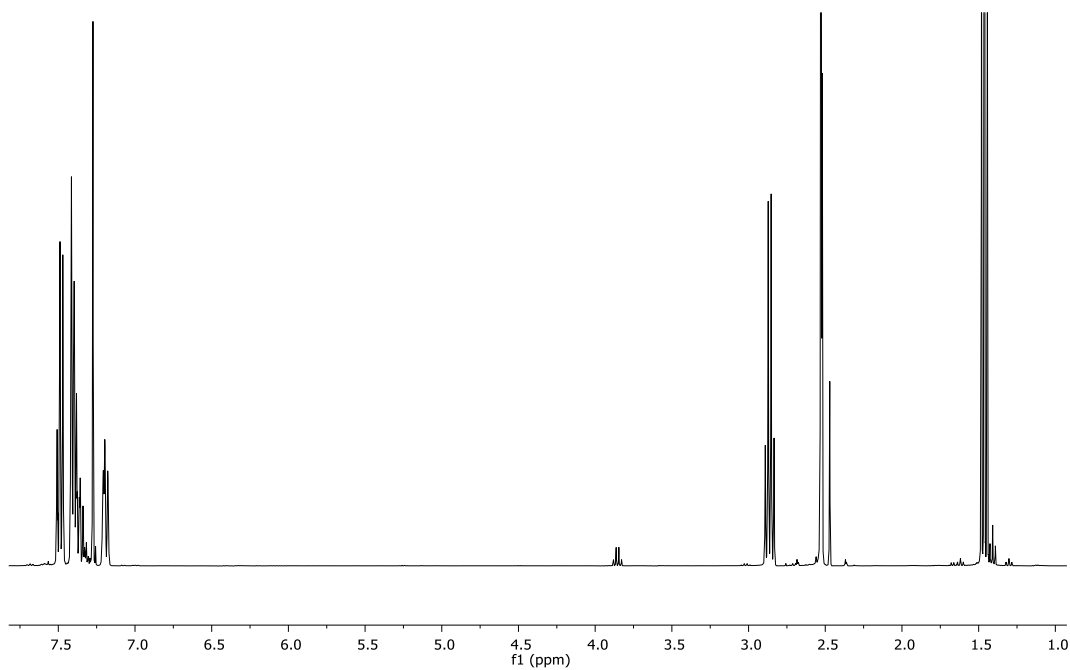
Adsorvente	Adsorção de n-hexano (%)	Adsorção de DMF (%)	$\alpha \frac{DMF_{ads}}{HEX_{ads}}$	Polaridade de superfície
Zn-calix-TAA	27,9	21,0	0,752	apolar
Zn-calix-TAA-bpy	37,2	10,5	0,282	apolar
Zn_MOF_US	41,0	7,1	0,173	apolar
Zn_MOF_TA	35,1	5,0	0,142	apolar
Cu(1,4BDC) ₂ .H ₂ O	17,3	58,5	3,390	polar
(Fe ₃ O ₄)(GdEuBTC)	11,5	10,9	0,947	anfifílica
Zn_MOF_EQ	32,3	4,0	0,123	apolar

5.2.2 Testes de adsorção de COVs

5.2.2.1 Quantificação do xilol

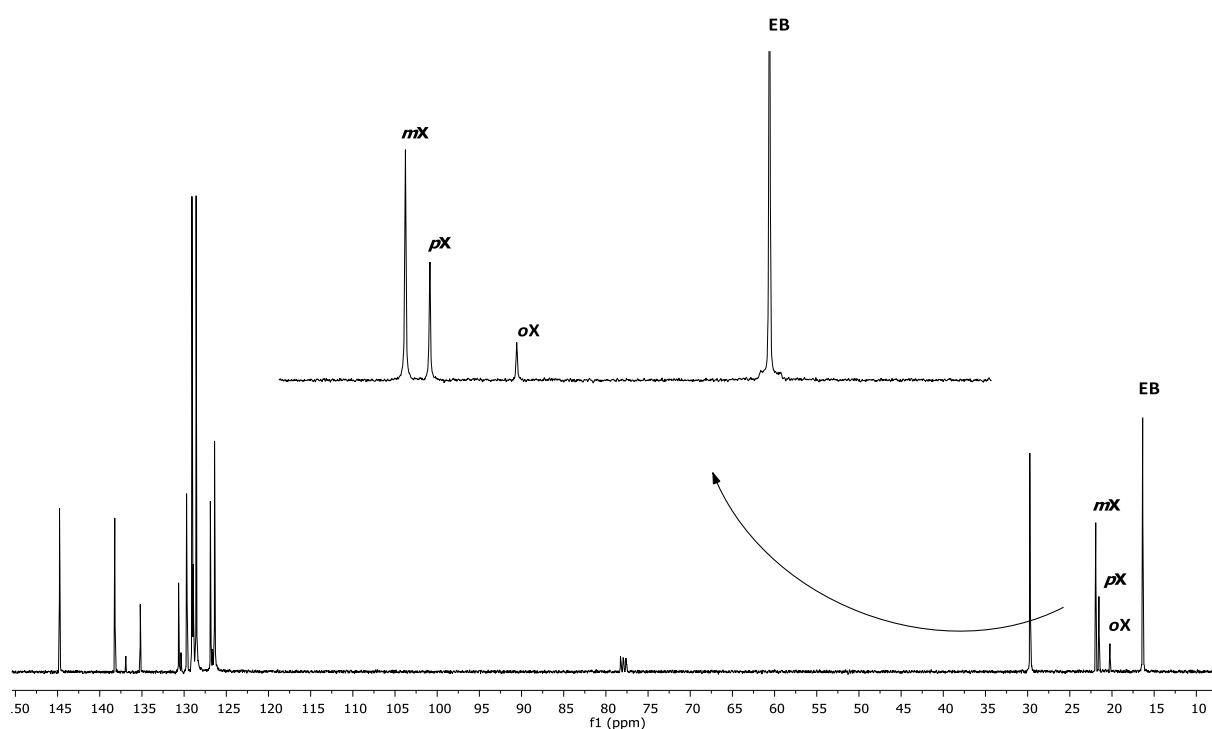
Para as adsorções de compostos orgânicos voláteis em PCs foi inicialmente usado xilol comercial (mistura de isômeros: *o*-, *m*-, *p*-xileno e etilbenzeno) de composição desconhecida. Foi necessário quantificar previamente o xilol para calcular as quantidades adsorvidas nos polímeros de coordenação. Contudo, antes da quantificação, foram realizadas medidas de RMN de ¹H e de ¹³C para identificação dos sinais e escolher os que seriam utilizados para a quantificação. As Figuras 21 e 22 apresentam os espectros de ¹H e ¹³C, respectivamente, para o xilol comercial.

Figura 21 – Espectro de RMN de ^1H do xilol comercial (400 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

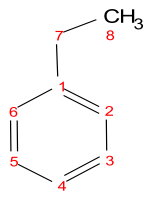
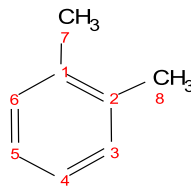
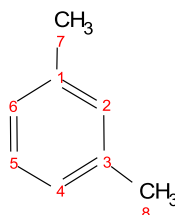
Figura 22 – (a) Espectro de RMNq de ^{13}C do xilol comercial (100 MHz, CDCl_3). (b) ampliação do espectro na região de 16,4 e 22,0 ppm, correspondente aos grupos metila.

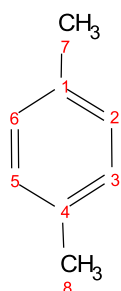


Fonte: A autora

O espectro de RMN de ^1H do xilol apresenta um padrão complexo com sinais de sobreposição nas regiões dos grupos aromático e metílico, inadequado para quantificação. No entanto, o espectro de ^{13}C mostra uma melhor separação de sinais, e a região entre 16,4 e 22,0 ppm, correspondente aos grupos metila, pode ser usada para a quantificação dos componentes de xilol, seguindo os protocolos descritos na literatura. (EUROLABS, 2014). Os sinais dos componentes foram identificados baseados no banco de dados da *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS) (T.SAITO, T.YAMAJI, K.HAYAMIZU, [s.d.]). Todos os sinais atribuídos estão apresentados na Tabela 15. Os espectros de RMN 2D do xilol (COSY, HSQC e HMBC) foram registrados para confirmar a atribuição de sinais de cada componente do xilol e estão apresentados no Anexo C.

Tabela 15 – Deslocamento químico de ^{13}C (ppm) dos quatro componentes presentes no xilol.

Composto	Deslocamento químico (ppm)							
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
	144,7	127,9	128,3	144,2	128,3	127,9	22,9	16,3
	136,9	136,9	130,3	125,8	125,8	130,3	20,2	20,2
	138,2	130,6	138,2	126,8	129,6	126,8	21,5	21,5



134,1 129,6 129,6 134,1 129,6 129,6 20,5 20,5

Antes de todas as medidas de qRMN de ^{13}C , foram realizadas medidas de tempo de relaxação longitudinal (T_1). Os valores estão apresentados na Tabela 16. Para as medidas qRMN de BTEX, o tempo de relaxação foi escolhido baseado no maior valor de T_1 (10,0 s para o *o*-xileno) multiplicado por cinco. Portanto, o valor de 50,0 s foi usado para todas as aquisições dos espectros para as adsorções de BTEX. Segundo a literatura é necessário esperar um tempo igual a $5 \times T_1$ para garantir que o sistema retorne ao equilíbrio.

Tabela 16 – Valores de T_1 (s) medidos para grupos metila dos isômeros de xileno, etilbenzeno, tolueno e carbono aromático do benzeno.

Composto	T_1 (s)
etilbenzeno	8,0
<i>o</i> -xileno	10,0
<i>m</i> -xileno	9,5
<i>p</i> -xileno	9,4
tolueno	3,0
benzeno	5,4

Determinação da composição do xilol

Os dados de RMN para a quantificação dos componentes de xilol são apresentados na Tabela 17. Com base no espectro de qRMN de ^{13}C verificou-se que a composição do xilol foi a seguinte: EB (71,1 %), *o*X (2,7 %), *m*X (17,7 %) e *p*X (8,5 %)

Tabela 17 – Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol.

Composto	Área de integração	Porcentagem (%)	Quantidade adsorvida	
			(mg)	(mmol)
etilbenzeno (EB)	100,0	71,1	307,8	2,90
<i>o</i> -xileno (oX)	7,6	2,7	11,8	0,11
<i>m</i> -xileno (mX)	49,6	17,7	76,6	0,72
<i>p</i> -xileno (pX)	24,0	8,5	36,8	0,35

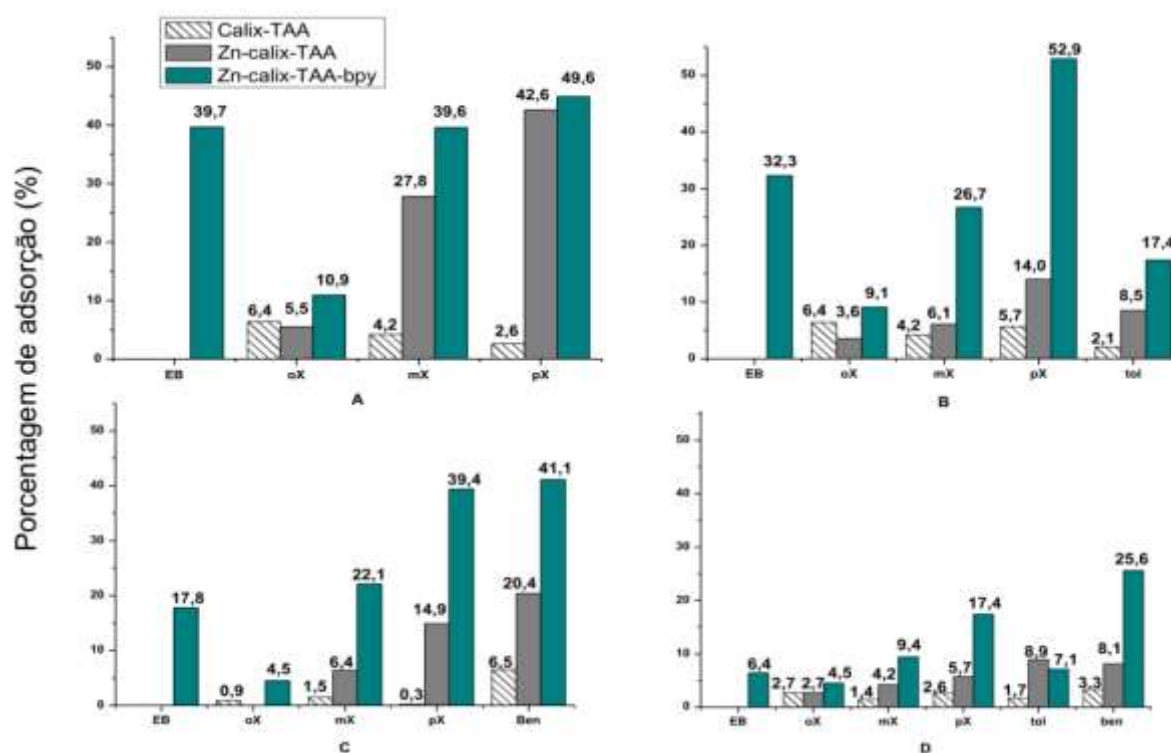
Os cálculos da quantificação do xilol e das quantificações dos componentes da adsorção estão apresentados no Anexo D.

5.2.3 Sistemas não equivalentes (A-D)

A capacidade de adsorção em Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy foi avaliada em experimentos competitivos de adsorção em fase líquida à temperatura ambiente. Para comparação, os mesmos testes foram repetidos usando o ligando puro calix-TAA como o adsorvente. Todos os espectros dos sistemas e tabelas com os dados para a quantificação estão apresentados no anexo E.

As porcentagens de adsorção de Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy e do ligante Calix-TAA estão apresentados na Figura 23.

Figura 23 – Comparações das quantidades adsorvidas (%) em Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy e o ligante puro Calix-TAA. (A) xilol. (B) xilol e tolueno; (C) xilol e benzeno (D) BTEX.



Fonte: A autora

A Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy exibem uma excelente adsorção de benzeno de 1,15 mmol/30 mg e 2,31 mmol/30 mg respectivamente, o que corresponde à 20,4 % e 41,1 % de adsorção para o sistema C contendo os componentes de xilol. Sem a presença de benzeno, os dois materiais apresentaram preferência na adsorção do *p*-xileno 42,6 % e 44,9 % para a Zn-calix-TAA e a Zn-calix-TAA-bpy, respectivamente (sistema A -Xilol) e 14,0 % e 52,9 % respectivamente para o sistema B. Em adsorção competitiva com tolueno e benzeno (sistema D), Zn-calix-TAA adsorveu quase que igualmente tolueno (8,9 %) e benzeno (8,1 %). Em contra partida, Zn-calix-TAA-bpy adsorve quase quatro vezes mais benzeno (25,6 %) do que tolueno (7,1 %). A adsorção de tolueno no sistema B e D para Zn-calix-TAA é similar 8,5 % e 8,9 %, respectivamente, em contra partida a Zn-calix-TAA-bpy praticamente adsorve o dobro de tolueno para o sistema B (17,4 %) em relação ao sistema D (7,1 %).

Curiosamente, etilbenzeno (componente de maior abundância no xilol) não foi adsorvido em Zn-calix-TAA de nenhum sistema. Este fato pode ser explicado pelo tamanho muito maior da molécula etilbenzeno (EB 6,625 Å 5,285 Å x 9,361 Å) do que outros compostos testados, frente ao tamanho dos canais livres na Zn-calix-TAA. Adicionalmente, a cadeia lateral do etilbenzeno pode causar o efeito de impedimento estérico dificultando as interações de superfície em Zn-calix-TAA. Os ligantes calix-TAA presentes na estrutura da rede Zn-calix-TAA estão dispostos um de frente ao outro fazendo com que a cavidade do calix esteja supostamente impedida de receber hospedeiros.

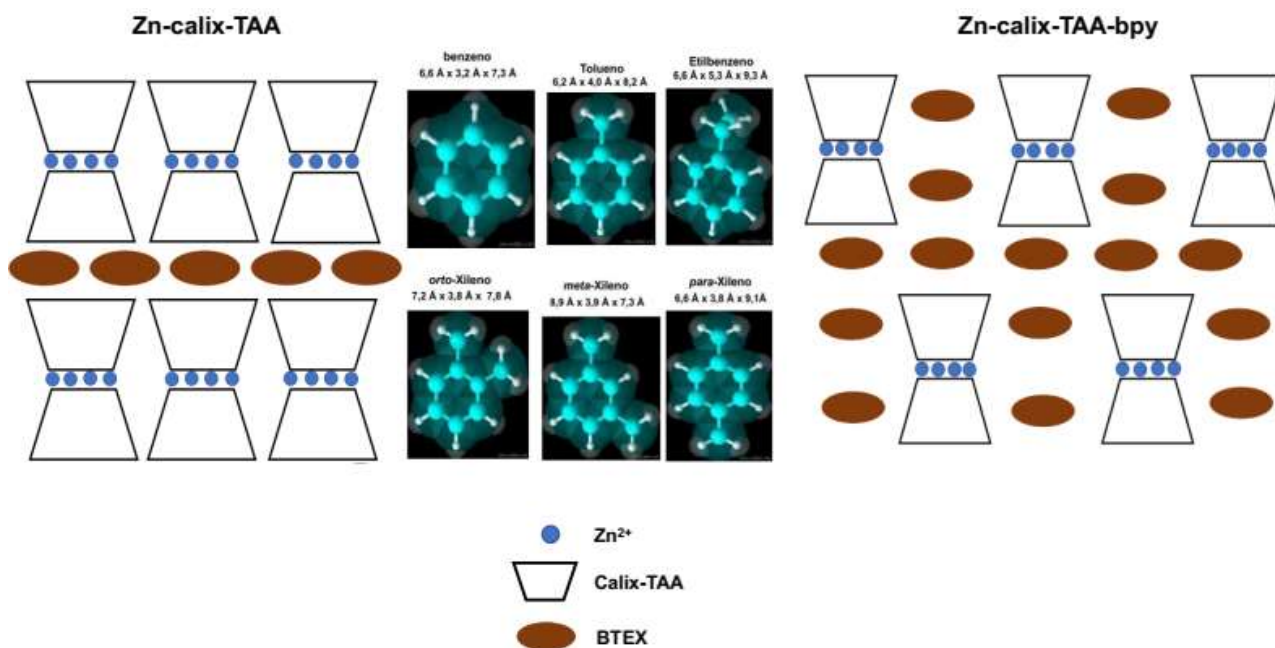
Por outro lado, há apenas interações fracas entre as lamelas hidrofóbicas, e nos cristais hospedeiros e entre as camadas encontram-se espaços vazios. Assim sendo, com pouco gasto de energia, moléculas pequenas podem ser acomodadas por um tipo de intercalação, resultando em um pequeno alongamento da célula unitária.

Por outro lado, a Zn-calix-TAA-bpy adsorveu etilbenzeno de todos os sistemas. Nos sistemas A (39,7 %), B (32,3 %), C (17,8%) e D (6,4 %) observamos um decréscimo na adsorção de etilbenzeno. Este fato pode ser explicado pela presença de outros componentes com preferência na adsorção, como o tolueno (sistema B), benzeno (sistema C) e a competição entre benzeno e tolueno (sistema D). A diferença da adsorção do etilbenzeno entre a Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy pode estar na diferença da estrutura formadas nos dois polímeros de coordenação, supostamente a bipyridina na Zn-calix-TAA-bpy pode causar aumento nos espaços interlamelares disponíveis para a adsorção das moléculas, permitindo assim, a adsorção de etilbenzeno. Esta hipótese pode ser comprovada pelos valores de adsorção da Zn-calix-TAA-bpy serem maiores que a Zn-calix-TAA. Além das propostas das estruturas diferentes a Zn-calix-TAA-bpy apresenta maior área superficial (5,899 m²/g) que a Zn-calix-TAA (5,001 m²/g). Observando as micrografias dos polímeros de coordenação (Figura 24), observamos que a Zn-calix-bpy apresenta morfologia diferente que Zn-calix-TAA, a Zn-calix-TAA-bpy possui menor tamanho de partículas e também poros entre os grãos. Devido a este fato a Zn-calix-TAA-bpy adsorve em maior quantidade.

calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy, o que previamente foi estimado pelo estudo de polaridade de superfície.

Possivelmente, a Zn-calix-TAA-bpy apresenta uma estrutura diferente da Zn-calix-TAA com maiores espaços lamelares entre as camadas de calix[4]arenos o que pode ter facilitado o encapsulamento de todas as moléculas quais foram impedidas na Zn-calix-TAA. A figura 25 mostra a proposta da estrutura Zn-calix-TAA-bpy e a comparação com a Zn-calix-TAA.

Figura 25 – Proposta das estruturas dos polímeros de coordenação; Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy e dimensões moleculares de BTEX.



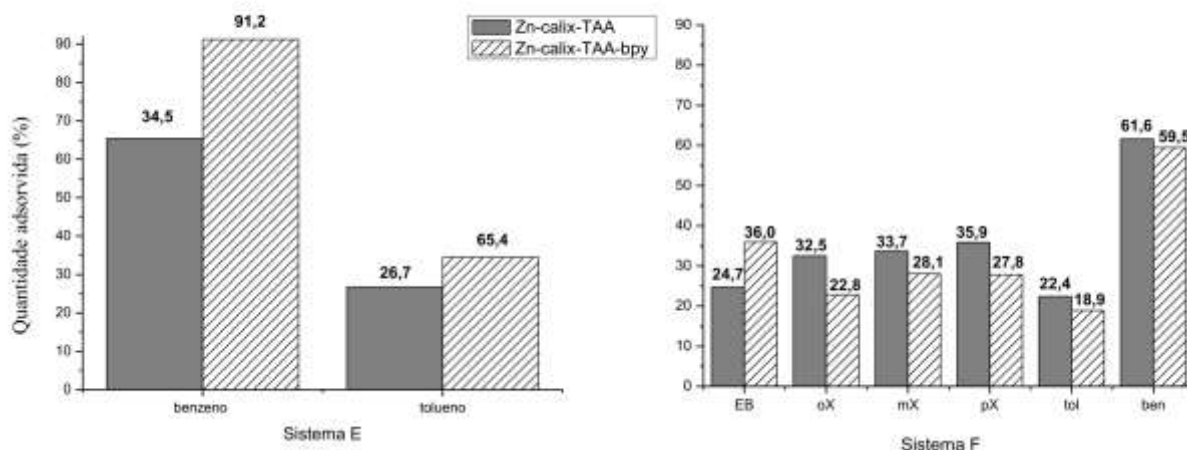
Fonte: A autora

5.2.4 Sistemas não equivalentes (E-F)

A capacidade de adsorção dos polímeros de coordenação Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy foram testadas em sistema E (benzeno e tolueno) e sistema F (BTEX). Todos os dados para esta quantificação estão apresentados no anexo V.

A figura 26 apresenta as porcentagens de adsorção para a Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy nos sistemas E e F.

Figura 26 – Porcentagens de adsorção de (E) benzeno e tolueno; (F) BTEX em Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy.



Fonte: A autora

As porcentagens de adsorção de benzeno e tolueno, sistema E para Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA-bpy comprova a seletividade dos polímeros pela molécula de benzeno. As adsorções de benzeno em relação à tolueno é 2,5 vezes maior que tolueno para Zn-calix-TAA (26,7% para tolueno e 65,4 para benzeno) e Zn-calix-TAA-bpy (34,5 % para tolueno e 91,2 para benzeno). Mesmo com todos os componentes BTEX equivalentes, sistema F, a adsorção de benzeno foi a maior para os dois materiais, 43,4 % para Zn-calix-TAA e 59,5 para Zn-calix-TAA-bpy.

Em relação as adsorções dos xilenos e etilbenzeno, observamos uma adsorção competitiva entre os xilenos e etilbenzeno na Zn-calix-TAA e na Zn-calix-TAA – bpy uma maior adsorção para etilbenzeno (36,0 %) e uma competição entre *o*-xileno (22,8 %), *m*-xileno (28,1 %) e *p*-xileno (27,8%). Um fator interessante é que em sistemas equivalentes a Zn-calix-TAA adsorve etilbenzeno (24,8 %) quase na mesma proporção que tolueno (22,4 %). Esse fato pode ser explicado pelo aumento das quantidades dos componentes nos sistemas, mudando a cinética de adsorção, e diminuindo o gasto de energia para adsorção de etilbenzeno, mesmo sendo uma molécula com um impedimento estérico. Adicionalmente a adsorção dos isômeros de xilenos na Zn-calix-TAA e Zn-calix-TAA, seguem a mesma ordem de polaridade na adsorção; *p*-xileno > *m*-xileno > *o*-xileno

As adsorções do sistema equivalente E, comparado aos não equivalentes A-D são menos eficientes na seletividade dos xilenos, porém continuam com a preferência de adsorção por benzeno. Portanto, as estruturas dos materiais hidrofóbicos, garante a seletividade do benzeno independente da concentração analisada.

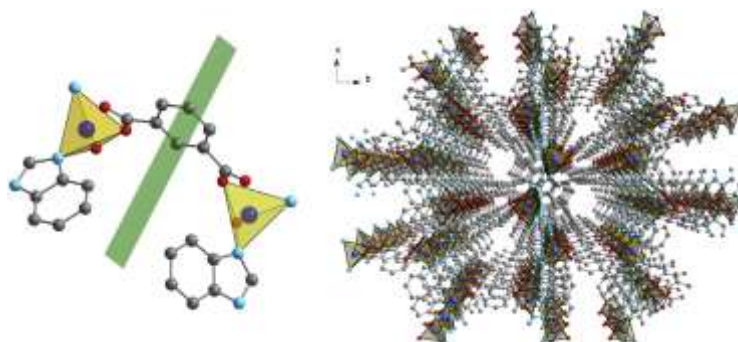
5.3 TESTE DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ZN_MOF

Nesta etapa do trabalho foram testadas as capacidades adsorptivas da Zn_MOF_TA e Zn_MOF_US para os sistemas não equivalentes (A-D) e equivalentes (E e F) e as capacidades adsorptivas dos respectivos óxidos de zinco ZnO_TA e ZnO_US para o sistema B. Todos os espectros de RMN de ^{13}C e as tabelas com os dados para quantificação estão apresentados no anexo E.

Estrutura da Zn_MOF

A Zn_MOF, de fórmula $[\text{Zn}_2(1,3\text{-bdc})(\text{bzim})_2]$ (Figura 27), é uma estrutura contendo ligantes carboxilato e benzimidazolato que unem cátions Zn^{2+} para formar uma estrutura 3D infinita com canais unidimensionais e canais com dimensões $5,9 \text{ \AA} \times 5,9 \text{ \AA}$ (BARROS et al., 2015).

Figura 27 – Unidade assimétrica (à esquerda) e a estrutura parcialmente expandida. Código de cores: Cinza; carbono, vermelho; oxigênio; azul; nitrogênio; roxo; zinco. Átomos de hidrogênio foram retirados para melhor visualização.



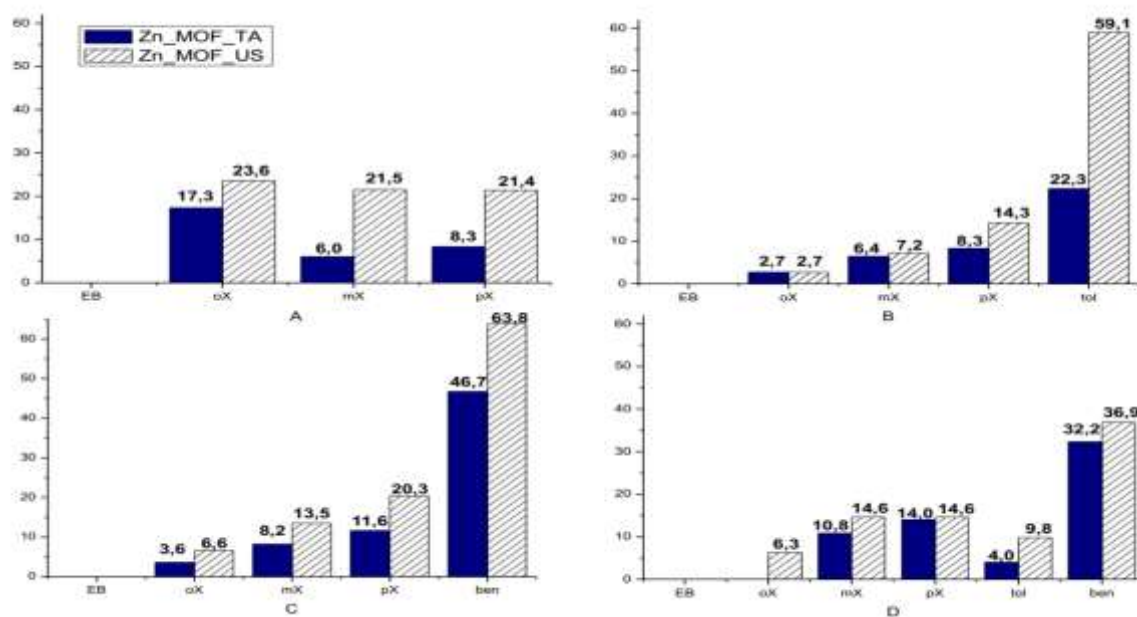
Fonte: BARROS et al., 2015

A estrutura da $[\text{Zn}_2(1,3\text{-bdc})(\text{bzim})_2]$ é a mesma para as MOFs: Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA e Zn_MOF_EQ. De acordo com os estudos da polaridade de superfície as Zn_MOFs apresentam superfície apolar.

5.3.1 Sistema não equivalente (A-D)

A Figura 28 apresenta as porcentagens de adsorção para Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA.

Figura 28 – Porcentagens de adsorção de (A) xilol; (B) xilol e tolueno; (C) xilol e benzeno; (D) BTEX para Zn_MOFs.



Fonte: A autora

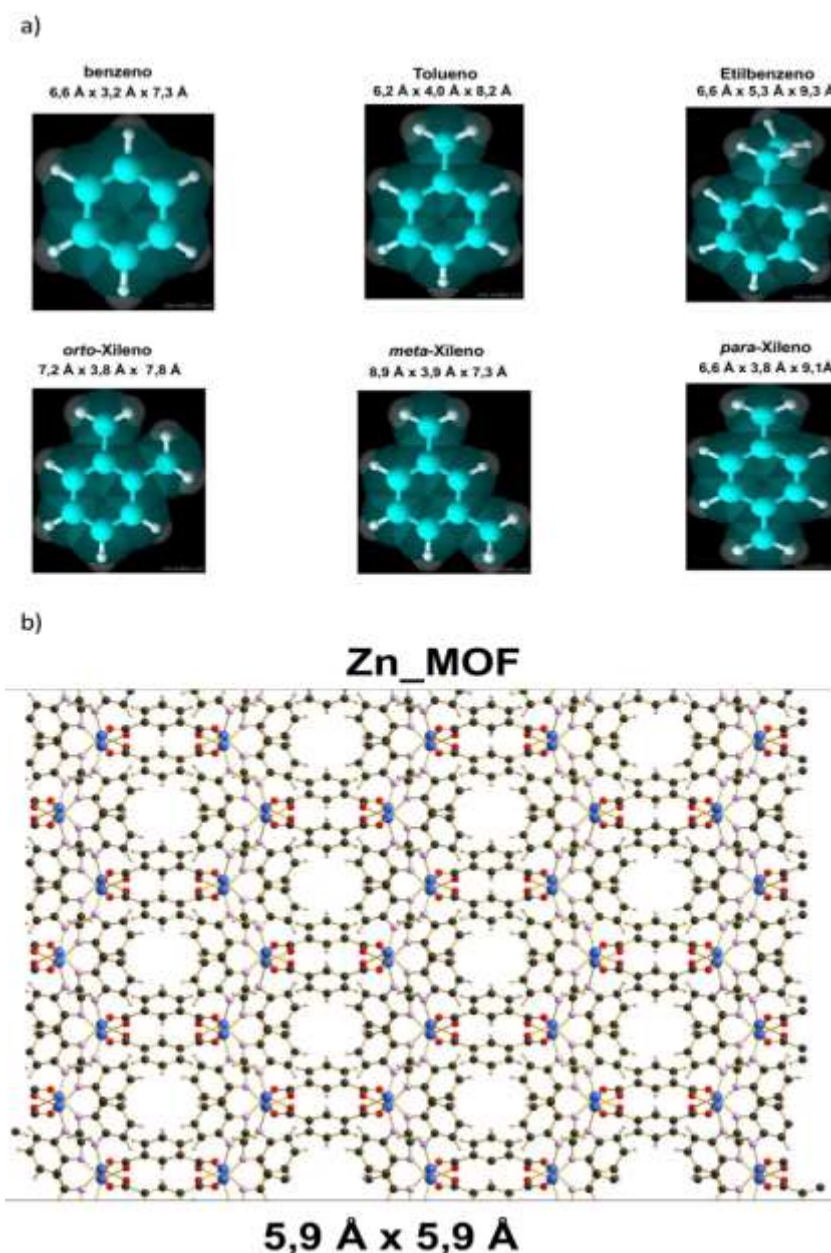
No sistema D, a Zn_MOF_TA e Zn_MOF_US apresentam seletividade a benzeno (36,9 % vs 32,2 %) sob essas condições, os adsorventes apresentam praticamente a mesma eficiência. A diferença entre a seletividade da Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA está na adsorção de tolueno e componentes de xilol. A adsorção de tolueno na Zn_MOF_US foi 2,4 vezes maior que a Zn_MOF_TA (9,8 % vs 4,0 %), além disso a Zn_MOF_TA não adsorveu *o*-xileno enquanto a Zn_MOF_US adsorve 6,3 %. A adsorção de *m*-xileno e *p*-xileno não apresentaram diferenças significantes nas quantidades adsorvidas (*p*X (14,6 % x 14,0 %); *m*X (14,6 % x 10,8 %). O etilbenzeno não foi adsorvido pelos adsorventes.

Os dois adsorventes apresentam uma adsorção significativa de benzeno, 63,8 % em Zn_MOF_US e 46,7 % em Zn_MOF_TA (sistema C). Na ausência de benzeno (sistema B), a Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA apresentam preferência na adsorção de tolueno, 59,1 em Zn_MOF_US e 22,3 % em Zn_MOF_TA. Com relação aos componentes de xilol, com exceção do sistema A que mostra uma preferência por *o*-xileno, os adsorventes tem preferências na adsorção de *p*-xileno com adsorção de

14,3 %, 20,3 % e 27,7 % em Zn_MOF_US e 8,3 %, 11,6 % e 14,0 % em Zn_MOF_TA, sistemas de B-D, respectivamente. Em adsorção competitiva de tolueno e benzeno (sistema D), os adsorventes, apresentam adsorção semelhantes de benzeno, 36,9 % (Zn_MOF_US) e 32,2 % (Zn_MOF_TA). A adsorção de tolueno de Zn_MOF_US é 2,4 vezes mais que a Zn_MOF_TA (9,8 % vs 4,0 %). Etilbenzeno não foi adsorvido em nenhum dos sistemas por nenhum dos adsorventes, isso ocorre, possivelmente pelo seu tamanho e forma molecular (a cadeia lateral) terem dificultados sua interação com os adsorventes.

As diferenças das adsorções dos xilenos, tem relação com a diferença dos tamanhos moleculares vs tamanho do poro da MOF (Figura 29).

Figura 29 – Tamanhos moleculares de BTEX versus tamanho dos poros da MOF.

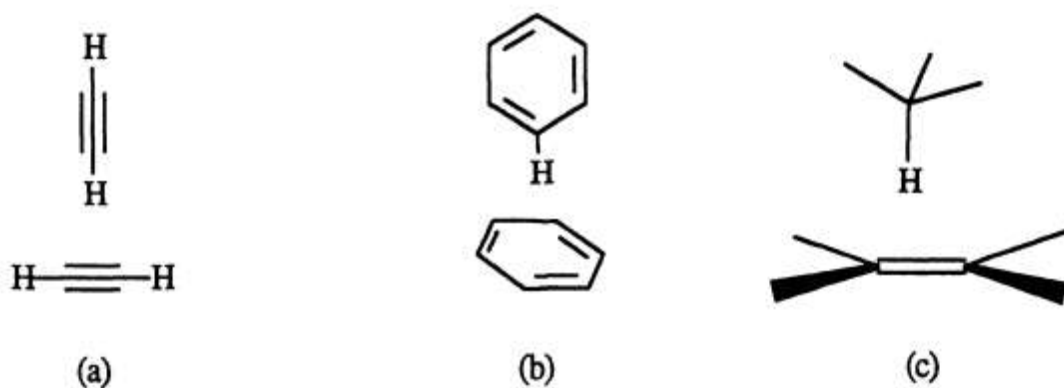


Fonte: A autora

A posição da cadeia lateral (*orto*, *meta* e *para*) do grupo metila, pode estar causando um impedimento estérico na eficiência da adsorção. Analisando os tamanhos moleculares dos xilenos (figura 29) e o tamanho do poro da MOF (5,9 Å x 5,9 Å), vemos que os tamanhos moleculares são maiores que os poros da MOF, supondo assim que a adsorção ocorre na superfície da MOF. Mesmo a adsorção ocorrendo na superfície, há uma limitação na adsorção como no caso do sistema A, (componentes do xilol) que adsorção não ultrapassa 21,5 %.

As adsorções nas Zn_MOFs são regidas por fisissorção, quando não há quebra nem formação de ligações coordenativas. As ligações entre o hóspede e os hospedeiros são regidas pelas interações supramoleculares, neste caso, interações do tipo $\pi - \pi$ e $\text{CH}_3 - \pi$. Acontece que para as interações serem efetivas, as posições dos orbitais π , na interação $\pi - \pi$, precisam estar paralelamente alinhados com os orbitais π da MOF, para que ocorram efetivamente as interações hóspede-hospedeiro. O benzeno, uma molécula plana, tem maior probabilidade de estar em posição mais efetiva com menor gasto de energia para formar interações $\pi - \pi$. Mais efetivamente as interações $\text{CH}_3 - \pi$, para tolueno e xilenos, acontecem quando o grupo CH_3 está alinhando com os orbitais π dos adsorventes (GEORGES WIPFF, 1993). A figura 30 mostra as possíveis posições para as interações $\text{CH}_3 - \pi$.

Figura 30 – Posições favoráveis para efetiva interação $\text{C} \cdots \text{H} \cdots \pi$.



Fonte: R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI; UGOZZOU, 1994

Entre os BTEX, o tolueno tem menor fator estérico, por apresentar apenas um grupo metila na sua estrutura, a probabilidade de as posições efetivas acontecerem é maior do que nos componentes de xilol. A adsorção de tolueno, apresenta menor gasto de energia e as interações $\text{CH}_3 - \pi$ são mais eficientes.

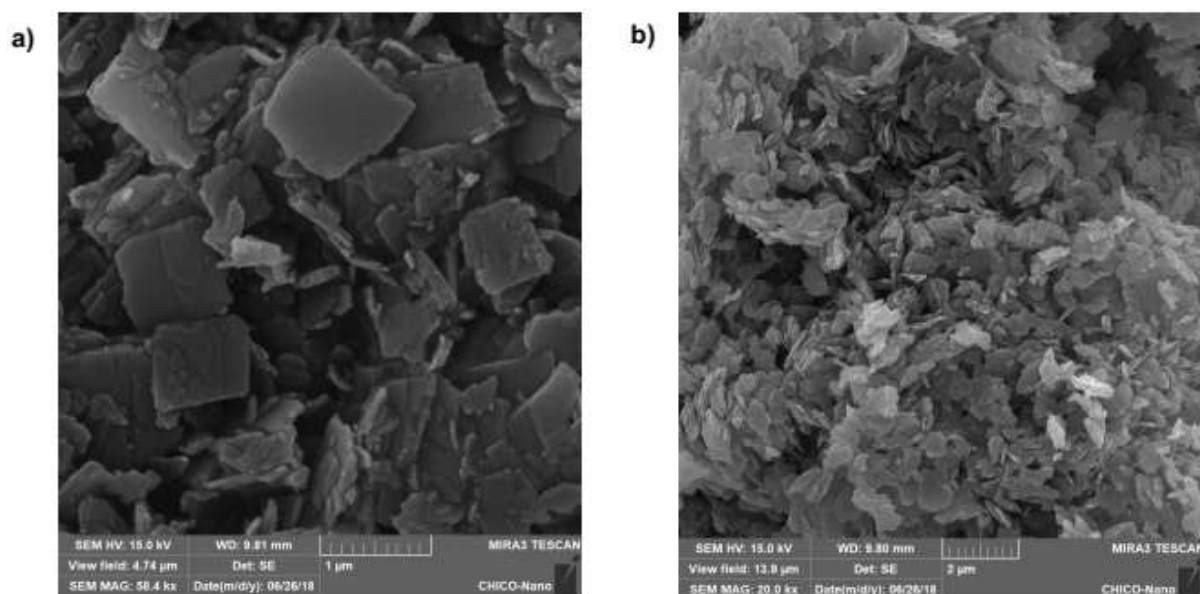
Na adsorção competitiva entre tolueno e benzeno, o benzeno como molécula plana, gasta menos energia para vencer a barreira de energia da superfície, do que o tolueno, que ainda apresenta um grupo metila na sua estrutura. Portanto, pode-se

concluir que a seletividade dos adsorventes por benzeno, acontece por que ele apresenta mais facilidade na interação supramoleculares, cinética de adsorção mais rápida e menos gasto de energia.

Adicionalmente, a afinidade de adsorção dos componentes do xilol, para a Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA, obedecem no geral a ordem de adsorção; *p*-xileno > *m*-xileno > *o*-xileno, sendo ainda *o*-xileno de menor adsorção (< 6,6 %) nos sistemas de (B-D). Esse fato pode ser explicado pela ordem de polaridade das moléculas de BTEX; *p*-xileno ($\mu = 0$ D) = benzeno ($\mu = 0$ D) < *m*-xileno ($\mu = 0,30$ D) < tolueno ($\mu = 0,43$ D) < *o*-xileno ($\mu = 0,51$ D). Desta forma, podemos concluir que Zn_MOFs tem preferência pela adsorção de moléculas apolares (*p*-xileno e benzeno), o que era esperado pela proposta hidrofóbica das estruturas e estudo de polaridade de superfície. Além disso, a Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA, mostram diferenças nas quantidades adsorvidas, mesmo os dois adsorventes apresentarem a mesma estrutura. Em todos os sistemas, a Zn_MOF_US apresenta maiores adsorções comparada a Zn_MOF_TA.

A explicação para este fato é que, mesmo os adsorventes terem a mesma estrutura, eles foram obtidos por métodos de sínteses diferentes. Essa mudança de metodologia confere aos materiais propriedades diferentes, tais como morfologia e tamanho de partículas. Tamanhos de partículas são inversamente proporcionais a área superficial (quanto menor o tamanho de partículas maior área superficial), o que afeta as propriedades adsorptivas das MOFs. A Zn_MOF_TA, sintetizada à temperatura ambiente, forma microcristais resultado da nucleação lenta. Em contrapartida, a Zn_MOF_US, sintetizada por ultrassom, forma pela sua rápida nucleação, um material com tamanho de cristalitos pequenos e uniformes (BARROS et al., 2018). A Zn_MOF_US apresenta maior área de superfície (21,51 m²/g) do que a Zn_MOF_TA (4,571 m²/g) e menor tamanho de partícula (Figura 31) e, portanto, maior quantidades adsorvidas de BTEX.

Figura 31 – Micrografias de a) Zn_MOF_TA e b) Zn_MOF_US.



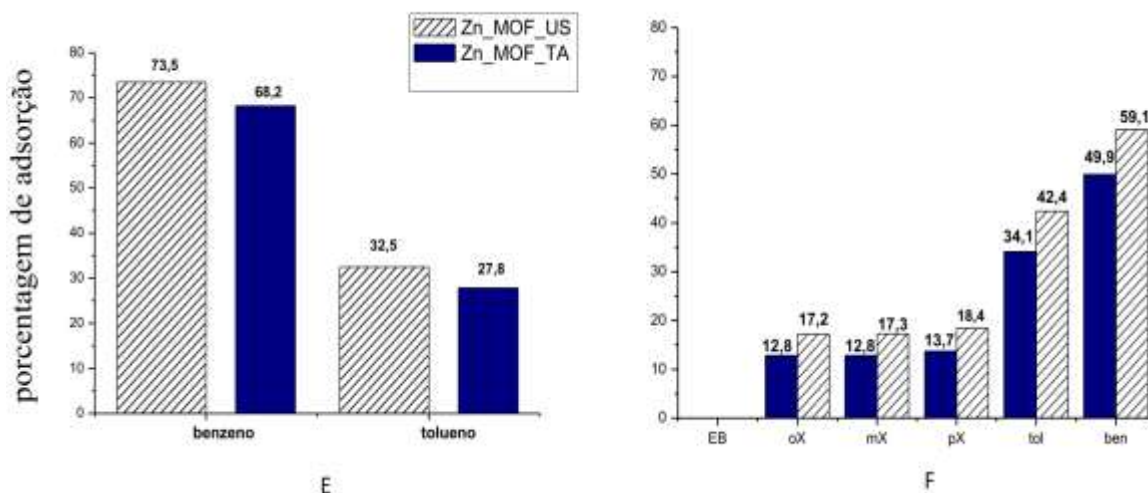
Fonte: A autora

Portanto, não apenas as estruturas e propriedades hidrofóbicas dos adsorventes são influentes na adsorção como também deve ser levado em consideração o método de síntese para formação dos adsorventes, o que pode aumentar ou diminuir a quantidade de componentes adsorvidos. A Zn_MOF_US é ainda melhor em adsorção que a Zn_MOF_TA por apresentar tamanho de partícula menor e uma área superficial mais disponível para adsorção dos BTEX, porém em alguns sistemas a Zn_MOF_TA se apresenta mais seletiva que a Zn_MOF_US.

5.3.2 Sistema equivalentes (E-F)

A figura 32 apresenta as porcentagens de adsorção das Zn_MOFs em sistemas equivalentes.

Figura 32 – Porcentagens de adsorção de (E) benzeno e tolueno; (F) BTEX para Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA.



Fonte: A autora

A adsorção competitiva entre benzeno e tolueno, sistema E, mostra que os adsorventes possuem o mesmo perfil de adsorção, seletividade por benzeno. As porcentagens (figura 32), mostram que tanto a Zn_MOF_US quanto a Zn_MOF_TA adsorvem um pouco mais de duas vezes, benzeno (73,5 % vs 32,5 % Zn_MOF_US e 68,2 % vs 27,8 % em Zn_MOF_TA) que tolueno.

Em adsorções competitivas entre duas moléculas, a que precisa gastar menos energia gastos de energia vai ter preferência para adsorção. Além disso os parâmetros de tamanho e forma moleculares, polaridade e interações supramoleculares precisam ser ajustáveis aos parâmetros dos adsorventes. Como já discutido anteriormente, as Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA apresentam preferência na adsorção de moléculas apolares, embora o tolueno seja uma molécula fracamente apolar, a presença da metila na sua estrutura, requer um pouco mais de energia para sua adsorção. Portanto, é mais uma vez comprovado que os adsorventes são seletivos a adsorção de benzeno.

Em relação as porcentagens de adsorção de BTEX, mesmo em quantidades equivalentes em volume e concentração maiores que os sistemas A-D, observa-se o mesmo perfil de adsorção entre os isômeros de xileno, *p*-xileno > *m*-xileno > *o*-xileno. Sendo agora, uma competição na adsorção entre *o*-xileno (17,2 % em

Zn_MOF_US e 12,8 % em Zn_MOF_TA) e *m*-xileno (17,3 % em Zn_MOF_US e 12,8 em Zn_MOF_TA). Dessa forma, a ordem de polaridade, ainda foi respeitada, *p*-xileno ($\mu = 0$ D) sendo mais que *o*-xileno e *m*-xileno. A competição na adsorção entre o *o*-xileno e *m*-xileno, pode ser explicada pela maior quantidade de moléculas, fazendo com que a mobilidade das moléculas seja maior e as posições eficazes para as interações. Assim, as interações $\text{CH}_3\text{-}\pi$ ocorrem mais facilmente. Nesse caso, etilbenzeno continua não sendo adsorvido por nenhum dos adsorventes, o que comprova que a cadeia lateral do etilbenzeno causa o impedimento estérico e não ocorre a adsorção. Pode-se concluir que independente das quantidades presentes em cada sistema, a Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA apresentam seletividade por benzeno, e que entre os componentes de xilol, o *p*-xileno é preferencial. A diferença apenas está na adsorção de tolueno mais que *p*-xileno para sistemas BTEX equivalentes em volume.

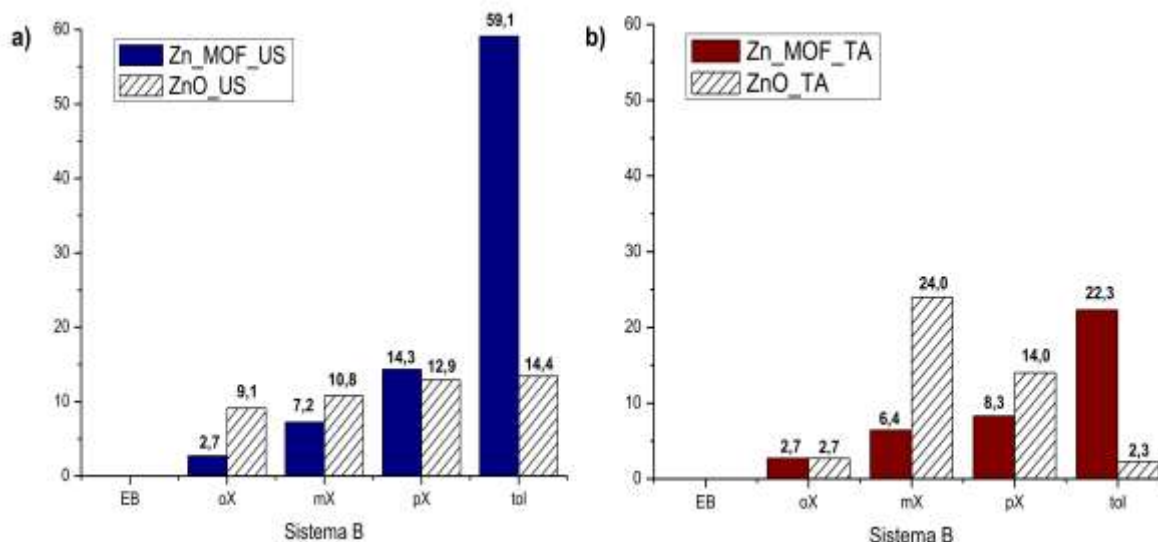
5.4 ÓXIDOS DE ZINCO

Os óxidos de Zinco, ZnO_US e ZnO_TA foram sintetizados via calcinação das Zn_MOFs precursoras. Os óxidos foram usados nos testes de adsorção para comparar e avaliar a eficiência na adsorção de tolueno em relação as Zn_MOFs.

5.4.1 Testes de adsorção utilizado óxidos de zinco

Os óxidos de zinco foram testados apenas no sistema B, a nível de comparações com as Zn_MOFs. A figura 33 mostram as porcentagens de adsorção dos óxidos de zinco em comparação com as porcentagens de adsorção das Zn_MOFs respectivas.

Figura 33 – Porcentagens de adsorção dos óxidos de zinco e sua comparação com as respectivas MOFs.



Fonte: A autora

Entre os óxidos de zinco, observa-se perfis diferentes na preferência de adsorção. O ZnO_US não tem uma preferência clara na seletividade, porém apresenta uma maior adsorção de tolueno (14,4 %) e o ZnO_TA apresenta uma seletividade pelas moléculas de *m*-xileno (24%). Em relação à adsorção de xilenos, ZnO_US parece ter uma adsorção competitiva entre eles (*o*-xileno, 9,1%; *m*-xileno 10,8 %; *p*-xileno 12,9 %). O ZnO_TA apresenta uma preferência pelas moléculas de *m*-xileno (24 %) em seguida de *p*-xileno (14 %). O *o*-xileno (2,7 %) e o tolueno (2,3 %) parecem competir na adsorção.

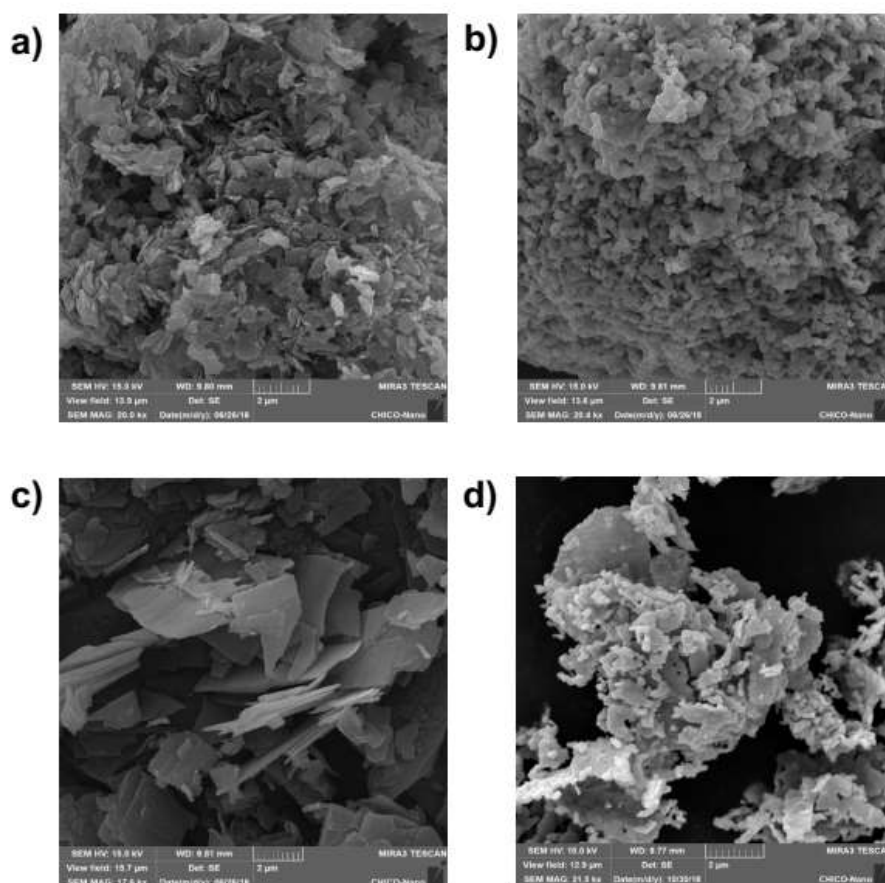
Comparando os óxidos de zinco com as Zn-MOFs, observa-se que Zn_MOF_US é muito mais eficiente na adsorção de tolueno que seu óxido derivado ZnO_US (59,1 vs 14,4 %). Também é possível observar que ZnO_US é menos seletivo que a Zn_MOF_US, porém apresenta a mesma ordem da quantidade adsorvida que Zn_MOF_US (tol > *p*X > *m*X > *o*X). Por outro lado, o ZnO_TA apresenta o perfil de adsorção diferente que a Zn_MOF_TA e ZnO_US.

Pode-se observar que o estado de aglomeração das partículas no caso do ZnO_TA é maior que o ZnO_US o que é diretamente relacionado a área superficial,

quanto maior o estado de aglomeração menor é área superficial. O ZnO_US apresenta área superficial $1,575 \text{ m}^2/\text{g}$ enquanto o ZnO_TA possui área superficial de $0,58 \text{ m}^2/\text{g}$. Esses resultados podem explicar as diferenças nas adsorções apresentados pelos óxidos.

A Figura 34 apresenta as micrografias das Zn_MOFs e dos seus óxidos correspondentes. Pode-se observar que ambas as amostras de óxido de zinco se apresentam na forma de partículas esféricas. Entretanto, o ZnO_US está composto por partículas menores e mais uniformes, enquanto o ZnO_TA se apresenta na forma de partículas de diferentes tamanhos.

Figura 34 – Comparação entre as micrografias de a) Zn_MOF_US e b) ZnO_US, c) Zn_MOF_TA e d) ZnO_TA.



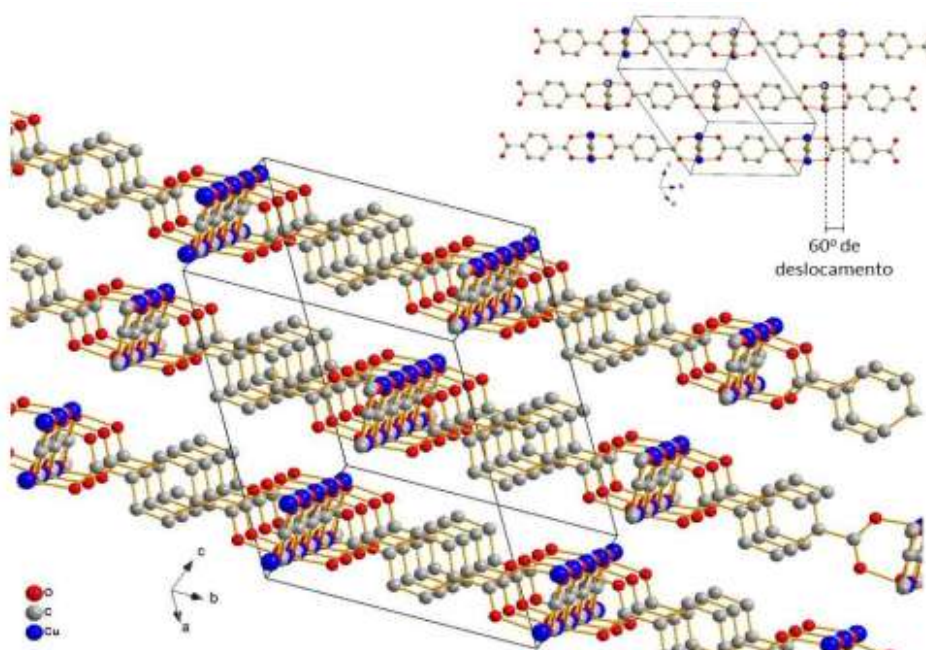
Fonte: A autora

5.5 ADSORÇÃO EM MOF DE COBRE

Estrutura da $\text{Cu(1,4 BDC)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

A estrutura da Cu(1,4-BDC) (figura 35) apresenta um cluster chamado de *paddle-wheel*, onde o ligante se coordena aos metais de cobre em modo bidentado em ponte. O cluster de cobre apresenta sítios de ligação insaturados onde possíveis moléculas de solvente (DMF e/ou água) podem estar alocadas. Na estrutura Cu(1,4-BDC) , o diâmetro do canal é de 16,45 Å (MONTEIRO, 2018).

Figura 35 – Empacotamento tridimensional das camadas na estrutura Cu(1,4 BDC) . Código de cores: átomos de cobre - azul; oxigênio - vermelha; carbono – preta e hidrogênio – cinza.



Fonte: MONTEIRO, 2018

Sistema D: Xilol, tolueno e benzeno

Foi avaliada a capacidade adsortiva da Cu(1,4 bdc) no sistema D (BTEx) afim de comparar a CuMOF com as ZnMOFs. A tabela 18 apresenta os dados da quantificação de Cu(1,4 bdc).

Tabela 18 – Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Cu(1,4 bdc) (sistema D).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,0	100,00	1,17	0,000	0,0	0,00
EB	1	98,0	79,9	2,90	0,847	29,2	34,46
oX	2	8,0	6,9	0,11	0,025	22,7	0,83
mX	2	49,9	43,0	0,72	0,161	22,9	5,36
pX	2	25,4	22,8	0,35	0,060	17,4	2,00
Tol	1	115,9	65,5	4,70	2,358	50,2	78,60
Ben	6	1153,8	1030,8	5,63	0,959	17,0	39,76

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Em sistema de BTEx, a Cu(1,4 bdc) apresenta preferência na adsorção de tolueno (50,17 %) e em relação aos componentes de xilol a preferência é de etilbenzeno (29,20 %) seguidos de *m*-xileno (22,9 %), *o*-xileno (22,7 %) e *p*-xileno (17,4 %). Com relação a adsorção de benzeno (17%) observa-se uma competição na adsorção com o *p*-xileno.

A possível explicação para esses dados é que a Cu(1,4 bdc) por apresentar superfície hidrofílica, se mostrou seletiva a moléculas polares e a ordem de adsorção segue; tolueno ($\mu=0,43$ D) > etilbenzeno ($\mu=0,36$ D) > *m*-xileno ($\mu=0,30$ D) = *o*-xileno ($\mu=0,51$ D) > *p*-xileno ($\mu=0$ D) = benzeno ($\mu=0$ D). Como a Cu(1,4 bdc) apresenta dimensões do poro de 16,45 Å não há interferências dos fatores de tamanho e forma molecular na adsorção, porém as quantidades adsorvidas ainda são baixa relacionadas ao grande tamanho de poros da MOF. Possivelmente ocorre uma baixa interação entre as moléculas de BTEx e os poros da Cu(1,4 bdc) devido à coordenação de DMF e/ou água, gerando assim, um limite de adsorção. Então fica comprovado assim que a escolha do íon para formação das MOFs influencia as

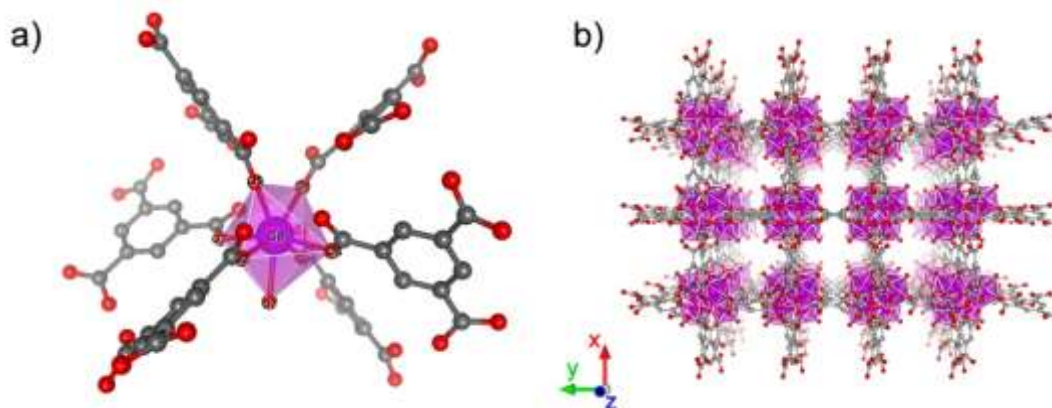
adsorções quanto a ordem de preferência por polaridade. A Cu(1,4 bdc) é seletiva para adsorção de tolueno enquanto as Zn_MOFs e os polímeros de coordenação à base de calix são materiais seletivos à adsorção de benzeno.

5.6 ADSORÇÃO EM COMPÓSITOS

Estrutura do $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEuBTC})$

O compósito, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEuBTC})$, derivado da MOF, Gd/Eu(BTC) possivelmente adota a estrutura da MOF. A Gd/Eu(BTC) é formado por cluster de gadolínio dopado com európio. Pelo tamanho atômico do Gd e Eu serem parecidos não há diferença estrutural pela dopagem, portanto o número de coordenação é o mesmo em toda estrutura. A unidade assimétrica da estrutura possui um átomo de Gd^{3+} com seis átomos de oxigênio coordenados a ele, pertencentes a seis ligantes orgânicos (btc^{3-}) e um átomo de oxigênio coordenado possivelmente a moléculas de solvente DMF e/ou água (figura 36a). O outro átomo de oxigênio do ligante está coordenado a outro íon Gd^{3+} formando canais helicoidais, formando uma estrutura tridimensional (figura 36b). De acordo com os dados da estrutura reportada na literatura (XIE et al., 2011) o tamanho de abertura dos poros está entre 6,38– 6,63 Å.

Figura 36 – Estrutura cristalina da GdEubtc: (a) ambiente de coordenação cátions Ln^{3+} na estrutura cristalina da MOF, (b) estrutura parcialmente expandida ao longo do plano XY. Código de cores: cinza (carbono), vermelho (oxigênio), e rosa (gadolínio ou európio).



Fonte: XIE et al., 2011

Sistema A: xilol

A capacidade adsorptiva do composto, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEubtc})$, foi avaliada em adsorção com xilol. A tabela 19 apresenta os dados da quantificação do xilol em $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEubtc})$.

Tabela 19 – Dados de ^{13}C qNMR para a quantificação dos componentes de xilol em $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEubtc})$ (sistema A).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,000	0,0	0,00
oX	2	7,6	6,0	0,11	0,008	7,2	0,26
mX	2	49,6	35,0	0,72	0,211	29,4	7,03
pX	2	24,0	22,0	0,35	0,029	8,3	0,96

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

O compósito, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEubtc})$, apresenta preferência na adsorção de *m*-xileno (28,4 %) seguidos de *p*-xileno (8,3 %) e *o*-xileno (7,2 %). O etilbenzeno não foi adsorvido. Pode – se imaginar que o compósito em sua estrutura tem poros com dimensões que possivelmente acomoda as moléculas do xilol com exceção do etilbenzeno (maior tamanho molecular molécula 6,6 Å x 5,3 Å x 9,3 Å). Além disso o etilbenzeno apresenta uma cadeia lateral que causa impedimento estérico e dificulta as interações no compósito. As diferenças de adsorção entre o *o*-, *m*- e *p*-xileno podem estar associadas as polaridades das moléculas (*p*X ($\mu = 0$ D); *m*X ($\mu = 0,30$ D); *o*X ($\mu = 0,51$ D)). A estrutura do compósito, pela estimativa da superfície de polaridade ($\alpha = 0,947$) é fracamente apolar (menor que 1; apolar, maior que 1; polar e 1; equilíbrio - anfifílicas) e possivelmente o *m*-xileno com polaridade intermediária entre o *p*-xileno e *o*-xileno tem a preferência na adsorção. As adsorções de *p*-xileno e *o*-xileno podem estar associadas com as acomodações das moléculas com menores gastos de energias, entre eles não há uma diferença significativa nas quantidades adsorvidas.

5.7 COMPARAÇÕES DAS ADSORÇÕES NOS ADSORVENTES

Em aplicações industriais, os adsorventes seletivos são importantes para uma remoção eficaz de moléculas de BTEX sob várias condições. Neste trabalho 8 materiais adsorventes foram avaliados na aplicação de adsorção seletiva de benzeno e tolueno em condições ambientes.

A Zn-calix-TAA, Zn-calix-TAA-bpy, Zn_MOF_US e Zn_MOF_TA exibiram maiores adsorções de benzeno (38,3; 41,1; 119,7 e 88,0 mmol/gMOF), sistema C, se mostrando seletivo na adsorção de benzeno frente às outras moléculas de xilol. Em adsorção de BTEX (sistema D) apresentam preferências na adsorção de benzeno seguidos de *p*-xileno; essas adsorções estão associadas a estrutura hidrofóbica dos adsorventes que proporcionaram a seletividade por moléculas apolares. Adicionalmente, a Zn_MOF_US é o adsorvente eficiente na adsorção de benzeno, esse fato está associado com a sua área superficial (21,51 m²/g) ser maior que as áreas superficiais dos demais adsorventes (Zn_MOF_TA (4,57 m²/g); Zn-calix-TAA (5,00 m²/g); Zn-calix-TAA-bpy (5,89 m²/g)). Embora a Zn_calix-TAA

apresente menor adsorção de benzeno e menor área superficial que a Zn_MOF_US, ela é um melhor adsorvente seletivo de benzeno, em sistemas BTEX. Além de não adsorver etilbenzeno também não adsorve *o*-xileno (diferentemente dos outros adsorventes que só não adsorve etilbenzeno).

Em relação as adsorções de tolueno a Zn_MOF_US, Zn_MOF_TA, Cu(1,4 bdc) e ZnO_US apresentaram maiores adsorções (92,66; 34,70, 78,8 e 22,53 mmol/gMOF), sistema C. A Cu(1,4 bdc), que apresenta estrutura polar adsorveu preferencialmente tolueno frente as moléculas de BTEX e a Zn_MOF_US foi seletiva para tolueno apenas na ausência de benzeno. As menores adsorções de ZnO_US (22,53 mmol/gMOF) podem ser explicadas pela sua baixa área superficial (1,57 m²/g), em relação a Zn_MOF_US e a ausência de ligantes aromáticos na sua estrutura, dificultando as interações de moléculas de BTEX. Mesmo com a Cu(1,4 bdc) apresentando preferência na adsorção de tolueno ela não é seletiva, pois adsorve todas as outras moléculas de BTEX, seu tamanho de poro (16,45 Å) permite adsorver todas as moléculas BTEX. A Zn_MOF_US mesmo sendo seletiva para tolueno apenas na ausência de benzeno é o adsorvente com a melhor propriedade adsorptiva, possivelmente seu tamanho de poro (5,9 Å) impede a entrada de algumas moléculas. Portanto a Zn-calix-TAA e Zn_MOF_US são adsorventes mais apropriados na aplicação de adsorção seletiva de benzeno e tolueno. Todos os adsorventes sofrem influência direta em termos de clusters metálicos, tamanho de poro e área superficial (escolha da síntese), na eficiência e seletividade de adsorção.

As adsorções de benzeno nos materiais testados são muito maiores que as das MOFs relatadas na literatura como MOF-177 (10,24 g/mol) (YANG et al., 2013a) MIL-101(Cr), 16,7 mmol/g (Z.L. Z. ZHAO, X. LI, S. HUANG, 2011) e 16,4 mmol/g (YANG et al., 2011)] e outros adsorventes como carbono ativado (6.5 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b). A adsorção de tolueno também é muito maior do que as reportadas na literatura, como UIO-66 (1,80 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b)(VELLINGIRI et al., 2017b) UIO-NH₂ (2,74 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b), ZIF-67 (2,43 mmol/g)(VELLINGIRI et al., 2017b) , MOF-199 (1,73 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b), MIL-101(Fe) (1,07 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b) MOF-5 (0,36 mmol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b), HKUST-1 (9,42 mmol/g) (ZHAO et al., 2015), MIL-101(Cr) (11,9 mmol/g) (YANG et al., 2011), MOF-177 (6,35 mmol/g)

(YANG et al., 2013b), zeolites (4A Zeolite, 0,33 mol/g) (VELLINGIRI et al., 2017b) e carbono ativado (6,5 mmol/g) (SAHA; MIRANDO; LEVCHENKO, 2018).

A melhor adsorção da Zn-calix-TAA frente aos outros adsorventes podem estar associada a presença dos ligantes calixarenos, na Zn-calix-TAA, a forma da cavidade aromática dos calixarenos aumenta a capacidade de adsorção através das interações π - π ou CH_3 - π . Em relação a Zn_MOF_US seu melhor desempenho na adsorção estar associado não só aos ligantes aromáticos na sua estrutura como também apresenta menor tamanho de partícula. As interações π - π ou CH_3 - π são mais fortes que as interações C- π ou O- π que são interações presentes entre moléculas aromáticas de BTEX e materiais de carbono ou zeólitas. Além disso a seletividade dos adsorventes pode estar associada aos tamanhos de canais interlamelares frente aos materiais da literatura. No mais os adsorventes com estruturas hidrofóbicas são as mais apropriadas as adsorções de BTEX pois proporcionam interações mais efetivas para acomodar as moléculas em suas estruturas.

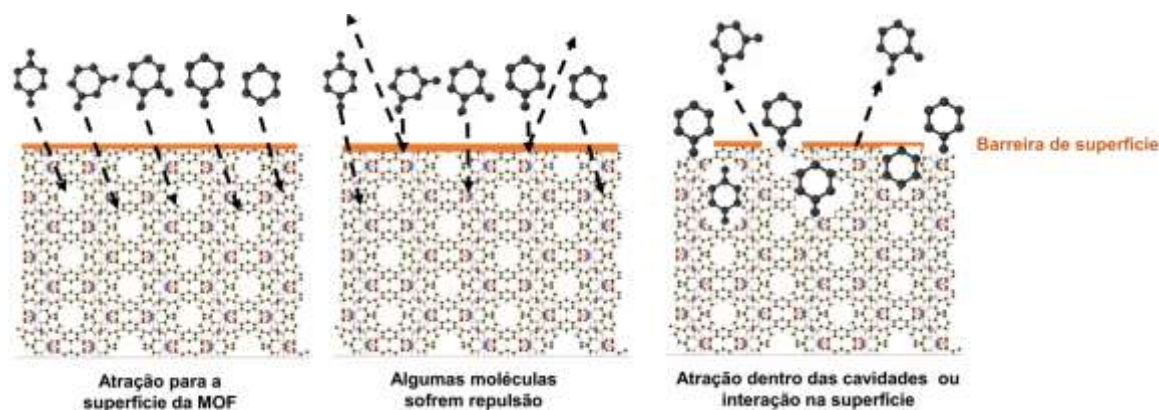
5.8 MECANISMOS DE ADSORÇÃO ENTRE BTEX E ADSORVENTES

Em geral, as adsorções acontecem devido as interações supramoleculares, π - π e $\text{CH}_3 - \pi$ que aumentam com o aumento da área superficial. No entanto para as adsorções acontecerem as energias da barreira de superfície precisam ser ultrapassadas (LARS HEINKE, 2014)(BAIDAKOV; TIPEEV; PROTSENKO, 2017). O químico inglês Michael Faraday sugeriu que o primeiro passo da adsorção é a aderência das moléculas à superfície sólida (DONALD A. MCQUARRIE; JOHN D., 1997).

Inicialmente, quando as moléculas de BTEX são atraídas para formar interações com os ligantes aromáticos dos adsorventes, a maioria das moléculas de BTEX podem ter sido repelidas pela barreira de superfície dos adsorventes e somente as moléculas que possuem energia suficiente (Energia de ativação - E_a) para atravessar a barreira de energia poderiam interagir na superfície do adsorvente e/ou possivelmente serem atraídas para a cavidade via difusão intra-cristalina.

(VELLINGIRI et al., 2017a). A Figura 37 mostra o esquema de atração, repulsão e acomodação de moléculas.

Figura 37 – Esquema de adsorção de BTEX.



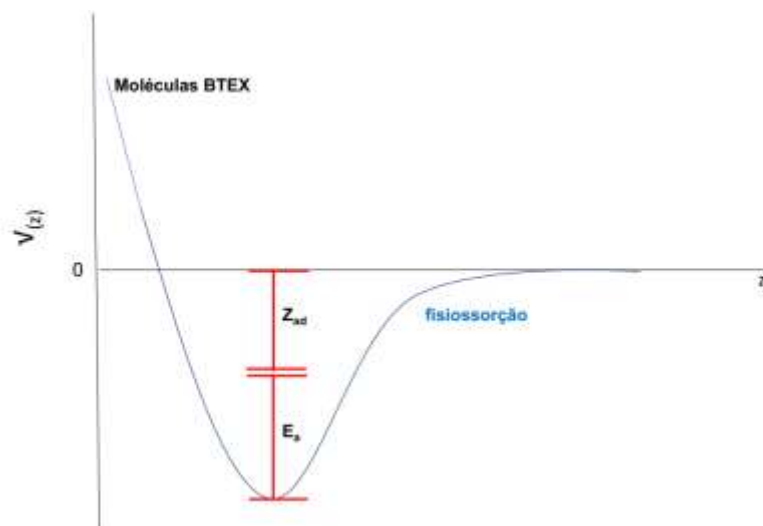
Fonte: Elaborado pela autora, adaptado da literatura (VELLINGIRI et al., 2017a)

Por outro lado, as moléculas atraídas precisam estar orientadas de maneira tal que elas possam interagir efetivamente com a estrutura dos adsorventes (YANG; YUE, 2007). Neste mecanismo proposto, as moléculas devem perder uma quantidade menor de energia (menos gasto de energia) para fazer interações com a superfície e/ou serem atraídas (acomodadas) nos poros, ou seja, o aumento de forças atrativas e diminuição das forças repulsivas (VELLINGIRI et al., 2017a).

A explicação para este fato estar associada ao potencial de Lennard-Jones, ele propõe que as moléculas possuem uma distância mínima entre elas a tal ponto de minimizar as forças repulsivas (WU; CHEN; SUN, 2013). Lennard-Jones originalmente modelou os estados de fisiosorção em termos de curvas unidimensionais de energia potencial (E_p). Além disso, assume que a molécula tem apenas um tipo de local de ligação e que nem o ângulo em que o adsorvente se posiciona das moléculas nem a orientação do adsorvente em relação as moléculas são importantes (ou seja, apenas as colisões moleculares efetivas são relevantes para a adsorção). Se assim for, a energia potencial depende apenas de z , a distância entre as moléculas e os adsorventes. A Figura 38 mostra um gráfico de E_p

unidimensional para a adsorção de moléculas na fisiossorção, em que z é a distância da superfície.

Figura 38 – Gráfico unidimensional para adsorção de moléculas na fisiossorção em que Z_{ad} é a distância entre as moléculas e E_p é a energia potencial.



Fonte: DONALD A. MCQUARRIE; JOHN D., 1997

Considerando $V(z) = 0$ para corresponder à separação infinita das moléculas e do adsorvente, à medida que a distância entre a molécula e o adsorvente diminuem, a molécula envolve uma força atrativa, de modo que a energia potencial se torne negativa. A energia potencial atinge um mínimo em Z_{ad} (menor distância para a adsorção) e para distâncias menores que Z_{ad} o potencial é repulsivo (DONALD A. MCQUARRIE; JOHN D., 1997). Baseado nos mecanismos de energia da barreira de superfície e potencial de Lennard-Jones podemos concluir que mesmo em quantidades elevadas nos sistemas para adsorção (número de moléculas) há um limite regido pelas forças atrativas e repulsivas dos adsorventes frente as moléculas de BTEX.

5.9 ESTUDOS ADICIONAIS

Nesta etapa do trabalho foram avaliadas capacidades adsorptivas de Zn_MOF_EQ (Zn_MOF sintetizada via eletroquímica), (Fe₃O₄)(GdEuBTC), Gd_Eu_BTC e Cu(1,4

BDC) afim de comprovar a eficiência da qNMR ^{13}C como uma técnica apropriada para quantificação em adsorções.

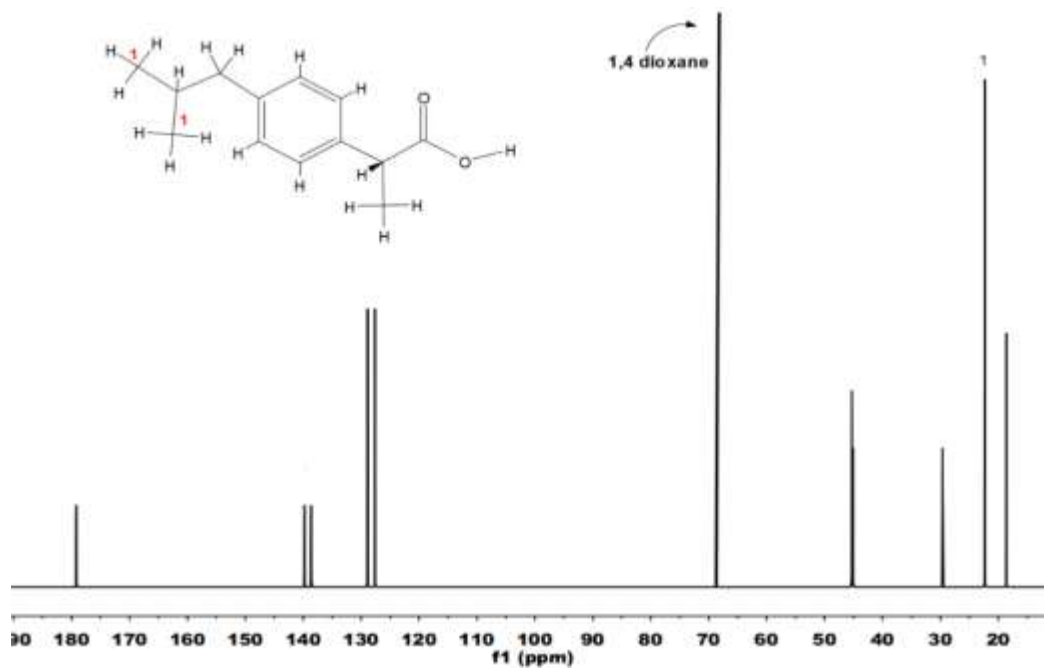
5.9.1 Adsorção de ibuprofeno

A Zn_MOF_EQ foi escolhida para avaliar capacidade adsortiva de Ibuprofeno. Sua estrutura já foi comentada na sessão 5.3.

De acordo com o estudo de superfície de polaridade a Zn_MOF_EQ é uma estrutura hidrofóbica, sendo assim potencialmente interessante na aplicação de adsorção de ibuprofeno, um fármaco apolar. O sal de ibuprofeno foi adsorvido pela Zn_MOF_EQ a partir de uma solução de etanol e quantificado por espectroscopia de UV/Vis e RMN de ^{13}C .

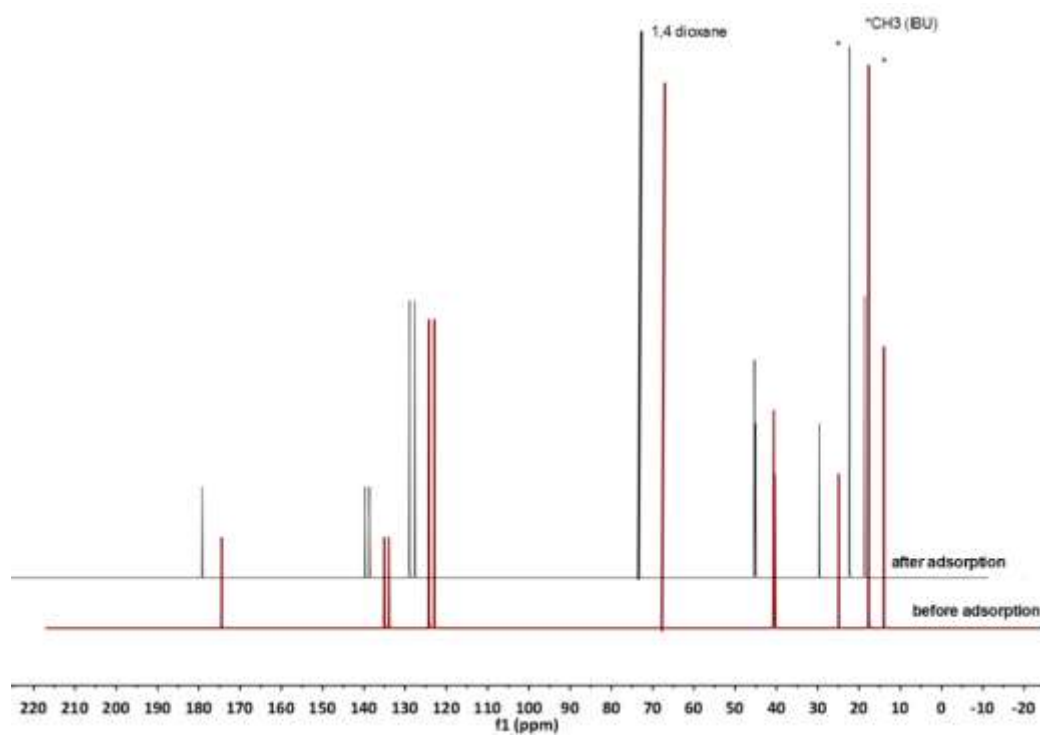
A quantidade de ibuprofeno presente no sobrenadante, foi calculada como a diferença da área do sinal do grupo metila do fármaco (em 22,3 ppm) antes e depois da adsorção. Figura 39 apresenta o espectro de qRMN de ^{13}C do ibuprofeno e a figura 40 mostra o espectro de ibuprofeno antes e depois da adsorção em Zn_MOF_EQ. O sinal em 67,8 ppm corresponde ao 1,4 dioxano, o qual foi usado como padrão interno de referência.

Figura 39 – Espectro de RMNq ^{13}C do Ibuprofeno (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Figura 40 – Espectro de RMNq de ^{13}C de Ibuprofeno antes (linha vermelha) e depois (linha preta) adsorção em Zn_MOF_EQ (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

A tabela 20 apresenta os dados da quantificação da adsorção do ibuprofeno em Zn_MOF_EQ.

Tabela 20 – Dados da quantificação por RMNq de ^{13}C de Ibuprofeno em Zn_MOF_EQ.

Molécula	Número de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade de adsorção	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mg/gMOF)
1,4-dio*	4	100,0	100,0	3,520	0,000	0,00	0,00
IBU	2	4,0	3,8	0,118	0,014	11,9	160,7

*1,4-dioxano (0,3 mL) foi usado como referência, portanto I_{ref} é 100, $MM_{ref} = 88.11 \text{ g.mol}^{-1}$, $d = 1.034 \text{ g.cm}^{-3}$.

Os estudos de UV-Vis mostraram que o material absorveu 163,9 mg/g de ibuprofeno, similar ao valor obtido pela espectroscopia de RMN de ^{13}C (160,7 mg/g) comprovando a eficiência do protocolo de quantificação por qRMN ^{13}C . A adsorção significativa do fármaco por Zn_MOF_EQ pode ser governada pela característica hidrofóbica da estrutura que é compatível com a natureza hidrofóbica do ibuprofeno. Possivelmente, as interações das moléculas do fármaco e da MOF são do tipo π - π entre os anéis do aromático do ibuprofeno e os ligantes aromáticos da MOF. Entretanto, as dimensões dos poros na estrutura da Zn_MOF_EQ (5,9 Å x 5,0 Å) são menores em comparação com as do ibuprofeno (6 Å x 9,4 Å) (BHADRA et al., 2017), e a adsorção ocorre principalmente na superfície do material (DE LIMA NETO et al., 2019).

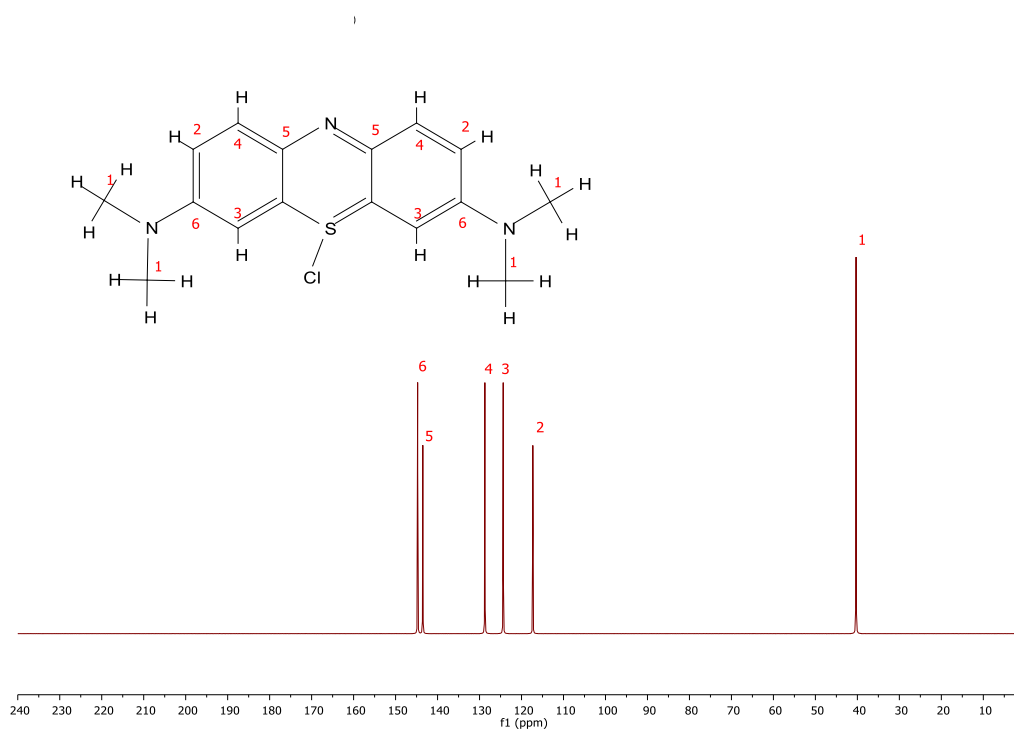
5.9.2 Adsorção seletiva de corantes

A capacidade de adsorção dos corantes, alaranjado de metila e azul de metileno, foi avaliada em testes de adsorção com os adsorventes Gd_Eu_BTC e do compósito magnética/MOF, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEuBTC})$. As estruturas desses adsorventes já foram discutidas na sessão 4.5. As adsorções foram quantificadas por qRMN ^{13}C . Os cálculos da quantificação foram baseados na equação 5. Antes dos testes de adsorção foi necessário identificar os sinais dos corantes. E posteriormente escolher

os sinais para a quantificação. As figuras 41 e 42 apresentam os espectros de ^{13}C de alaranjado de metila e azul de metileno, respectivamente, e as tabelas 21 e 22 apresentam os valores de deslocamentos químicos para cada corante baseados nos seus respectivos espectros de ^{13}C .

Identificando os sinais

Figura 41 – Espectro de RMN ^{13}C de azul de metileno (100 MHz, CDCl_3).



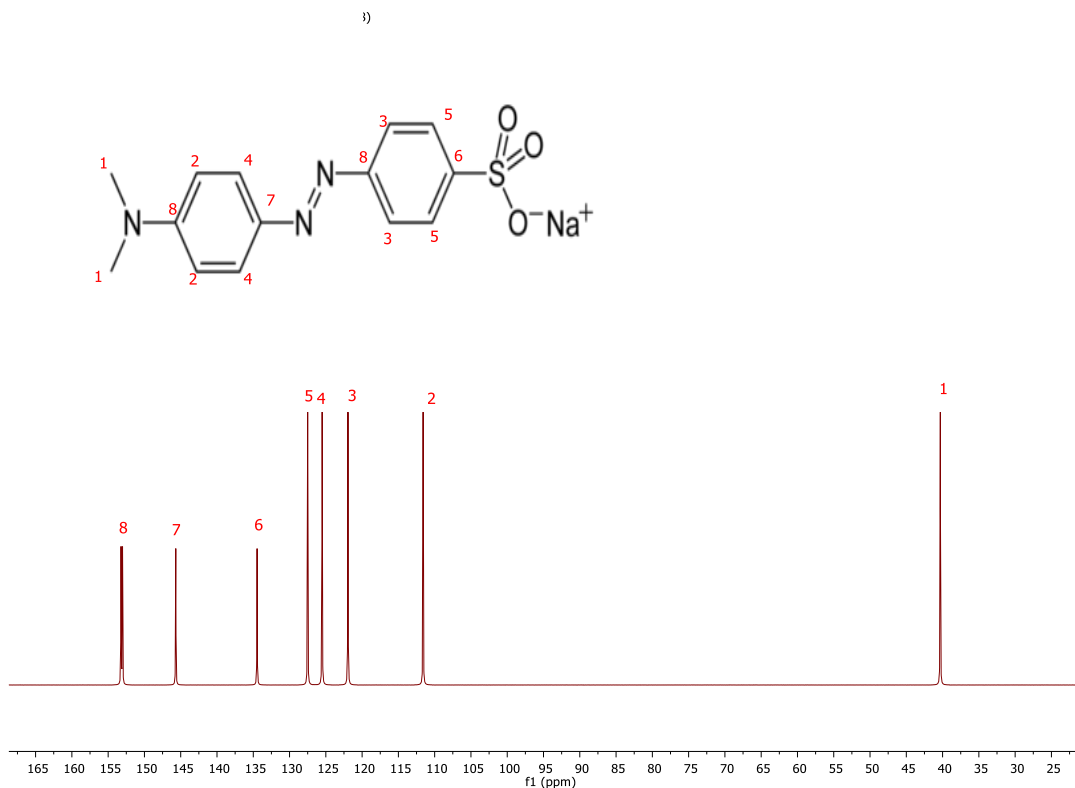
Fonte: A autora

Tabela 21 – Valores de deslocamentos químicos do azul de metileno.

Sinal	nº núcleos	Deslocamento químico (ppm)
1	4	40,38
2	2	117,8
3	2	124,6
4	2	128,8

5	2	143,6
6	2	144,6

Figura 42 – Espectro de RMN ^{13}C do alaranjado de metila (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Tabela 22 – Valores dos deslocamentos químicos do alaranjado de metila.

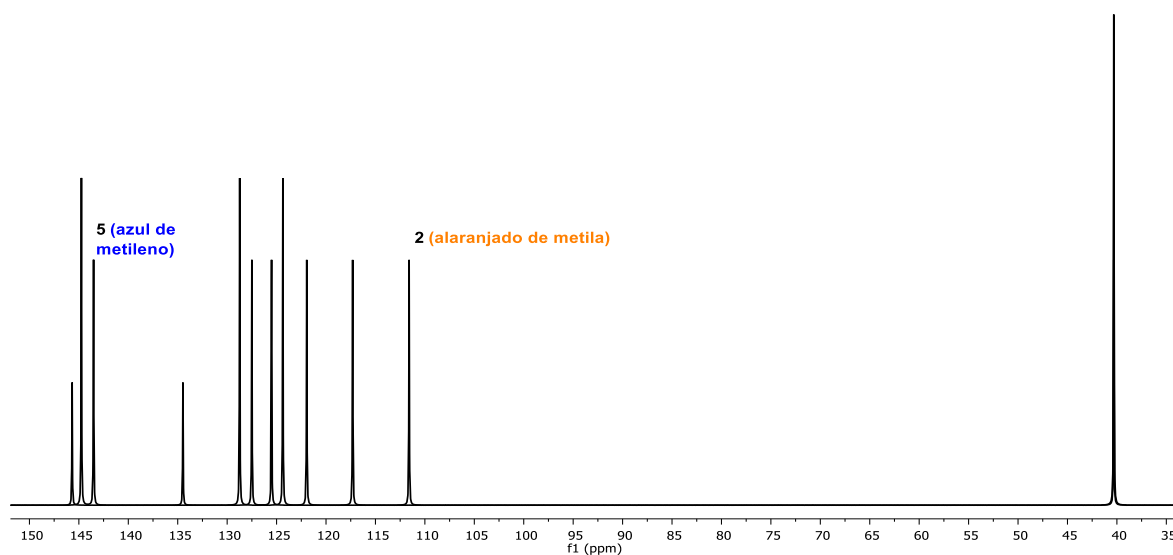
Sinal	nº núcleo	Deslocamento químico (ppm)
1	2	40,38
2	2	111,4
3	2	122,0
4	2	124,4
5	2	128,6
6	1	134,9
7	1	145,7
8	1	153,0

Há sobreposição dos sinais em 40,38, 124,6, 128,6 ppm nos espectros de azul de metileno e alaranjado de metila. Portanto os sinais dos espectros de carbono

escolhidos para a quantificação foi 5 para azul de metileno (143,6 ppm) e sinal 2 para alaranjado de metila (111,4).

Adsorção seletiva de corantes

Figura 43 – Espectro de RMN de ^{13}C dos corantes alaranjado de metila e azul de metileno (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Quantificação por qRMN de ^{13}C

$(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEuBTC})$

Tabela 23 – Dados da quantificação por qRMN de ^{13}C de alaranjado de metila e azul de metileno em $(\text{Fe}_3\text{O}_4)(\text{GdEu}(\text{btc}))$.

Número de núcleos (N)	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
-----------------------	------------------------------	--------------------------	---------------------------	----------------------------------	---------------	-------------------------------

		(I _{x1})	(I _{x2})				
1,4 - dio	4	100,00	100,00	1,17	0,00	0,00	0,00
Azul de metileno	2	40,0	7,6	3,12	0,758	24,3	22,26
Alaranjado de metila	2	41,0	37,8	3,05	0,074	2,4	2,46

GdEu(btc)

Tabela 24 – Dados da quantificação por qRMN de ¹³C de alaranjado de metila e azul de metileno em GdEu(btc).

	Número de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4 - dio	4	100,00	100,00	1,17	0,00	0,00	0,00
Azul de metileno	2	40,0	27,8	3,12	0,285	9,1	9,50
Alaranjado de metila	2	41,0	32,6	3,05	0,196	6,4	6,53

Com os dados das tabelas 23 e 24 observamos que tanto o compósito, (Fe₃O₄)(GdEu(btc)) quanto a MOF GdEu(btc) adsorvem preferencialmente o azul de metileno (24,3 % e 9,1 %). O compósito é seletivo na adsorção de azul de metileno, visto que adsorve 10 vezes mais do que o alaranjado de metila. A MOF, GdEu(btc), adsorve quantidades menores que o compósito, o que evidencia que a magnetita presente na estrutura do compósito o torna mais seletivo.

A adsorção seletiva de azul de metileno, uma molécula catiônica, em uma estrutura de caráter hidrofóbica nos indica que além da influência da estrutura, outro fator influencia a seletividade na adsorção. Uma possível explicação é que as paredes dos canais possuem uma densidade eletrônica negativa devido

as ligações duplas nos anéis aromáticos do ligante orgânico, fazendo com que estas tenham forte interação com adsorbatos catiônicos (MONTEIRO, 2018)

5.9.3 Adsorção de tiocomposto

A capacidade de adsorção seletiva de dibenzenotiofeno foi avaliada nos testes de adsorção com a MOF Cu(1,4-BDC). A solução quantificada continha uma mistura de 0,2 mL de cada componente (benzeno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, pentano e dibenzotiofeno). Como já discuto antes a Cu(14 bdc) possui estrutura hidrofílica, proporcionada pelos clusters de cobre e com tamanhos de poros 16,45 Å.

Quantificação por qRMN de ^{13}C

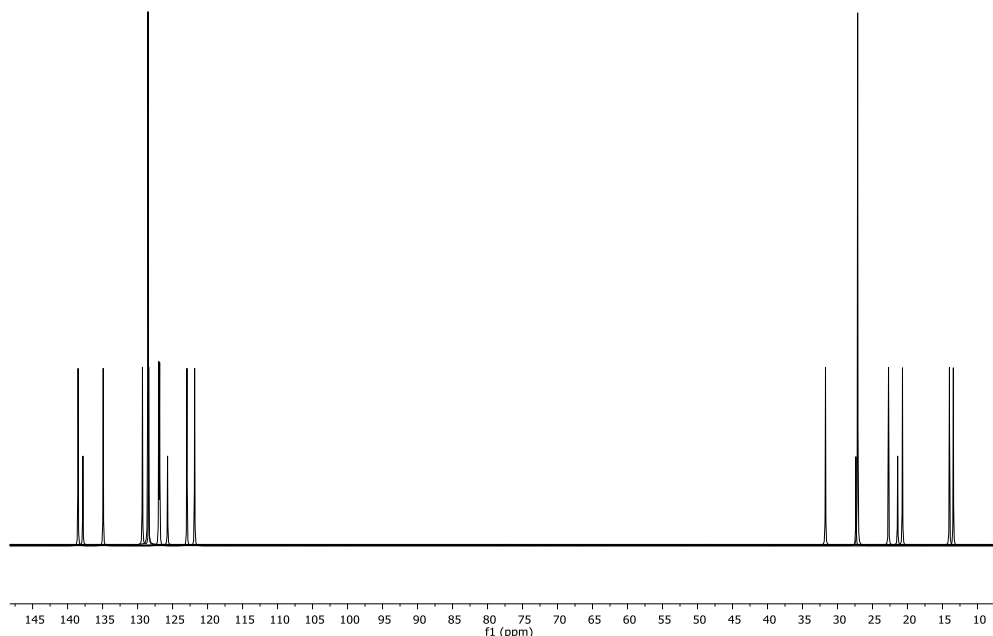
A tabela 25 apresenta os parâmetros físico-químicos que foram usados para cálculos das quantidades iniciais (mmol) e quantificação das adsorções. A figura 43 apresenta o espectro de qRMN de ^{13}C para as moléculas de benzeno, tolueno, n-hexano, pentano, ciclohexano e dibenzotiofeno.

Tabela 25 – Dados físico-químicos e quantidades iniciais usados para a quantificação.

composto	código	MM (g/mol)	Densidade (g/mL)	Quantidade inicial em mmol
Benzeno	Ben	78,11	0,876	2,24
Tolueno	Tol	92,14	0,867	1,88
n-hexano	n-hex	86,18	0,655	1,52
Pentano	Pen	72,15	0,626	1,73
Ciclohexano	c-hex	84,16	0,779	1,85
dibenzenotiofeno	DBT	184,26	1,250	1,35
1,4 – dioxano*	1,4-dio	1,034	88,11	1,17

*1,4-dio foi usado com padrão de referência interna, adicionado 0,1 mL após a retirada do sobrenadante para a quantificação.

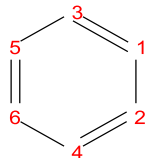
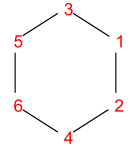
Figura 44 – Espectro de RMNq de ^{13}C da mistura de benzeno, tolueno, n-hexano, ciclohexano, pentano e dibenzotiofeno (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Após analisar o espectro ^{13}C foi necessário fazer as atribuições de sinais para escolher os deslocamentos químicos usados na quantificação. A tabela 26 mostra as atribuições de sinais e valores de deslocamentos químicos em ppm. A figura 44 apresenta o espectro de ^{13}C e sinais atribuídos na escolha da quantificação.

Tabela 26 – Atribuição de sinais e valores de deslocamentos químicos.

Composto	Sinal	Deslocamento (ppm)
benzeno		
	1,2,3,4,5,6	128,5
ciclohexano		
	1,2,3,4,5,6	27,1
tolueno		

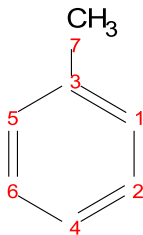
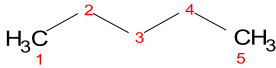
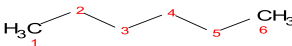
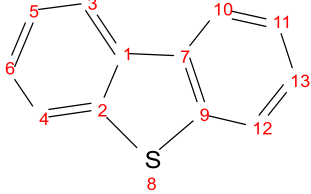
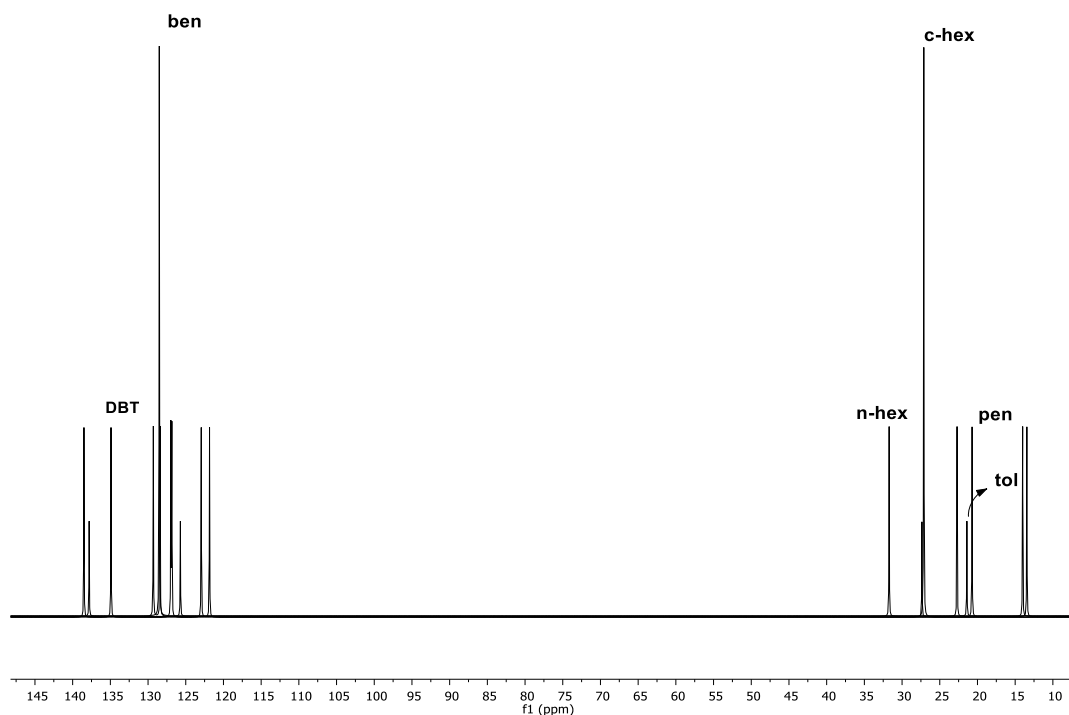
	1,5 2,6 3 4 7	129,3 128,4 137,8 127,5 21,4
pentano		
	1,5 2,4 3	13,4 20,7 27,4
n-hexano		
	1,6 2,5 3,4	14,0 22,7 31,7
dibenzotiofeno		
	1,7 2,9 3,10 4,12 5,11 6,13	134,9 138,5 121,8 122,9 126,8 127,0

Figura 45 – Espectro de RMNq de ^{13}C da mistura de benzeno (128,5 ppm), tolueno (21,4 ppm), n-hexano (31,7 ppm), ciclohexano (27,3 ppm), pentano (20,7) e dibenzotiofeno (134,9 ppm) (100 MHz, CDCl_3).



Fonte: A autora

Os sinais escolhidos para quantificação de cada componente estão relacionados na tabela 27.

Tabela 27 – Deslocamentos químicos escolhidos para a quantificação de cada componente.

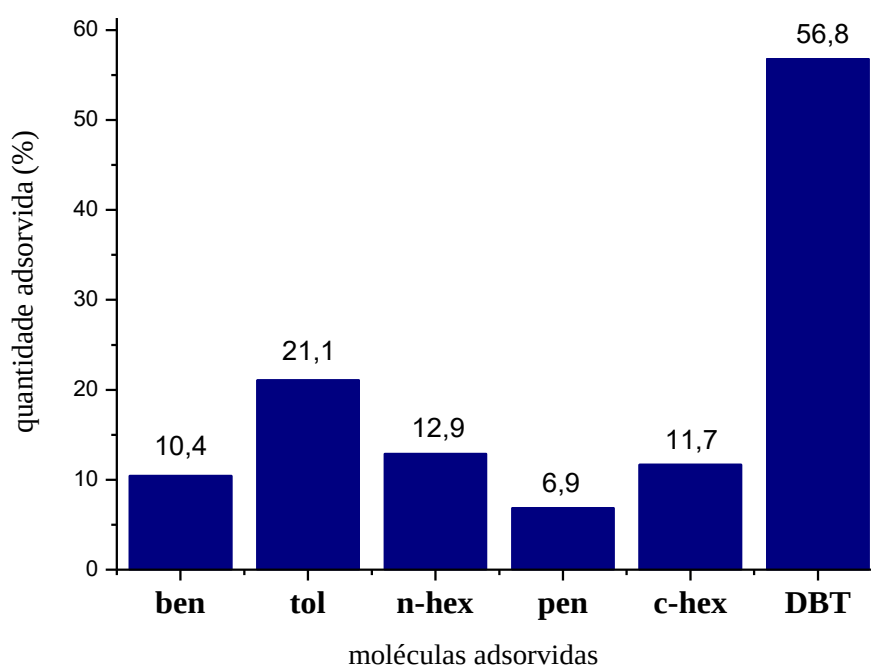
Composto	Deslocamento químico (ppm)
ben	128,5
c-hex	27,3
tol	21,4
pen	20,7
n-hex	31,7
DBT	134,9

Tabela 28 – Dados de RMNq de ^{13}C para a quantificação das moléculas de benzeno, tolueno, pentano, n-hexano, ciclohexano e dibenzotiofeno em Cu(1,4-bdc).

	Número de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade iniciali (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,0	0,00
Ben	6	1130,7	1100,7	2,24	0,234	10,44	7,80
Tol	1	97,5	89,0	1,88	0,397	21,1	13,23
n-hex	2	66,7	58,3	1,52	0,196	12,9	6,53
Pen	2	70,9	65,8	1,73	0,119	6,87	3,96
c-hex	6	958,6	930,9	1,85	0,216	11,7	7,20
DBT	2	73,3	400,5	1,35	0,767	56,8	25,56

As porcentagens de adsorção estão apresentadas na figura 45. De acordo com os dados obtidos a Cu(1,4-BDC) apresenta seletividade na adsorção de DBT (56,8 %)

Figura 46 – Porcentagens de adsorção de benzeno, tolueno, n-hexano, pentano, ciclohexano e dibenzenotiofeno em Cu(1,4 bdc).



Fonte: A autora

Além da seletividade da Cu(1,4-BDC) pelas moléculas de DBT, o material adsorve uma quantidade significativa de tolueno (21,1 %), seguido de n-hexano (12,9 %), ciclohexano (11,7 %), benzeno (10,44 %) e pentano (6,87 %).

A seletividade da adsorção de DBT pode ser explicada pela sua polaridade, através da presença do átomo de enxofre na molécula de DBT que proporciona uma maior interação com a estrutura da MOF. A formação de π – complexação entre átomos de enxofre e o íon metálico de cobre, bem como a interação direta enxofre-metal (S-M) (TIAN et al., 2015)(TIAN et al., 2019)(YU et al., 2018), são responsáveis pela seletividade da dessulfurização. Adicionalmente, a estrutura hidrofílica da Cu(1,4-BDC) influenciou na ordem de preferência das adsorções. A ordem de adsorção segue como; (n-hex > c-hex > ben > pen). Com esses resultados ficou mais uma vez comprovado que a qNMR ^{13}C é uma técnica útil na quantificação de moléculas que contenham átomos de carbono.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 CONCLUSÕES

As capacidades adsorptivas de PCs e MOFs foram investigados nestes estudos.

- Ficou comprovado que a espectroscopia de qRMN de ^{13}C é uma técnica útil para a quantificação dos componentes BTEX e útil para a determinação de outras moléculas baseadas em carbono.
- A técnica de qRMN de ^{13}C se mostrou útil na estimativa da polaridade de superfície.
- Os adsorventes Zn-calix-PC e Zn_MOFs, apresentam preferência por moléculas apolares, benzeno e *p*-xileno.
- A Zn-calix-TAA-bpy apresenta maior quantidade de adsorção de COVs que a Zn-calix-TAA. As diferenças nas adsorções indicam que as estruturas dos dois adsorventes são diferentes.
- O método de síntese de Zn_MOFs afetou a eficiência nas adsorções.

6.2 PERSPECTIVAS

- Estudar a capacidade de separação dos componentes de xilol nos PCs e MOFs;
- Fazer estudo cinético e termodinâmico das adsorções dos componentes BTEX;
- Avaliar a capacidade do reuso dos adsorventes;
- Testar o material como adsorvente para outros tipos COVs e investigar as interações supramoleculares existentes.

REFERÊNCIAS

- BÍBLIA, N. T. Romanos. **Bíblia Sagrada: Edição Pastoral**. Paulus Editora. São Paulo, 2002. p. 1515-1516.
- ABEDNATANZI, S. et al. Mixed-metal metal-organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 9, p. 2535–2565, 2019.
- AL-KUTUBI, H. et al. Electrosynthesis of Metal-Organic Frameworks: Challenges and Opportunities. **ChemElectroChem**, v. 2, n. 4, p. 462–474, 2015.
- ANDREETTI, G. D.; UNGARO, R.; POCHINI, A. J.c.s. chem. comm., 1979 1005. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 1005–1007, 1979.
- ARDUINI, A. et al. Temperature Dependence of the Weak Host-guest Interactions in the p - tertbutylcalix[4]Arene 1:1 Toluene Complex . **Supramolecular Chemistry**, v. 10, n. 1, p. 125–132, 1998.
- ATIKINS, PETER; DE PAULA, J. **Físico - Química, Fundamentos**. 8^a ed. Rio de Janeiro - RJ: LTC, 2008.
- BAIDAKOV, V. G.; TIPEEV, A. O.; PROTSENKO, K. R. Surface free energy and some other properties of a crystal–vapor interface: Molecular dynamics simulation of a Lennard-Jones system. **Chemical Physics Letters**, v. 680, p. 10–16, 2017.
- BARROS, B. S. et al. Thermostability and photophysical properties of mixed-ligand carboxylate/benzimidazole Zn(II)-coordination polymers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 364–371, 2015.
- BARROS, B. S. et al. Metal-Organic Framework Nanocrystals. **ChemistrySelect**, v. 3, n. 26, p. 7459–7471, 2018.
- BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715–1724, 2013.

BELEM, C. P.; VARGAS, R. M. . REDUÇÃO DA EMISSÃO DE VOCs DURANTE CARGA E DESCARGA DE HIDROCARBONETOS LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS PETROQUÍMICAS. p. 1–10, 2008.

BENCSEK, M. et al. Quantitative NMR monitoring of liquid ingress into repellent heterogeneous layered fabrics. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 193, n. 1, p. 32–36, 2008.

BERNSTEIN, M. A. et al. Optimization and automation of quantitative NMR data extraction. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 12, p. 5778–5786, 2013.

BEW, S. P. et al. Calix[4]arene-based metal-organic frameworks: Towards hierarchically porous materials. **Chemical Communications**, v. 48, n. 40, p. 4824–4826, 2012.

BHADRA, B. N. et al. Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 314, p. 50–58, 2017.

BHARTI, S. K.; ROY, R. Quantitative ^1H NMR spectroscopy. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 5–26, 2012.

BLÜMICH, B. Introduction to compact NMR: A review of methods. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 2–11, 2016.

CANNELLA, W. J. Xylenes and Ethylbenzene. **Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry**, p. 10–25, 2009.

CHOI, S.-S.; NAM, K. C. The characterization of toluene-p-t-butylcalix[4]arene complexes using thermal analysis. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 595–596, 1999.

D.D. TUNICLIFF, R. ROBERT BRATTAIN, AND L, R, Z. Benzene, Toluene, Ethyl benzene, o-Xylene, m-Xylene, and p-Xylene. **Analytical Chemistry**, v. 21, n. 8, p. 890–894, 1949.

DE LIMA NETO, O. J. et al. Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for Ibuprofen adsorption. **New Journal of Chemistry**, v. 43, n. 14, p. 5518–5524, 2019.

DIEHL, B. Principles in NMR spectroscopy. **NMR Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis**, p. 1–41, 2008.

DONALD A. MCQUARRIE; JOHN D. **Physical Chemistry. A molecular approach**. 1. ed. Clifornia: University Science Books Sausalito, 1997.

EUROLABS, T. R. EUROLABS Technical Report No. 01/ 2014 May 2014. **Eurolabs**, n. 01, p. 1–20, 2014.

FENG, Y. et al. Metal-organic frameworks HKUST-1 for liquid-phase adsorption of uranium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 431, p. 87–92, 2013.

FINSY, V. et al. Pore-Filling-Dependent Selectivity Effects in the Vapor-Phase Separation of Xylene Isomers on the Metal - Organic Framework MIL-47. n. 8, p. 7110–7118, 2008.

GEORGES WIPFF (ED.). **Computational Approaches in Supramolecular Chemistry. NATO ASI Series**. Strasbourg, France: [s.n.].

GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações**. 2^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GONZALEZ, M. I. et al. Separation of Xylene Isomers through Multiple Metal Site Interactions in Metal-Organic Frameworks. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 9, p. 3412–3422, 2018.

GUTSCHE, C. D. **Calixarenes - an introduction**. [s.l: s.n.]. v. 34

GUTSCHE, C. D. **Calixarenes An Introductio**. 2nd Editio ed. Tucson, USA: RCRPublishing, 2008b.

GUTSCHE, C. D.; BAUER, L. J. Calixarenes. 13. The Conformational Properties of

Calix[4]arenes, Calix[6]arenes, Calix[8]arenes, and Oxacalixarenes. **Journal American Chemical Society**, v. 107, n. 21, p. 6052–6059, 1985.

HALLWASS, F. **FORMAÇÃO DE AGREGADOS IÔNICOS DE SAIS DE SÓDIO NA PRESENÇA DE ÉTER 18-COROA-6**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, [s.d.].

HARRIS, D. M. G. R. **Encyclopedia of nuclear magnetic resonance**. first edit ed. [s.l.] Chichester; New York; John Wiley&sons, 1996.

HENSCHER, A.; SENKOVSKA, I.; KASKEL, S. Liquid-phase adsorption on metal-organic frameworks. **Adsorption**, v. 17, n. 1, p. 219–226, 2011.

HOLLER, F. JAMES; SKOOG, A. DOUGLAS; CROUCH, R. S. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOLLIS, D. P. Quantitative Analysis of Aspirin, Phenacetin, and Caffeine Mixtures by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 35, n. 11, p. 1682–1684, 1963.

HU, M. L.; MASOOMI, M. Y.; MORSALI, A. Template strategies with MOFs. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 387, p. 415–435, 2019.

JESSE L.C. ROWSELL; OMAR M. YAGHI. Metal-organic frameworks: a new class of porous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 73, n. 1–2, p. 3–14, 2004.

JUNGnickel, J. L.; FORBES, J. W. Quantitative Measurement of Hydrogen Types by Integrated Nuclear Magnetic Resonance Intensities. **Analytical Chemistry**, v. 35, n. 8, p. 938–942, 1963.

KARPIŃSKA, M.; DOMAŃSKA, U.; WLAZŁO, M. Separation of ethylbenzene/styrene systems using ionic liquids in ternary LLE. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 103, p. 423–431, 2016.

KEELER, J. **Understanding NMR spectroscopy**. Cambridge: WILEY, 2002.

KHAN, N. A.; HASAN, Z.; JHUNG, S. H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): a review. **Journal of hazardous materials**, v. 244–245, p. 444–56, 2013.

KIELING, A. G. **ADSORÇÃO DE BTEX - BENZENO, TOLUENO, ETILBENZENO E XILENO - EM CINZA DE CASCA DE ARROZ E CARVÃO ATIVADO**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2016.

KIM, B. et al. Adsorption of volatile organic compounds over MIL-125-NH₂. **Polyhedron**, v. 154, p. 343–349, 2018.

KUMAR, S.; CHAWLA, S.; ZOU, M. C. Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 88, n. 3–4, p. 129–158, 2017.

KUNSÁGI-MÁTÉ, S.; NAGY, G.; KOLLÁR, L. Host-guest interaction of calixarene molecules with neutral benzotrifluorides - Comparison of luminescence spectral data with results of model calculations relating to complex formation. **Analytica Chimica Acta**, v. 428, n. 2, p. 301–307, 2001.

LARS HEINKE, Z. G. E C. W. The surface barrier phenomeno at loading of metal-organic frameworks. **Nature Communications**, v. 5, p. 4562, 2014.

LEMLI, B. et al. The rate of host-guest complex formation of some calixarene derivatives towards neutral aromatic guests. **Supramolecular Chemistry**, v. 18, n. 3, p. 251–256, 2006.

LI, J. et al. A microbial fuel cell capable of converting gaseous toluene to electricity. **Biochemical Engineering Journal**, v. 75, p. 39–46, 2013.

LI, Z. Q. et al. Ultrasonic synthesis of the microporous metal-organic framework Cu₃(BTC)₂ at ambient temperature and pressure: An efficient and environmentally friendly method. **Materials Letters**, v. 63, n. 1, p. 78–80, 2009.

LIU, Y. et al. Assembly of seven supramolecular compounds with p-sulfonatocalix[6]arene. **Crystal Growth and Design**, v. 9, n. 12, p. 5311–5318,

2009.

LOPES, A. S. D. C. **MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DE CARVÃO ATIVADO COMERCIAL (CAG) PARA A APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE BENZENO E TOLUENO**. [s.l.] universidade federal do pará, 2012.

LUSI, M.; BARBOUR, L. J. Solid-vapor sorption of xylenes: Prioritized selectivity as a means of separating all three isomers using a single substrate. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 51, n. 16, p. 3928–3931, 2012.

MÄKELÄ, A. V.; KILPELÄINEN, I.; HEIKKINEN, S. Quantitative ¹³C NMR spectroscopy using refocused constant-time INEPT, Q-INEPT-CT. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 204, n. 1, p. 124–130, 2010.

MALZ, F. Quantitative NMR in the Solution State NMR. In: U. HOLZGRABE, I. WAWER, B. D. (Ed.). **Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis**. [s.l: s.n.]. p. 43–62.

MALZ, F.; JANCKE, H. Validation of quantitative NMR. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 38, n. 5 SPEC. ISS., p. 813–823, 2005.

MOLINS, M. A. et al. Solution Structure and Conformational Equilibria of a Symmetrical Calix[6]arene. Complete Sequential and Cyclostereospecific Assignment of the Low-Temperature NMR Spectra of a Cycloasymmetric Molecule. **Journal of Organic Chemistry**, v. 57, n. 25, p. 6924–6931, 1992.

MONTEIRO, A. F. DE F. **Síntese de Cu-MOF's via método eletroquímico: Caracterização e aplicação na adsorção de azul de metileno**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2018.

MOURA, C. P. DE. **ESTUDO DE REMOÇÃO DO BENZENO , TOLUENO , p-XILENO E o- XILENO ORGANOSÍLICA PERIÓDICA MESOPOROSA (PMO)**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2012.

NAVARRO AMADOR, R. et al. BTEX removal from aqueous solution with hydrophobic Zr metal organic frameworks. **Journal of Environmental Management**,

v. 214, p. 17–22, 2018.

NEGREA, P. et al. Studies regarding the Benzene , Toluene and o-Xylene Removal from Waste Water. **chem. bull**, v. 53, n. 67, p. 1–2, 2008.

NUZHDIN, A. L.; BUKHTIYAROVA, G. A. Liquid-phase separation of benzene from saturated aliphatics by adsorption on a copper benzene-1,3,5-tricarboxylate metal-organic framework. **Mendeleev Communications**, v. 25, n. 2, p. 153–154, 2015.

PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVIAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4^a ed. Canadá: Brooks / Cole, Thomson Learning, 2010.

PENG, J. et al. Selectively Trapping Ethane from Ethylene on Metal-Organic Framework MIL-53(Al)-FA. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 19, p. 8290–8295, 2019.

R. UNGARO, A. ARDUINI, A. CASNATI, O. ORI, A. P.; UGOZZOU, F. **COMPLEXATION OF IONS AND NEUTRAL MOLECULES BY FUNCTIONALIZED CALIXARENES**. Dordrecht, The Netherlands.: Kluwer academic publishers, 1994.

REN, J. et al. Structural defects in metal–organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 349, p. 169–197, 2017.

ROBIN, A. Y.; FROMM, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 250, n. 15–16, p. 2127–2157, 2006.

ROSTAMI, S. et al. Hydrogen adsorption in metal- organic frameworks (MOFs): Effects of adsorbent architecture. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 14, p. 7072–7080, 2018.

SAHA, D.; MIRANDO, N.; LEVCHENKO, A. Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived activated carbon: Equilibrium and kinetics study. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 372–378, 2018.

SAINI, V. K.; PIRES, J. Development of metal organic framework-199 immobilized zeolite foam for adsorption of common indoor VOCs. **journal of environmental sciences**, v. XX, p. 1–10, 2016.

SHOOLERY, J. N. Some quantitative applications of ^{13}C NMR spectroscopy. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**, v. 11, n. 2, p. 79–93, 1977.

SILVERSTEIN, ROBERT M. FRANCIS X. WEBSTER, D. J. K. **SPECTROMETRIC IDENTIFICATION OF ORGANIC COMPOUNDS** New York John Wiley & Sons, Inc, , 2005.

STAVROS G. POULOPOULOS; VASSILIS J. INGLEZAKIS. **Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications**. [s.l: s.n.].

STOTHERS, J. B. **Carbon-13 NMR Spectroscopy**. New York: ACADEMIC PRESS, 1972. v. 24

T.SAITO, T.YAMAJI, K.HAYAMIZU, M. Y. AND O. Y. **Spectral Database for Organic Compounds, SDBS**. Disponível em: <https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/cre_index.cgi>. Acesso em: 20 jun. 2007.

TIAN, F. et al. Thiophene adsorption onto metal-organic framework HKUST-1 in the presence of toluene and cyclohexene. **Fuel**, v. 158, n. May, p. 200–206, 2015.

TIAN, F. et al. Adsorption desulfurization of model gasoline by metal–organic framework Ni₃(BTC)₂. **Journal of Energy Chemistry**, v. 3, p. 8–14, 2019.

TOPOLOGIES, M. O. F.; STOCK, N.; BISWAS, S. Chem. Rev. 2012, 112, 933–969.pdf. p. 933–969, 2012.

U. HOLZGRABE. qNMR Spectroscopy In Drug Analysis - A General View. In: **Spectroscopy in Pharmaceutical Analysis**. [s.l: s.n.]. v. 65p. 908–913.

VAITSIS, C.; SOURKOUNI, G.; ARGIRUSIS, C. Metal Organic Frameworks (MOFs)

and ultrasound: A review. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 52, n. November, p. 106–119, 2019.

VELLINGIRI, K. et al. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1116–1126, 2017a.

VELLINGIRI, K. et al. Metal-organic frameworks for the adsorption of gaseous toluene under ambient temperature and pressure. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 1116–1126, 2017b.

VERMOORTELE, F. et al. P-xylene-selective metal-organic frameworks: A case of topology-directed selectivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n. 46, p. 18526–18529, 2011.

VIANA, R. S. et al. Structural and spectroscopic investigation of new luminescent hybrid materials based on calix[4]arene-tetracarboxylate and Ln³⁺ions (Ln = Gd, Tb or Eu). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 251, n. November 2016, p. 26–32, 2017.

VIDAL, N.; VOLZONE, C. Influence of Organobentonite Structure on Toluene Adsorption from Water Solution. v. 15, n. 6, p. 944–953, 2012.

VOGTLE, F.; WEBER, E. **Host Guest Complex Macrocycles**. [s.l: s.n.].

WANG, G. et al. Adsorption of benzene, cyclohexane and hexane on ordered mesoporous carbon. **JES**, p. 1–9, 2012.

WU, W. Q.; CHEN, H. Y.; SUN, D. Y. The morphologies of Lennard-Jones liquid encapsulated by carbon nanotubes. **Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics**, v. 377, n. 3–4, p. 334–337, 2013.

XIE, L. H. et al. Crystallographic studies into the role of exposed rare earth metal ion for guest sorption. **CrystEngComm**, v. 13, n. 19, p. 5849–5857, 2011.

XUAN, W. C. Z. Y. L. Y. C. Mesoporous metal-organic framework materials.

Chemical Society Reviews, v. 41, p. 1677–1695, 2012.

XUAN, W. et al. Mesoporous metal-organic framework materials. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1677–1695, 2012.

YANG, K. et al. Adsorption of volatile organic compounds by metal – organic frameworks MIL-101 : Influence of molecular size and shape. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 124–131, 2011.

YANG, K. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 4, p. 713–718, 2013a.

YANG, K. et al. Journal of Environmental Chemical Engineering Adsorption of volatile organic compounds by metal-organic frameworks MOF-177. **Biochemical Pharmacology**, v. 1, n. 4, p. 713–718, 2013b.

YANG, X.; YUE, X. Adsorption and structure of Lennard-Jones model fluid in slit-like amorphous silica nanopores. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 301, n. 1–3, p. 166–173, 2007.

YANG, Y.; BAI, P.; GUO, X. Separation of Xylene Isomers: A Review of Recent Advances in Materials. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 50, 2017.

YU, L. et al. Efficient thiophene capture with a hydrophobic Cu-BTC-(n)Br adsorbent in the presence of moisture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, n. March, p. 7–13, 2018.

Z.L. Z. ZHAO, X. LI, S. HUANG, Q. X. Adsorption and diffusion of benzene on chromium-based metal organic framework MIL-101 synthesized by microwave irradiation. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 50, p. 2254–2261, 2011.

ZHANG, Q.; CUI, Y.; QIAN, G. Goal-directed design of metal – organic frameworks for liquid-phase adsorption and separation. **Coordination Chemistry Reviews**, v. XXX, p. XXX–XXX, 2017.

ZHAO, Z. et al. Competitive adsorption and selectivity of benzene and water vapor on the microporous metal organic frameworks (HKUST-1). **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, v. 259, p. 79–89, 2015.

ZHOU, H.-C. J.; KITAGAWA, S. Metal-organic frameworks (MOFs). **Chemical Society reviews**, v. 43, n. 16, p. 5415–8, 2014.

ANEXO A – MEDIDAS DE TEMPO DE RELAXAÇÃO

Medidas de T_1 para mistura de compostos orgânicos voláteis

Tabela 1 – anexo I Valores de T_1 (s) medidos para grupos metila dos corantes

Composto	T_1 (s)
alaranjado de metila	1,2
azul de metileno	2,3

Tabela 2 – anexo I Valores de T_1 (s) medidos para dibenzotiofeno, benzeno, tolueno, ciclohexano, n-hexano e pentano

Composto	T_1 (s)
dibenzotiofeno	3,4
benzeno	2,5
tolueno	2,0
ciclohexano	1,4
n-hexano	1,7
pentano	2,1

Tabela III – anexo I Valores de T_1 (s) medidos para ibuprofeno

Composto	T_1 (s)
ibuprofeno	9,8

ANEXO B – POLARIDADE DE SUPERFÍCIE

Zn-calix-TAA

Tabela 01 do anexo II: Dados de RMN para quantificação de DMF e n-hexano adsorvidos em Zn-

Molécula	Número de núcleo	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	74,1	3,87	0,814	21,0
hexano	2	107,9	80,7	2,28	0,636	27,9

calix-TAA.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 02 do anexo I: Dados de RMN para quantificação de DMF e n-hexano adsorvidos em Zn-calix-TAA-bpy

Molécula	Número de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	82,8	3,87	0,407	10,5
hexano	2	107,9	71,6	2,28	0,849	37,2

Zn_MOF_US

Tabela 03 do anexo II: Dados de RMN para quantificação de DMF e n-hexano adsorvidos em Zn_MOF_US

Molécula	Número de núcleos (N)	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade de adsorção	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	85,6	3,87	0,276	7,1
Hexano	2	107,9	68,0	2,28	0,934	41,0

Zn_MOF_TA

Tabela 04 do anexo II: Dados de RMN para quantificação de DMF e n-hexano adsorvidos em Zn_MOF_TA

Molécula	Número de núcleo(N)	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade de adsorção	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	87,4	3,87	0,192	5,0
Hexano	2	107,9	73,7	2,28	0,800	35,1

(Fe₃O₄)(GdEuBTC)

Tabela 05 do anexo II: Dados de ¹³C qNMR para a quantificação de DMF e n-hexano para a estimativa de polaridade da superfície

Molécula	Número de núcleo	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol)_	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	82,52	3,87	0,420	10,9
n-hexano	2	107,9	96,66	2,28	0,263	11,5

Zn_MOF_EQ

Tabela 06 do anexo II: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de DMF e n-hexano para a estimativa de polaridade da superfície.

Molécula	Número de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade de adsorção	% de adsorção
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00
DMF	1	91,5	88,2	3,87	0,154	4,0
hexano	2	107,9	76,4	2,28	0,737	32,3

ANEXO C - ESPECTROS 2D: ROESY

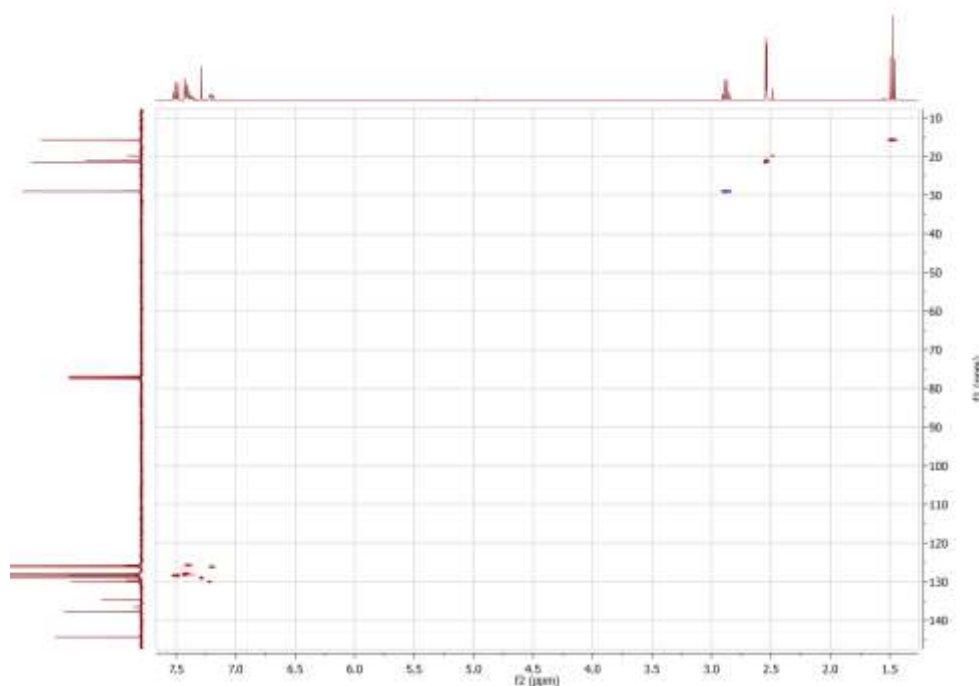


Figura 1 do anexo III Espectro de xilol RMN ^1H - ^{13}C HSQC (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 1.5-7.5; RMN de ^{13}C δ ppm: 10-140).

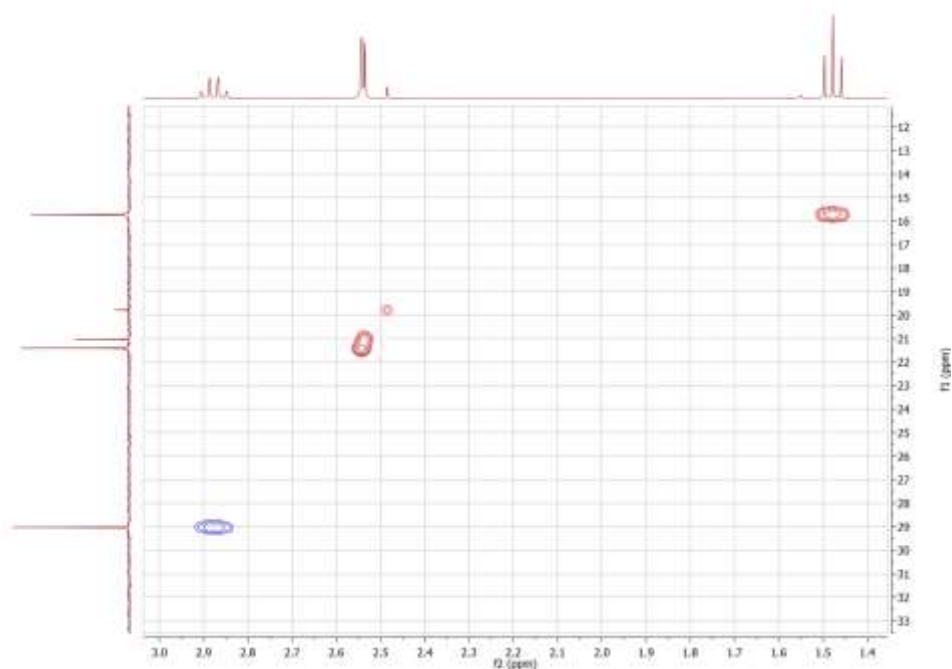


Figura 2 – anexo III - Expansão do espectro de xilol de RMN ^1H - ^{13}C HSQC, região dos grupos metilênicos (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 1.4-3.0; RMN de ^{13}C δ ppm: 12-33).

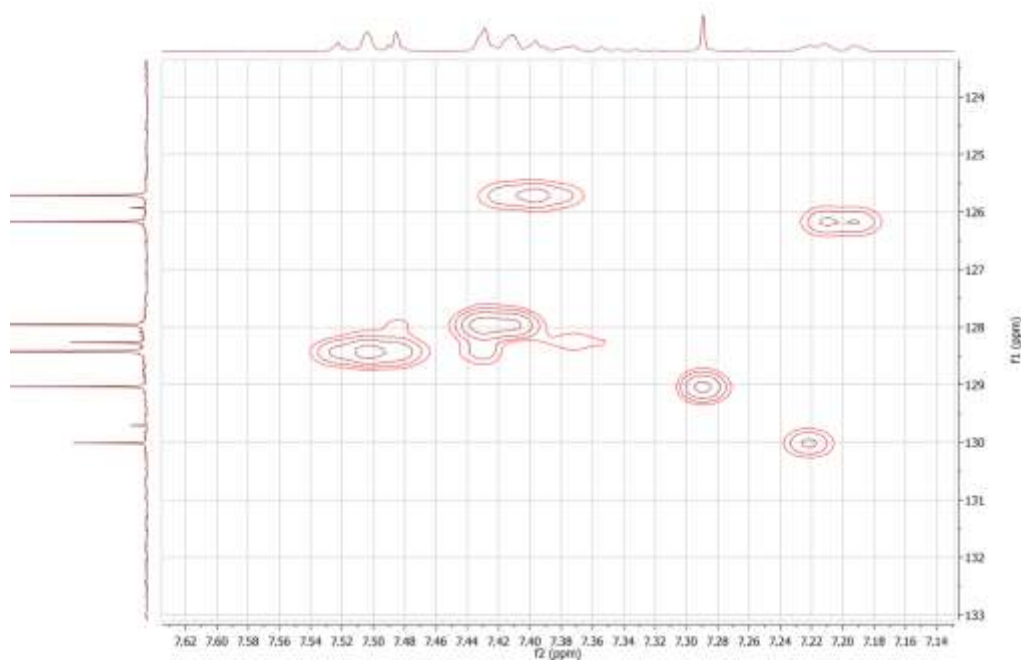


Figura 3 – anexo III - Expansão do espectro de xilol de RMN ^1H - ^{13}C HSQC, região aromática (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 7.14-7.62; RMN de ^{13}C δ ppm: 124-133).

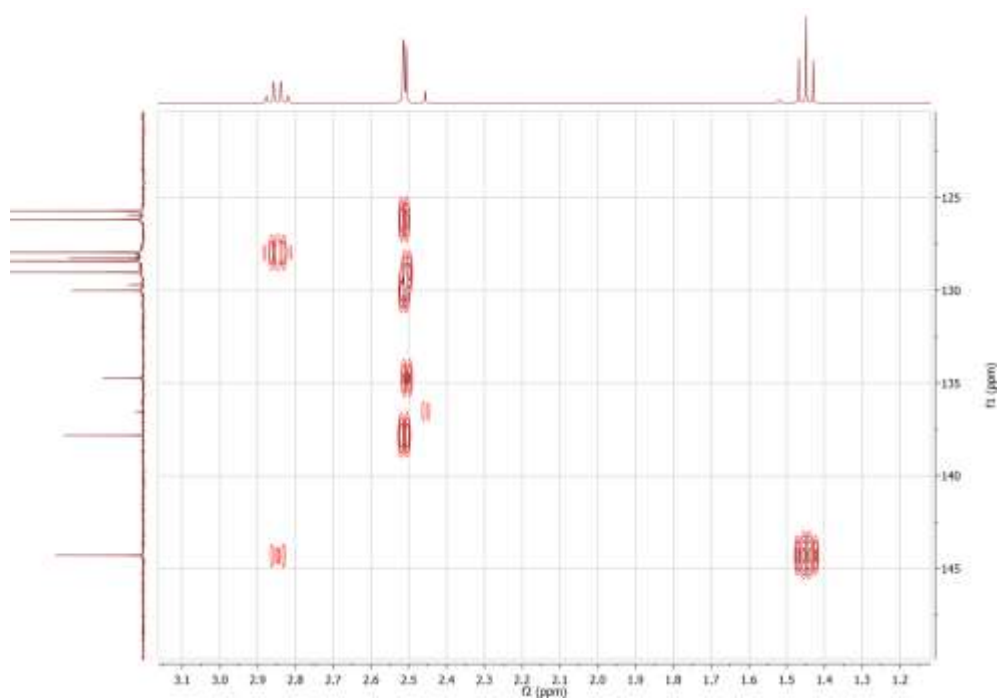


Figura 4 – anexo III – Espectro de xilol de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 1.5-7.5; RMN de ^{13}C δ ppm: 10-140).

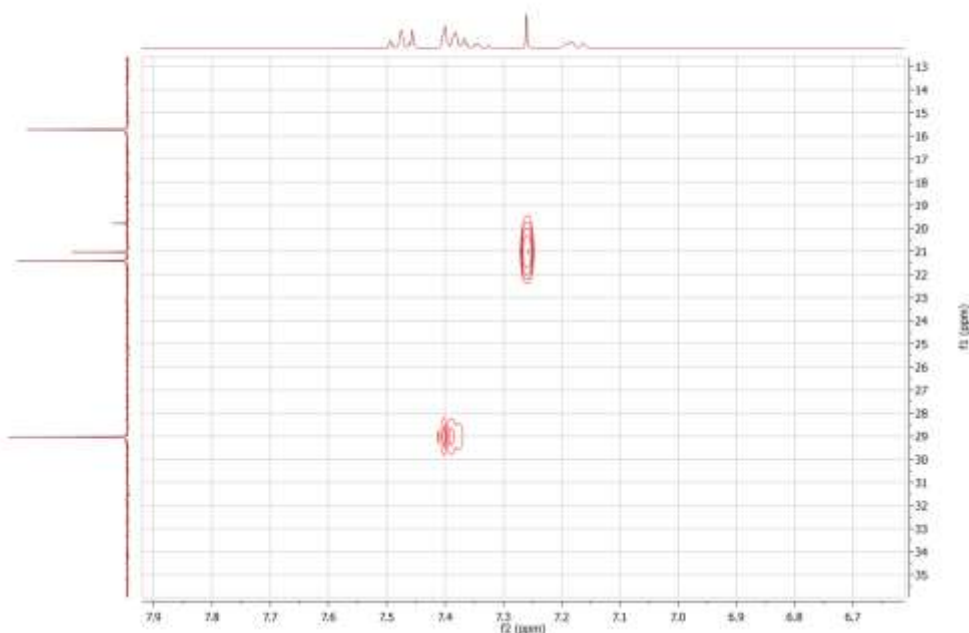


Figura 5 – anexo III -Expansão do espectro de xilol de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 1.2-3.1; RMN de ^{13}C δ ppm: 120-150).

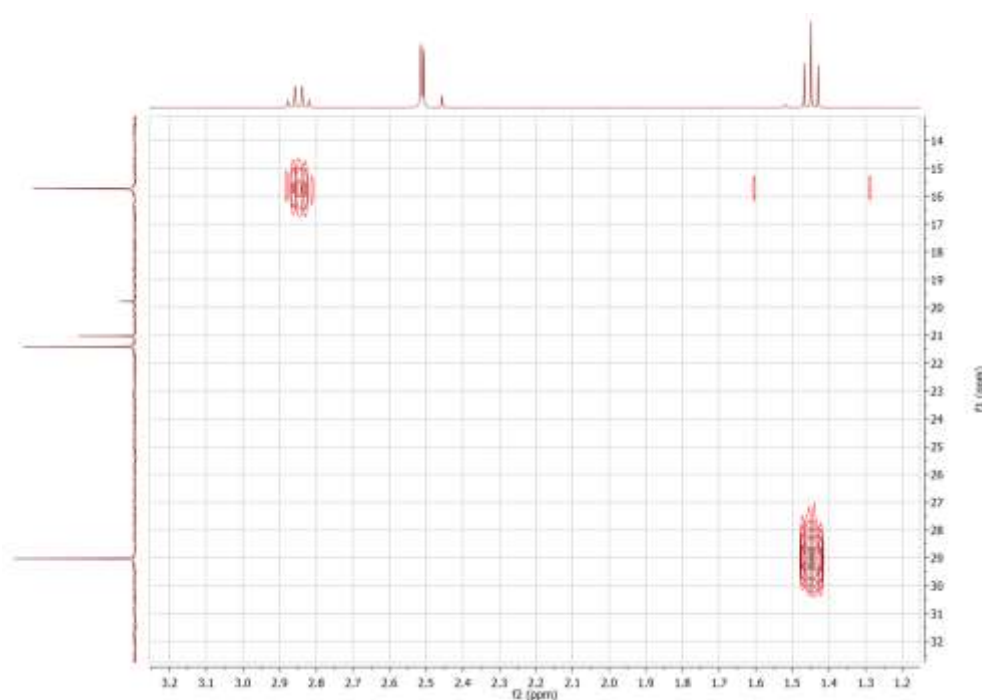


Figura 6 – anexo III - Expansão do espectro de xilol de RMN ^1H - ^{13}C HMBC (CDCl_3 , RMN de ^1H δ ppm: 6.7-7.9; RMN de ^{13}C δ ppm: 13-35).

ANEXO D – CÁLCULOS PARA QUANTIFICAÇÃO

Tabela I – anexo IV Propriedades físico-químicas das moléculas de BTEX

Composto	Densidade (g.mL^{-1}) ^a	Massa molar (g.mol^{-1}) ^a	X ^b	Y ^b	Z ^b
etilbenzeno	0,870	106,16	6,625	5,285	9,361
o-xileno	0,880	106,16	7,269	3,834	7,826
m-xileno	0,860	106,16	8,994	3,949	7,315
p-xileno	0,860	106,16	6,618	3,810	9,146
tolueno	0,865	92,15	6,625	4,012	8,252
benzeno	0,879	78,12	6,628	3,277	7,337

^a Dados retirado da ref. (SAHA; MIRANDO; LEVCHENKO, 2018); ^b X, Y, e Z são comprimento molecular, largura e espessura ($\text{\AA}$), respectivamente, dados retirados da ref. (ZHANG et al., 2017).

1. Cálculos da quantificação do xilol

A partir das integrais apresentadas no espectro de ^{13}C podemos calcular as percentagens dos componentes de xilol:

Tabela 2 – anexo – IV Valores das integrais para os sinais referidos a quantificação

Componente	Área de integração
etilbenzeno	100,0
<i>o</i> -xileno	7,6* (3,8)
<i>m</i> -xileno	49,6* (24,8)
<i>p</i> -xileno	24,0* (12,0)
	Σ 140,6 (100%)

*integração referentes a dois sinais de CH_3 , para cálculos de quantificação é necessário dividir o valor por 2.

a) etilbenzeno

$$140,6 \text{ ----- } 100\%$$

$$100,0 \text{ ----- } x$$

$$X = 71,1 \% \text{ de etilbenzeno}$$

b) *o*-xileno: 7,6 %

c) *m*-xileno: 49,6 %

d) *p*-xileno: 24,0 %

Após os cálculos das porcentagens foi possível determinar a quantidade em mL de cada um a partir de 5 mL iniciais e logo em seguida as quantidades em mg e mmol de cada um.

a) etilbenzeno

$$0,5 \text{ mL} \text{ ----- } 100\%$$

$$X \text{ ----- } 71 \%$$

$$X = 0,355 \text{ mL}$$

Calculo da massa a partir das densidades apresentados na tabela 1

$$0,870 \text{ g} \text{ ----- } 1 \text{ mL}$$

$$X \text{ g} \text{ ----- } 0,355 \text{ mL}$$

$$X = 0,3078 \text{ g ou } 307,8 \text{ mg}$$

$$mmol = m_{mg} / MM = 307,8 / 106,16 = 2,90 \text{ mmol de etilbenzeno}$$

b) o-xileno: 11,8 mg / 0,11 mmol

c) m-xileno: 76,6 / 0,72 mmol

d) p-xileno: 36,8 / 0,35 mmol

Exemplo de cálculos das quantificações de adsorções baseados na equação 5

As quantidades iniciais em mmol foram calculadas a partir da densidade de cada componente (Tabela 1 do anexo III). O volume utilizado foi de 0,5 mL para cada componente (0,5 mL de xilol; 0,5 mL de tolueno; 0,5 mL de benzeno) em sistemas não equivalentes e de 0,2 mL para sistemas equivalentes.

1. Adsorção utilizando etilbenzeno como referência

Sistema A: adsorção de xilol em Zn-Calix-TAA

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{\Delta I_x}{I_y} \frac{N_y}{N_x} n_y$$

ΔI_x ; diferença das integrais de antes e depois do composto a ser quantificado

I_y ; integração da referência (etilbenzeno)

N_y ; número de núcleos de carbono da referência

N_x ; número de núcleos de carbono a ser quantificado

n_y ; número de mmol da referência

Tabela 3 – anexo IV Valores das quantidades iniciais (mmol) dos componentes de xilol

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)
EB	1	100,0	100,0	2,90
<i>o</i> X	2	7,6	7,2	0,11
<i>m</i> X	2	49,6	35,8	0,72
<i>p</i> X	2	24,0	13,7	0,35

a) *o*-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{0,4}{100} \frac{1}{2} 2,90$$

$$n_{\text{adsorvido}} = 0,006$$

0,11 mmol inicial ----- 100%

0,006 mmol adsorvido ----- x %

x- 5,5 %

0,006 mmol adsorvido ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 0,20 mmol / gMOF

b) *m*-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{13,8}{100} \frac{1}{2} 2,90 = 0,200 \text{ mmol}$$

0,72 mmol inicial ----- 100%

0,200 mmol adsorvido ----- x %

x- 27,8 %

0,200 mmol adsorvido ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 6,70 mmol / gMOF

BTEX	Nº de núcleo	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidades iniciais (mmol)
------	--------------	------------------------------	--------------------------	-----------------------------

c) *p*-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{10,31}{100} \cdot 2,90 = 0,149 \text{ mmol}$$

0,35 mmol inicial ----- 100%

0,149 mmol adsorvido ----- x %

x- 42,6 %

0,149 mmol adsorvido ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 4,97 mmol / gMOF

1. Adsorção utilizando 1,4 -dioxano como referência

sistema A: Xilol em Zn-calix-TAA-bpy

1,4 dio	4	100,0	100,0	1,17
EB	1	89,9	65,3	2,90
oX	2	8,0	7,5	0,11
mX	2	65,7	53,5	0,72
pX	2	26,9	20,2	0,35

a) etilbenzeno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{24,64}{1001} \cdot 1,17 = 1,151 \text{ mmol}$$

2,90 mmol inicial ----- 100%

1,151 mmol adsorvido ----- x %

x- 39,7 %

1,151 mmol adsorvio ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 38,30 mmol / gMOF

b) o-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{0,54}{1002} \cdot 1,17 = 0,012 \text{ mmol}$$

0,11 mmol inicial ----- 100%

0,012 mmol adsorvido ----- x %

x- 0,9 %

0,012 mmol inicial ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 0,40 mmol / gMOF

c) *m*-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{12,24}{100} \cdot 1,17 = 0,285 \text{ mmol}$$

2,90 mmol inicial ----- 100%

0,285 mmol adsorvido ----- x %

x- 39,6 %

0,285 mmol inicial ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 9,50 mmol / gMOF

d) *p*-xileno:

$$n_{\text{adsorvido}} = \frac{12,24}{100} \frac{1,17}{2} = 0,285 \text{ mmol}$$

0,35 mmol inicial ----- 100%

0,157 mmol adsorvido ----- x %

x- 44,9 %

0,157 mmol adsorvido ----- 30 mg de MOF

X mmol adsorvido ----- 1000 mg de MOF

X = 5,23 mmol / gMOF

ANEXO E - ESPECTROS E TABELAS DAS MEDIDAS QUANTITATIVAS DE RMN

¹³C

Sistemas não equivalentes

Sistema A: xilol

Zn-calix

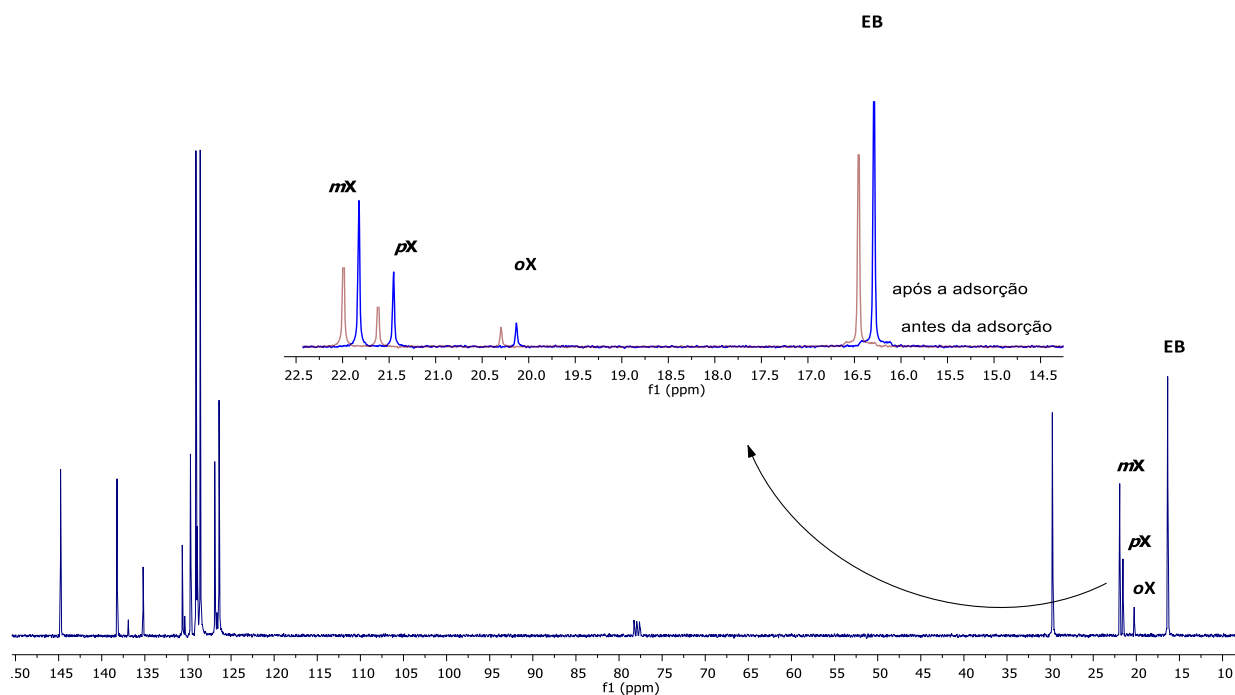


Figura 01 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do xilol (sistema A) antes do processo de adsorção em Zn-calix-TAA; e ampliação da região entre 16 e 22 ppm (antes da adsorção - azul e após adsorção - marrom) usada para a quantificação (100 MHz, CDCl_3).

Zn-calix-TAA

Tabela 01 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol adsorvidos em Zn-calix-TAA (sistema A)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	7,6	7,2	0,11	0,006	5,5	0,20
mX	2	49,6	35,8	0,72	0,200	27,8	6,67

pX	2	24,0	13,7	0,35	0,149	42,6	4,97
----	---	------	------	------	-------	------	------

Etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 02 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol adsorvidos em Zn-calix-TAA-bpy (sistema A)

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Calix-TAA

Tabela 03 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol em Calix-TAA (sistema A)

BTEX	Nº de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
BTEX	Nº de núcleos	(I_{x1})	(I_{x2})	(mmol)	(mmol/30mg)	% de adsorção	(mmol/g)
1,4 EB	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
oXEB	1	7,89,9	7,65,3	0,12,90	0,00151	6,49,7	0,28,36
oX	2	8,0	7,5	0,11	0,012	10,9	0,40
mX	2	51,9	50,0	0,72	0,03	4,2	1,00
mX	2	65,7	53,5	0,72	0,285	39,6	9,50
pX	2	25,26,9	24,80,2	0,36,35	0,01157	2,64,9	0,33,23

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$

Zn_MOFs

Zn_MOF_US

Tabela 04 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	7,6	5,8	0,11	0,026	23,6	0,87
mX	2	49,6	38,9	0,72	0,155	21,5	5,17
pX	2	24,0	18,8	0,35	0,075	21,4	2,50

adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema A)

*etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.***Zn_MOF-TA**Tabela 05 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema A)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvidas (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	7,6	6,3	0,11	0,018	17,3	0,60
mX	2	49,6	46,6	0,72	0,043	6,0	1,43
pX	2	24,0	22,0	0,35	0,029	8,3	0,96

*etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.***Sistema B: xilol e tolueno****Zn-calix**

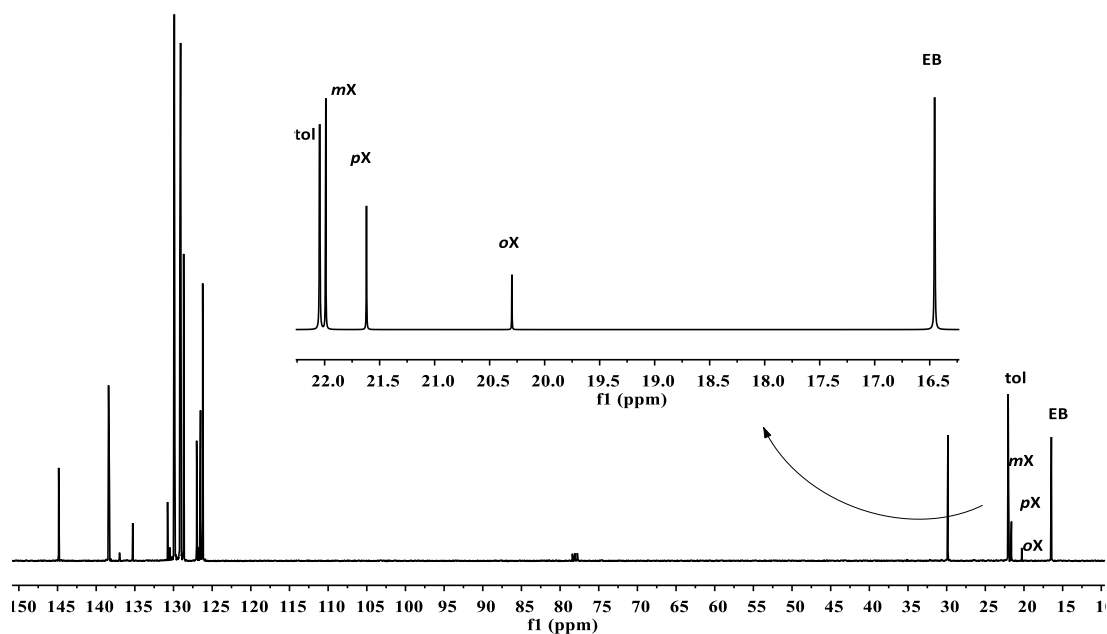


Figura 02 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema B após adsorção em Zn-calix-TAA e a expansão da região entre 16 e 22 ppm usada para quantificação (100 MHz, CDCl_3)

Zn-calix-TAA

Tabela 06 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-calix-TAA (sistema B).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,000	0,0	0,00
oX	2	6,3	6,0	0,11	0,004	3,6	0,13
mX	2	37,5	34,5	0,72	0,044	6,1	1,47
pX	2	25,7	22,3	0,35	0,049	14,0	1,63
Tol	1	190,2	95,4	4,70	0,400	8,5	13,33

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 07 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos

BTE X	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4 – dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
EB	1	93,0	73,0	2,90	0,936	32,3	31,20
oX	2	8,0	7,6	0,11	0,01	9,1	0,33
mX	2	65,7	57,5	0,72	0,192	26,7	6,40
pX	2	26,9	19,0	0,35	0,185	52,9	6,17
Tol	1	180,50	163,0	4,70	0,819	17,4	27,3

componentes de xilol e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-calix-TAA-bpy (sistema B).

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Calix-TAA

Tabela 08 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol e tolueno (tol) adsorvidos em Calix-TAA (sistema B)

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,0	0,00
oX	2	8,2	7,7	0,11	0,007	6,4	0,23
mX	2	44,1	42,1	0,72	0,030	4,2	1,00
pX	2	21,9	20,3	0,35	0,020	5,7	0,67
tol	1	110,5	107,1	4,70	0,100	2,1	3,33

Zn_MOFS

Zn_MOF_US

Tabela 09 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema B)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	6,3	6,1	0,11	0,003	2,7	0,10
mX	2	37,5	33,9	0,72	0,052	7,2	1,73
pX	2	25,7	22,2	0,35	0,050	14,3	1,67
tol	1	190,2	94,31	4,70	2,780	59,1	92,66

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOF_TA

Tabela 10 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema B)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	7,6	7,4	0,11	0,003	2,7	0,10
mX	2	49,6	46,4	0,72	0,046	6,4	1,53
pX	2	24,0	22,0	0,35	0,029	8,3	0,97
Tol	1	190,50	154,3	4,70	1,049	22,3	34,70

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Óxidos de zinco

Tabela 11 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação da mistura de xilol e tolueno (tol) adsorvidos em ZnO_US (sistema B) em vermelho dados para a quantificação em ZnO_TA.

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0(100,0)	2,90	0,000(0,000)	0,0(0,0)	0,00(0,00)
oX	2	7,6	6,9(7,4)	0,11	0,010(0,003)	9,1(2,7)	0,33(0,10)
mX	2	49,6	44,2(37,7)	0,72	0,078(0,173)	10,8(24,0)	2,60(5,77)
pX	2	24,0	20,9(20,6)	0,35	0,045(0,049)	12,9(14,0)	1,50(1,63)
Tol	1	190,50	167,2(186,8)	4,70	0,676(0,107)	14,4(2,3)	22,53(3,57)

Etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Sistema C: xilol e benzeno

Os componentes do xilol e tolueno podem ser corretamente quantificados com base nos valores das integrais do grupo CH_3 na região entre 16-22 ppm. Contudo, benzeno não possui grupos metila e sinal nessa região. As integrais dos carbonos aromáticos foram usadas neste caso. Como mostra a figura 28, os sinais correspondentes aos carbonos aromáticos do benzeno, tolueno e componentes de xilol são parcialmente sobrepostos no espectro de RMN ^{13}C na região entre 128-130 ppm. A deconvolução dos sinais sobrepostos (ver inserção na Figura 03 do anexo V) permite atribuir corretamente os valores das integrais do benzeno. O valor da integração do benzeno foi dividido por seis, por que todos os seus carbonos aromáticos possuem o mesmo deslocamento químico ($N=6$). Para todos os sistemas com a molécula de benzeno foi aplicado o protocolo de deconvolução.

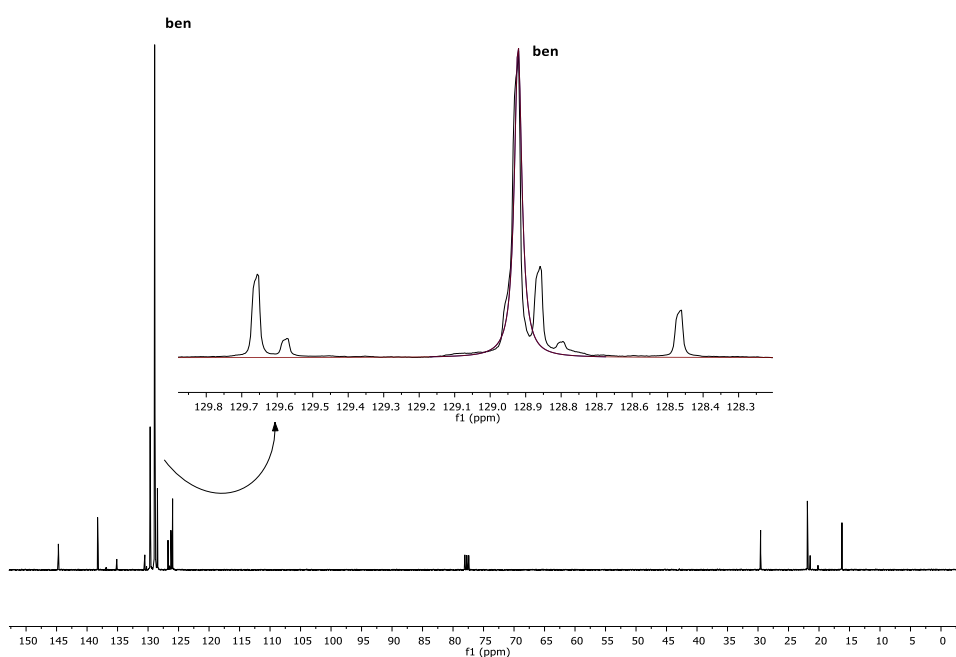


Figura 03 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema C. O espectro inserido apresenta parte dos sinais de carbono aromáticos sobrepostos ($\delta = 128,9$ ppm) e os de deconvolução (100 MHz, CDCl_3).

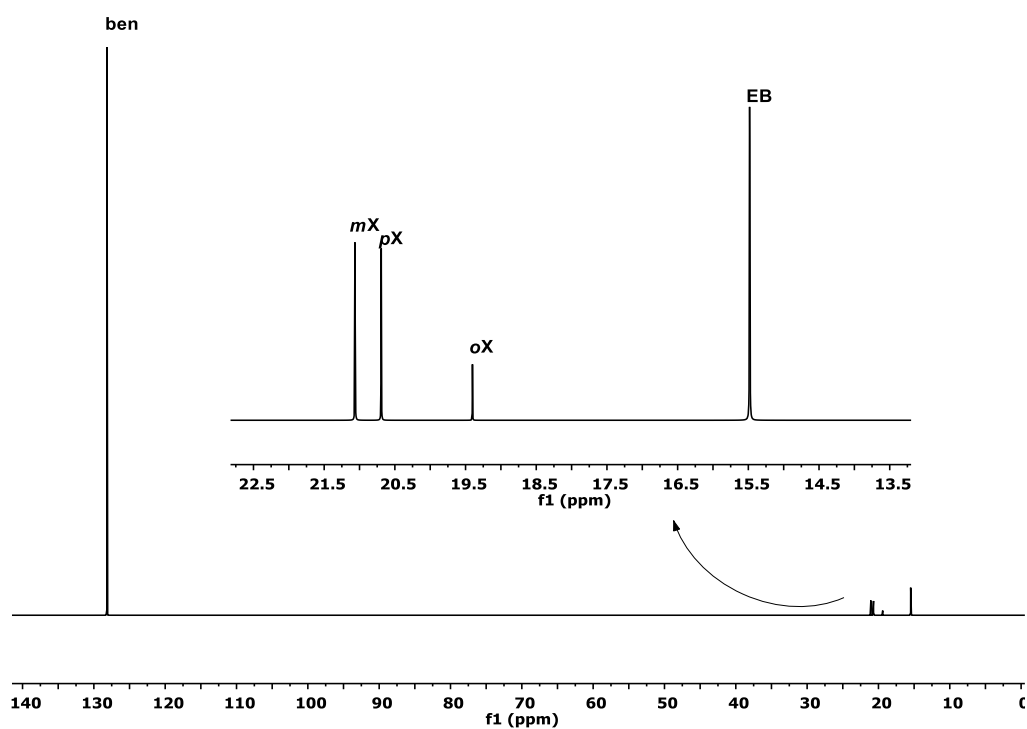


Figura 04 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema C após o processo de adsorção em Zn-calix-TAA; a região entre 16 e 22 ppm foi usada para quantificação dos componentes de xilol e o sinal em 128,9 ppm para quantificação de benzeno (100 MHz, CDCl_3).

Zn-calix

Zn-calix-TAA

Tabela 12 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Zn-calix-TAA (sistema C)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,0	0,00
oX	2	8,0	8,0	0,11	0,000	0,0	0,00
mX	2	42,2	39,0	0,72	0,046	6,4	1,53
pX	2	31,7	28,1	0,35	0,052	14,9	1,73
ben	1	1417,5	1180,3	5,63	1,15	20,4	38,33

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 13 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Zn-calix-TAA-bpy (sistema C)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
EB	1	93,0	82,0	2,90	0,515	17,8	17,17
oX	2	8,0	7,8	0,11	0,005	4,5	0,17

<i>mX</i>	2	65,7	58,9	0,72	0,159	22,1	5,30
<i>pX</i>	2	26,9	21,0	0,35	0,138	39,4	4,60
Ben	6	1250,5	953,9	5,63	2,313	41,1	77,1

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Calix-TAA

Tabela 14 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Calix-TAA (sistema C)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,0	0,00
<i>oX</i>	2	8,0	7,85	0,11	0,001	0,9	0,03
<i>mX</i>	2	42,2	41,3	0,72	0,011	1,5	0,37
<i>pX</i>	2	31,7	31,6	0,35	0,001	0,3	0,03
ben	1	924,6	849,9	5,63	0,365	6,5	12,2

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOFs

Zn_MOF_US

Tabela 15 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes de xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema C)

BTE X	Nº de núcle o (N)	Integraçã o antes da adsorção (I _{x1})	Integraçã o após adsorção (I _{x2})	Quantidad e inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorçã o	Quantidad e adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	8,0	7,5	0,11	0,007	6,6	0,23
mX	2	42,2	35,5	0,72	0,097	13,5	3,23
pX	2	31,7	26,8	0,35	0,071	20,3	2,37
ben	6	1417,5	673,7	5,63	3,590	63,8	119,7

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOF_TA

Tabela 16 do anexo V: Dados de qRMN ¹³C para a quantificação dos componentes de xilol e benzeno (ben) adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema C)

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	8,0	7,7	0,11	0,004	3,6	0,13
mX	2	42,2	38,1	0,72	0,059	8,2	1,96
pX	2	31,7	28,9	0,35	0,040	11,6	1,33
Ben	6	1417,5	870,7	5,63	2,640	46,7	88,0

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Sistema D: xilol, benzeno e tolueno

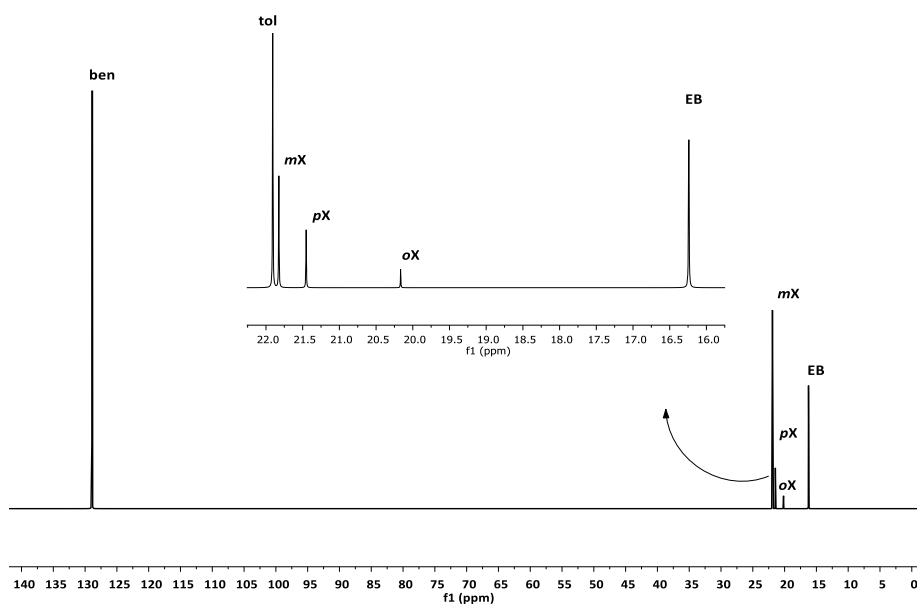


Figura 05 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema D após o processo de adsorção em Zn-calix-TAA; a região entre 16 e 22 ppm foi utilizada para quantificação dos componentes de xilol, tolueno e benzeno, o sinal em 128,9 ppm para quantificação de benzeno (100 MHz, CDCl_3).

Zn-calix

Zn-calix-TAA

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	6,9	6,7	0,11	0,003	2,7	0,10
mX	2	49,9	48,0	0,72	0,030	4,2	1,00
pX	2	25,4	23,9	0,35	0,020	5,7	0,67

tol	1	115,9	101,5	4,70	0,418	8,9	13,93
ben	6	1153,8	1059,1	5,63	0,458	8,1	15,27

Tabela 17 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-calix-TAA (sistema D).

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 18 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-calix-TAA-bpy (sistema D).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,00	0,00	0,00
EB	1	93,0	89,0	2,90	0,187	6,4	6,23
oX	2	8,0	7,8	0,11	0,005	4,5	0,17
mX	2	65,7	62,8	0,72	0,068	9,4	2,27
pX	2	26,9	24,3	0,35	0,061	17,4	2,03
tol	1	107,9	100,8	4,70	0,332	7,1	11,1
ben	6	1010,8	825,9	5,63	1,442	25,6	48,07

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Calix-TAA

Tabela 19 do anexo V: dados de ^{13}C qRMN de ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Calix-TAA (sistema D).

BTE X	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
-------	-------------------	---	---------------------------------------	---------------------------	----------------------------------	---------------	-------------------------------

EB	1	100,0	100,0	2,90	0,000	0,00	0,00
oX	2	3,7	3,5	0,11	0,003	2,7	0,10
mX	2	51,7	51,0	0,72	0,010	1,4	0,03
pX	2	26,8	26,2	0,35	0,009	2,6	0,30
tol	1	117,8	115,0	4,70	0,082	1,7	2,73
ben	6	1289,3	1250,8	5,63	0,186	3,3	6,2

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOFS

Zn_MOF_US

Tabela 20 do anexo V: Dados de qRMN ^{13}C para a quantificação dos componentes do xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema D).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,00	0,00	0,00
oX	2	8,0	7,5	0,11	0,007	6,3	0,23
mX	2	49,9	42,6	0,72	0,105	14,6	3,50
pX	2	25,4	21,4	0,35	0,058	14,6	1,93
tol	1	115,9	100,0	4,70	0,461	9,8	15,36
ben	6	1153,8	723,4	5,63	2,080	36,9	69,33

etilbenzeno foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOF_TA

Tabela 21 do anexo V: Dados de ^{13}C qNMR para a quantificação dos componentes do xilol, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema D).

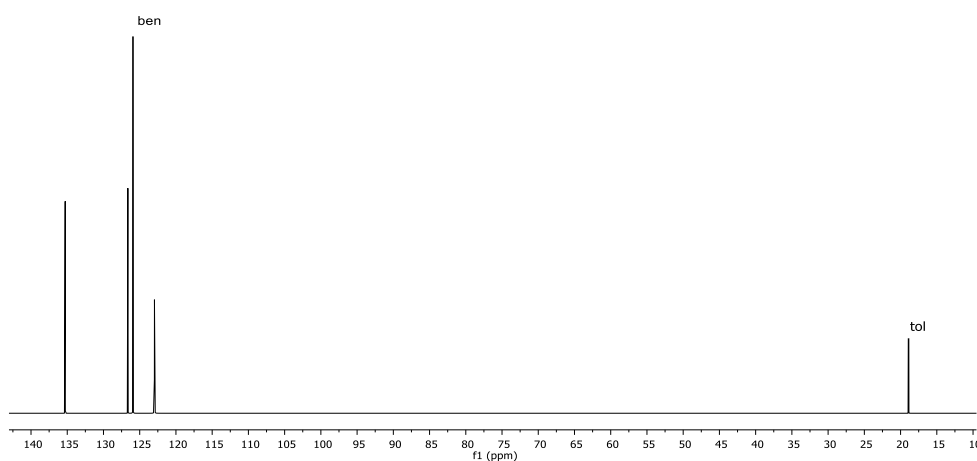
BTE X	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade e adsorvida (mmol/g)
EB	1	100,0	100,00	2,90	0,00	0,00	0,00
oX	2	8,0	8,0	0,11	0,00	0,00	0,00
mX	2	49,9	44,5	0,72	0,078	10,8	2,60
pX	2	25,4	22,0	0,35	0,049	14,0	1,63
Tol	1	115,9	109,5	4,70	0,186	4,0	6,20
Ben	6	1153,8	779,0	5,63	1,81	32,2	60,33

etilbenzeno foi usado como referência para o qual I_y = 100

Sistemas equivalentes

Sistema E: tolueno e benzeno

Figura 06 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema E após adsorção em Zn-calix-TAA (100 MHz, CDCl_3).



Zn-calix

Zn-calix-TAA

Tabela 22 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-Calix-TAA (sistema E).

BTEX	Nº de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida
	(N)	(I _{x1})	(I _{x2})				(mmol/g)
1,4-Dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
tol	1	37,47	21,38	2,82	0,753	26,7	25,10
ben	6	446,90	165,18	3,38	2,197	65,4	73,23

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 23 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn-Calix-TAA-bpy (sistema E).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-Dio	4	100	100	1,17	0,000	0,00	0,00
Tol	1	37,47	16,70	2,82	0,972	34,5	32,40
Ben	6	446,90	51,90	3,38	3,081	91,2	102,70

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOFs

Zn_MOF_US

Tabela 24 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema E).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-Dio	4	100	100	1,18	0,00	0,00	0,00
tol	1	47,3	27,9	2,82	0,915	32,5	30,47
ben	6	439,0	124,78	3,36	2,47	73,5	82,37

adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema E).

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOF_TA

Tabela 25 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de o, m, p-xilenos, etilbenzeno,

BTEX	Nº de núcleos	Integração antes da adsorção	Integração após adsorção	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
	(N)	(I _{x1})	(I _{x2})				
1,4-Dio	4	100	100	1,17	0,000	0,00	0,00
Tol	1	37,47	23,93	2,82	0,634	27,8	21,13
Ben	6	446,90	151,21	3,38	2,306	68,2	76,87

benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema E).

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Sistema F: xilenos, etilbenzeno, tolueno e

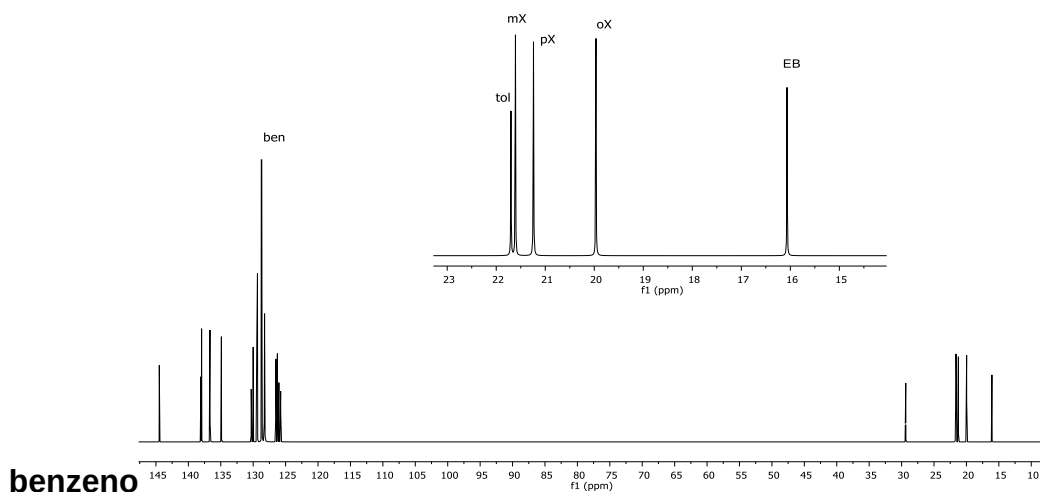


Figura 07 do anexo V: Espectro de qRMN de ^{13}C do sistema F após adsorção em Zn-calix-TAA e a expansão de 16 a 22 ppm (100 MHz, CDCl_3).

Zn-calix

Zn-calix-TAA

Tabela 26 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de o, m, p-xileno, etilbenzeno, benzeno e adsorvidos em Zn-Calix-TAA (sistema F).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,0	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
EB	1	27,9	19,25	1,63	0,405	24,7	13,50
oX	2	36,27	13,20	1,65	0,540	32,5	18,00
mX	2	35,63	12,30	1,63	0,546	33,7	18,20
pX	2	37,87	13,00	1,62	0,582	35,9	19,40
tol	1	28,90	19,90	1,88	0,421	22,4	14,03
ben	6	200,6	78,26	2,24	1,385	61,6	46,17

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn-calix-TAA-bpy

Tabela 27 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de o, m, p-xileno, etilbenzeno, benzeno e adsorvidos em Zn-Calix-TAA-bpy (sistema F).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,00	100,0	1,17	0,000	0,00	0,00
EB	1	27,9	15,3	1,64	0,589	36,0	19,67
oX	2	36,27	20,1	1,66	0,378	22,8	12,63
mX	2	35,63	16,2	1,62	0,454	28,1	15,17
pX	2	37,87	18,6	1,62	0,450	27,8	15,03
Tol	1	28,90	21,3	1,88	0,355	18,9	11,87

Ben	6	200,6	23,5	2,25	1,384	59,5	46,13
-----	---	-------	------	------	-------	------	-------

1,4-dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOFs

Zn_MOF_US

Tabela 28 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de o, m, p-xilenos, etilbenzeno, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_US (sistema F).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I_{x1})	Integração após adsorção (I_{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,00	100,00	1,18	0,00	0,00	0,00
EB	1	27,9	27,9	1,64	0,00	0,00	0,00
oX	2	36,27	24,21	1,66	0,285	17,2	9,50
mX	2	35,63	23,76	1,62	0,280	17,3	9,33
pX	2	37,87	25,26	1,62	0,298	18,4	9,93
tol	1	28,90	12,00	1,88	0,798	42,4	26,60
ben	6	200,6	31,60	2,25	1,329	59,1	44,30

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual $I_y = 100$.

Zn_MOF_TA

Tabela 29 do anexo V: Dados de qRMN de ^{13}C para a quantificação de o, m, p-xilenos, etilbenzeno, benzeno (ben) e tolueno (tol) adsorvidos em Zn_MOF_TA (sistema F).

BTEX	Nº de núcleos (N)	Integração antes da adsorção (I _{x1})	Integração após adsorção (I _{x2})	Quantidade inicial (mmol)	Quantidade adsorvida (mmol/30mg)	% de adsorção	Quantidade adsorvida (mmol/g)
1,4-dio	4	100,00	100,00	1,17	0,000	0,00	0,00
EB	1	27,9	27,9	1,64	0,000	0,00	0,00
oX	2	36,27	27,20	1,66	0,212	12,8	7,07
mX	2	35,63	26,72	1,62	0,208	12,8	6,93
pX	2	37,87	28,40	1,62	0,222	13,7	7,40
Tol	1	28,90	15,20	1,88	0,641	34,1	21,37
Bem	6	200,6	56,70	2,25	1,122	49,9	37,40

1,4 – dioxano foi usado como referência para o qual I_y = 100.